

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO POLI (CLORETO DE VINILA) NACIONAL

LUZ CONSUELO GONZALEZ ALONSO PANZARINI

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientadora:
Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes

São Paulo
1996

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO
POLI(CLORETO DE VINILA) NACIONAL**

Luz Consuelo Gonzalez Alonso Panzarini

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear Básica.

Orientadora:

Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes

São Paulo

1996



À meus pais pelo apoio e dedicação, à meu
marido Marcelo pela compreensão e incentivo
nos momentos mais difíceis deste trabalho e à
meu filho Vinícius, razão de tudo o que faço,
dedico,

AGRADECIMENTOS

À Dra. Selma, pela orientação deste trabalho e pelo apoio científico e pessoal.

À Solvay do Brasil S/A, pela doação das amostras e injeção dos corpos de prova para ensaios mecânicos.

Aos engenheiros Carlos e Elizabeth, pela irradiação das amostras.

À EMBRARAD S/A., pela irradiação de amostras com altas taxas de dose.

À PIRELLI CABOS S/A, por permitir a realização dos ensaios mecânicos em seus laboratórios.

Ao Prof. Yoshio Kawano do IQ-USP, pela possibilidade de utilização do DSC.

Ao mestre Valdir Canavel, pela realização dos ensaios de DSC e pelo apoio durante o transcorrer deste trabalho.

À mestre Aurea de Souza, pela amizade, apoio e incentivo que ultrapassaram a esfera científica.

Ao IPEN pela oportunidade de realizar este trabalho.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudo.

LISTA DE ABREVIações

CP	Corpo de prova
DOP	Ftalato de dioctila
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
ETO	Óxido de etileno
GPC	Cromatografia de permeação por gel
HPLC	Cromatografia líquida de alta permeação
IV	Infravermelho
LET	Transferência linear de energia
\overline{M}	Massa molar média
\overline{M}_n	Massa molar média numérica
\overline{M}_w	Massa molar média ponderal
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVC-C	Poli(cloreto de vinila) composto - PVC BENVIC
PVC-P	Poli(cloreto de vinila) puro - resina SOLVIC 271 GA
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
RR	Rendimento relativo
RRN	Rendimento relativo normalizado
TD	Taxa de dose
T_g	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
T_r	Tensão de ruptura

SUMÁRIO

Página

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - NOÇÕES GERAIS	4
2.1 - POLI(CLORETO DE VINILA).....	4
2.2 - A QUÍMICA DAS RADIAÇÕES.....	10
2.2.1 - Desenvolvimento da química das radiações.....	11
2.2.2 - Fontes de radiação.....	12
2.2.3 - Tipos de radiação e interações com a matéria.....	13
2.3 - RADIÓLISE DE POLÍMEROS.....	24
2.3.1 - Espécies radiolíticas.....	25
2.3.2 - Cisão.....	28
2.3.3 - Reticulação.....	29
2.3.4 - Oxidação radiolítica.....	31
2.4 - ESTERILIZAÇÃO.....	33
3 - MÉTODOS E EXPERIMENTOS	35
3.1 - MÉTODOS.....	35
3.1.1 - Cromatografia de permeação por gel.....	35
3.1.2 - Ensaios de tração.....	37
3.1.3 - Calorimetria exploratória diferencial.....	41

3.1.4 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.....	43
3.1.5 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	47
3.2 - EXPERIMENTOS.....	49
3.2.1 - PVC.....	49
3.2.2 - Ensaio.....	49
3.2.2.1 - Cromatografia de permeação por gel.....	50
3.2.2.2 - Tensão de ruptura.....	50
3.2.2.3 - Calorimetria exploratória diferencial.....	51
3.2.2.4 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica...	52
3.2.2.5 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	52
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 - EFEITO DA MASSA MOLAR.....	55
4.2 - OXIDAÇÃO RADIOLÍTICA.....	69
4.2.1 - Formação de radicais.....	69
4.2.2 - Decaimento de radicais.....	79
4.2.3 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	85
5 - CONCLUSÕES.....	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO POLI(CLORETO DE VINILA) NACIONAL

Luz Consuelo Gonzalez Alonso Panzarini

RESUMO

O PVC é um dos polímeros mais utilizados na fabricação de artefatos e suprimentos médicos, tais como bolsas de sangue, conjuntos para diálise, etc. Estes artefatos necessitam ser esterilizados antes de sua utilização e a esterilização com radiação ionizante vem sendo utilizada como uma alternativa para o processo convencional que utiliza o óxido de etileno (ETO), devido à sua natureza carcinogênica e à dificuldade do controle dos parâmetros operacionais. Entretanto, a irradiação de polímeros pode promover alterações nas propriedades do material, devido às modificações estruturais, decorrentes de reações de cisão da cadeia principal e/ou reticulação das cadeias poliméricas. Para avaliar as alterações provenientes da irradiação do PVC foram realizados ensaios com amostras de PVC puro e PVC composto, irradiadas com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co , variando-se a dose de 0-215kGy e a taxa de dose de 0,5-50 kGy/h. As irradiações foram realizadas na presença de ar e no vácuo, à temperatura ambiente. O efeito da irradiação foi investigado por espectroscopia na região do infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica, massa molar numérica média (\overline{M}_n), temperatura de transição vítrea (T_g) e tensão de ruptura (T_r). Os ensaios realizados mostraram que o PVC sofre oxidação radiolítica quando irradiado na presença de ar, levando a estruturas peroxidadas e à formação de grupos característicos de cetonas e álcoois. Estas estruturas formam-se à partir de espécies paramagnéticas do tipo peróxil e alcóxil presentes tanto nas amostras de PVC-P como nas amostras de PVC-C, apesar do efeito ser muito mais pronunciado nas amostras de PVC-P. A diminuição na \overline{M}_n e da T_g do PVC-P indicam que as reações de cisão da cadeia principal são predominantes, enquanto que o PVC-C sofre preferencialmente reticulação das cadeias poliméricas, apesar de não se ter observado nenhuma alteração na T_g ou na T_r até doses de 100kGy. Esses fatos mostram que os estabilizantes e antioxidantes usados no PVC comercial, que é utilizado na fabricação de artefatos e

suprimentos médicos, estão protegendo radioliticamente o polímero, o suficiente para que em doses de esterilização (~25kGy) não apresente nenhuma alteração significativa de suas propriedades mecânicas. Embora não se tenha realizado nenhum ensaio para avaliar as propriedades ópticas do PVC, observou-se que o PVC-P sofre um amarelecimento bastante acentuado com o aumento da dose, que já pode ser notado em doses abaixo de 50kGy, enquanto que o PVC-C não apresentou nenhuma alteração visível de coloração nas doses de esterilização.

EFFECTS OF IONIZING RADIATION ON NATIONAL POLI(VINYL CHLORIDE)

Luz Consuelo Gonzalez Alonso Panzarini

ABSTRACT

PVC is one of the most used polymers as medical supplies that needs some sterilization before its use. The radiosterilization has been used as an alternative process for the conventional process with ETO, due to its carcinogenic and mutagenic nature besides the difficult to control the operational parameters. Wherever the polymers irradiation can promotes changes in the material properties due to the structural modifications that occurs by the main chain scission and/or crosslinking. Some experiments were done to determine the changes that takes place in the irradiated PVC using pure PVC (PVC-P) and compounded PVC (PVC-C) samples, that were irradiated with gamma rays from a ^{60}Co source with doses between 0-215kGy and dose rate of 0,5-50 kGy/h. The irradiations took place in the presence of air and in the vacuum at room temperature. The irradiation effects were investigated by infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance, numerical average molecular weight (\overline{M}_n), glass transition temperature (T_g) and tensile strength (T_s). The experiments showed the PVC suffers radiolytic oxidation when irradiated in air forming peroxydic, ketonic and alcohol structures. These structures take place from the formation of paramagnetic species like peroxy and alcoxy radicals present in both PVC although the intensity of the effects had been most pronounced in the PVC-P. The decreasing of the \overline{M}_n and T_g of PVC-P showed that the main chain scission reactions are predominant however in the PVC-C the crosslinking reactions are predominantly although no changes were observed in the T_g or T_s in doses up to 100kGy. These facts showed that the antioxidants and stabilizers used in the PVC-C are protecting the polymer against radiosterilization ($\sim 25\text{kGy}$) sufficiently. It was observed that the PVC-P became yellow when the dose increased which could be seem at doses below 50kGy. Moreover no experiments had been done to determine the optical properties of PVC. The PVC-C didn't show any yellowness at the radiosterilization doses.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O poli (cloreto de vinila) (PVC) é o polímero mais utilizado em produtos médicos, encontrando várias aplicações tanto como material plastificado quanto como material não plastificado⁽³²⁾.

Os artefatos médicos podem ser esterilizados por calor (autoclave), que é o método mais utilizado em hospitais, apesar de não ser o mais adequado, podendo causar distorções e modificações nas propriedades mecânicas do material⁽¹⁾; óxido de etileno (ETO), que mesmo sendo muito efetivo, provoca riscos aos trabalhadores e pacientes devido à natureza carcinogênica do gás, que pode permanecer retido nos materiais esterilizados em forma de traços⁽¹⁵⁾; e por radiação, a qual é muito efetiva e apresenta alto poder de penetração. A esterilização por radiação ionizante é um processo estabelecido mundialmente desde a década de 60. Permite maior controle dos parâmetros experimentais e segurança operacional, sem deixar traços de radioatividade no material⁽³²⁾. Entretanto a irradiação de polímeros promove reações de reticulação e cisão da cadeia principal, alterando as propriedades do material.

A exposição do PVC à radiação ionizante promove a formação de radicais livres, que em contato com o oxigênio atmosférico reagem para formar estruturas oxidadas, responsáveis por alterações físicas e mecânicas do polímero⁽³²⁾. O principal produto volátil do PVC irradiado é o cloreto de hidrogênio, que favorece a formação de insaturações conjugadas⁽¹⁸⁾. A presença de grupos cromóforos, devidos à irradiação do PVC, provoca alterações na coloração do material, que pode variar de amarelo em doses mais baixas até marrom escuro em doses acima de 150kGy. Esta alteração na cor do polímero irradiado é extremamente indesejável nos produtos médicos⁽³⁹⁾.

O processo de fabricação do PVC envolve a polimerização por adição dos radicais, formados pela cisão de peróxidos, às moléculas do monômero. Estabilizantes, aditivos e plastificantes, são adicionados ao polímero durante o processo de fabricação de artefatos flexíveis^(2,3), os quais também contribuem para melhorar a resistência do material à radiação⁽³⁹⁾.

Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento radiolítico do PVC nacional, quando esterilizado com radiação gama, visando a intensificação do uso da radioesterilização para suprimentos médicos, para divulgar o método que ainda é pouco difundido no Brasil. Para este estudo foram realizados ensaios de cromatografia de permeação por gel (GPC), que permitem verificar as variações da massa molar média (\bar{M}) do polímero; ensaios de tensão de ruptura (T_r), que mostram as alterações macroscópicas do material; ensaios de calorimetria exploratória diferencial (differential scanning calorimetry - DSC) que indicam as mudanças na mobilidade da cadeia polimérica por meio da temperatura de transição vítrea (T_g); ensaios de ressonância paramagnética

3

eletrônica (RPE), que permitem verificar a formação e o decaimento de radicais; ensaios de espectroscopia na região do infravermelho (IV), para verificar as alterações dos grupos funcionais.

Nos Capítulos seguintes serão abordadas algumas noções gerais sobre a química das radiações, a radiólise de polímeros, os processos de esterilização, os princípios básicos das técnicas utilizadas e a parte experimental, a discussão dos resultados obtidos e por último as conclusões do trabalho.

CAPÍTULO 2

NOÇÕES GERAIS

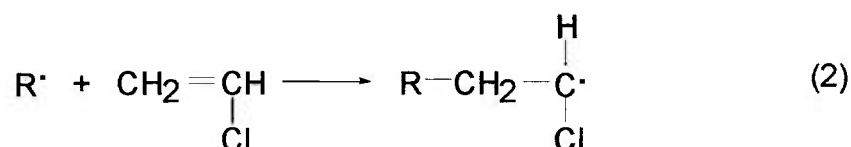
2.1 - POLI(CLORETO DE VINILA)

O PVC é um polímero termoplástico amorfo. É obtido a partir do cloreto de vinila, na presença de um iniciador químico^(24,36). O cloreto de vinila é um gás com ponto de ebulição igual a -14°C , produzido pela desidrocloração do dicloroetileno. Quase todo o cloreto de vinila produzido é utilizado em polimerização, tomando-se muito cuidado devido à natureza carcinogênica do monômero⁽³⁾.

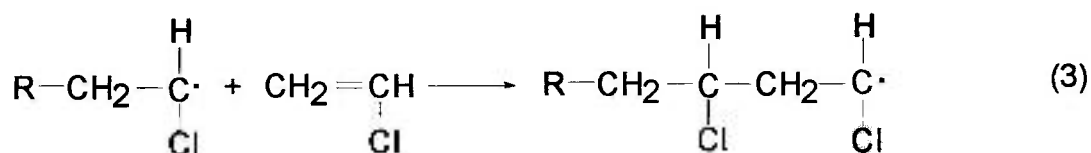
Os monômeros insolúveis em água como o cloreto de vinila podem ser polimerizados como gotas suspensas (10-1000nm de diâmetro) em um processo chamado polimerização por suspensão. Este processo é caracterizado por apresentar bom controle térmico e facilidade de remoção das partículas poliméricas⁽²⁾. Mais de 80% do PVC é produzido por este processo. Apenas pequenas quantidades são produzidas por emulsão, solução e massa⁽³⁾.

Como o PVC é insolúvel no seu monômero ele é precipitado assim que as gotas são formadas. Isto permite a rápida remoção, sob pressão reduzida, do resíduo do monômero carcinogênico das gotas sólidas⁽²⁾.

Entre os iniciadores mais utilizados estão os peróxidos⁽¹⁵⁾, que por decomposição térmica ou fotoquímica forma um radical livre. O passo iniciador da reação ocorre por ataque do radical formado à ligação vinílica do monômero, gerando assim um radical monomérico (equações 1 e 2)⁽⁵⁾.



A adição do radical monomérico formado na equação 2 à outra molécula do monômero (equação 3) é responsável pelo passo propagador da reação em cadeia, sendo que o consumo do monômero ocorre apenas nas equações 2 e 3.



A etapa de terminação ocorre por recombinação dos radicais formados por combinação, gerando uma molécula neutra (equação 4), ou por desproporcionamento (equação 5). Este processo envolve a transferência de um átomo de hidrogênio da extremidade de uma cadeia para a extremidade da cadeia do outro radical, resultando em uma molécula neutra saturada e outra molécula neutra insaturada.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens dos diferentes processos de polimerização⁽²⁾

TIPO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
<p>HOMOGENEIOS</p>	<p>POLIMERIZAÇÃO EM MASSA POR BATELADA</p> <p>Equipamento simples</p>	<p>Pode requerer solução e subsequente precipitação para purificação e/ou fabricação. Pode requerer redução no tamanho das partículas aproveitáveis. É importante o controle do aquecimento. Larga distribuição de massa molar</p>
	<p>POLIMERIZAÇÃO EM MASSA CONTÍNUA</p> <p>Fácil controle do aquecimento</p>	<p>Requer reagente recicante. Pode requerer solução e subsequente precipitação para purificação e/ou fabricação. Requer equipamentos mais complexos. Pode requerer redução no tamanho das partículas aproveitáveis.</p>
	<p>SOLUÇÃO</p> <p>Fácil agitação. Fácil controle do aquecimento. Permite a formação de cadeias longas.</p>	<p>Requer alguma agitação. Requer a recuperação do polímero. Requer a remoção do solvente e recicantes.</p>
<p>HETEROGENEIOS</p>	<p>EMULSÃO</p> <p>Fácil controle do aquecimento. Fácil agitação. O látex pode ser diretamente aproveitado. É possível a razão de alta polimerização, o controle da massa molar e partículas de tamanho pequeno. É viável na produção de produtos leves e sólidos.</p>	<p>O polímero pode requerer limpeza adicional e purificação. Difícil de eliminar os emulsificantes, surfactantes e etc.. Também requer agitação rápida</p>
	<p>PRECIPITAÇÃO</p> <p>Controle da massa molar e da distribuição da massa molar pelo controle do meio de polimerização</p>	<p>Pode requerer solução e reprecipitação do produto para remover materiais indesejáveis. A precipitação pode agir para limitar a formação de produtos de ultra alta massa molar.</p>
	<p>SUSPENSÃO</p> <p>Fácil agitação. Produtos de alta pureza, comparando-se com o processo por emulsão</p>	<p>Sensível à agitação. Difícil de controlar o tamanho das partículas.</p>

Durante o processamento podem ser adicionados estabilizantes, aditivos e plastificantes, necessários na fabricação de artefatos flexíveis^(15,34).

Os estabilizantes são adicionados normalmente para melhorar a estabilidade térmica e fotoquímica do polímero. Sais metálicos de chumbo, bário, estanho ou cádmio, podem ser utilizados. Os plastificantes epóxi também auxiliam na estabilização de resinas. Os capturadores de radicais são ótimos estabilizantes⁽²⁾.

Os plastificantes são adicionados para melhorar o escoamento e por consequência a processabilidade, reduzindo a fragilidade do produto. Este efeito é conseguido pela diminuição da T_g , promovendo assim alterações nas propriedades de dureza, fragilidade, flexibilidade, etc.. Alterações semelhantes podem ser conseguidas modificando-se a estrutura molecular do polímero, como por exemplo, por meio da copolimerização, chamada de plastificação interna⁽²⁾.

A grande maioria da produção comercial de resinas vinílicas é feita na forma de composições plastificadas. O primeiro plastificante importante foi o fosfato de tricresila, o qual tem sido substituído por outros ésteres, devido à sua tendência em causar fragilidade nos compostos plastificados. Os fosfatos de butila e tributila também têm sido usados e aos poucos substituídos. O ftalato de dioctila, o fosfato de trioctila, os adipatos e vários polímeros de baixa massa molar, como os ésteres de poli(propileno glicol) são muito usados como plastificantes. A escolha do plastificante deve observar requisitos básicos como a compatibilidade e a permanência. O plastificante deve ser miscível com o polímero. Isto implica em que haja similaridade entre as forças intermoleculares ativas nos dois componentes, e explica porque é difícil conseguir compatibilidade

com um polímero não polar como o polietileno. A permanência do plastificante exige que este apresente baixa pressão de vapor e baixa razão de difusão do plastificante dentro do polímero, o que pode ser obtido escolhendo-se um plastificante de alta massa molar. A eficiência do plastificante, para produzir as alterações necessárias, é importante para se determinar a proporção de plastificante que será adicionada à resina. Mais da metade do volume dos plastificantes utilizados são ésteres ftálicos, sendo que o ftalato de dioctila (dioctil-ftalate - DOP) é o plastificante mais usado para o PVC⁽²⁾.

Os antioxidantes têm o papel de prevenir ou inibir a oxidação de polímeros. Normalmente é usada uma substância que seja oxidada rapidamente, apesar de que em muitos casos o antioxidante pode agir pela combinação com o polímero oxidado para formar um produto estável. Os antioxidantes mais comuns são fenóis, aminas aromáticas, sais e produtos de condensação de aminas e aminofenóis com aldeídos, cetonas e tiocompostos⁽²⁾.

Os retardantes de chama também são muito utilizados. O material mais usado como retardante de chama em plásticos é o trióxido de antimônio. Para ser efetivo ele deve ser usado com uma fonte viável de cloro. Presume-se que o oxiclreto de antimônio é o agente retardante de chama ativo. Os ésteres-fosfatos também são muito usados para reduzir a flamabilidade, especialmente em resinas vinílicas.

Cerca de 55% do PVC é usado como resinas rígidas, o restante é usado na forma de composições plastificadas. O maior uso das resinas rígidas, cerca de 40% da produção, é para produzir tubos e canos, os quais são utilizados na distribuição e suprimento de água, irrigação na agricultura, processos químicos,

drenos, tubos de ventilação, sistemas de esgoto e conduites para cabos elétricos e telefônicos⁽³⁾.

A construção civil é responsável por outros 30% da produção de PVC, incluindo esquadrias de janelas, calhas, moldes e decorações de interiores (12%); pisos (5%); fios e cabos de isolamento (7%), recobrimento de paredes, tapetes, cortinas de banho, guarnições e outros (5%). O uso em automóveis, embalagens alimentícias, garrafas, discos, brinquedos e roupas também é bem significativo⁽³⁾.

O PVC também é muito usado na fabricação de suprimentos médicos, tais como bolsas de sangue, tubos cirúrgicos, conjuntos para diálise e conjuntos para infusão^(26,33,36).

2.2 - A QUÍMICA DAS RADIAÇÕES

A química das radiações estuda os efeitos químicos da radiação ionizante de alta energia provocados na matéria. Os tipos de radiação mais comuns são aquelas produzidas pelo decaimento de núcleos radioativos e incluem as radiações eletromagnéticas (raios- γ) e a emissão de partículas (α , β , elétrons, prótons, nêutrons e fragmentos de fissão). Os raios-X são produzidos na interação de um feixe de elétrons com a eletrosfera do átomo⁽²⁶⁾.

Na radiólise, as alterações químicas induzidas por radiação, são provocadas por uma mistura de espécies intermediárias reativas, que incluem íons, moléculas excitadas e radicais livres⁽²⁶⁾.

A principal característica da radiação de alta energia é que causa ionização em todos os materiais. Apenas parte da energia de radiação pode ser transferida em uma única interação e o processo não é seletivo. A energia existente é suficiente para quebrar qualquer ligação mas, na prática, certas ligações são quebradas preferencialmente. O fóton ionizante ou partícula e o elétron deslocado são capazes de produzir ionização, por isso um único fóton incidente pode afetar milhares de moléculas⁽⁷⁾.

2.2.1 - DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA DAS RADIAÇÕES

A química das radiações teve origem com a descoberta dos raios-X por Roentgen em 1895 e da radioatividade por Becquerel em 1896. Estas descobertas ocorreram a partir de observações de que tubos de descarga e sais de urânio, emitem raios penetrantes que podem passar através de materiais opacos, provocando o escurecimento de emulsões fotográficas. Em seguida, os estudos de comparação da radiação ionizante, produzida por vários minerais e sais de urânio, levaram à descoberta e isolamento do polônio e do rádio por Pierre e Marie Curie, em 1898. A descoberta desses elementos e o isolamento de quantidades apreciáveis de rádio foram importantes para iniciar o estudo da química das radiações porque tornou possível obter fontes de radiação. Nos anos seguintes, os efeitos químicos da radiação foram investigados com muito interesse. Debiere estudou a água, Kailan estudou compostos orgânicos, Lind estudou os gases, Mund a polimerização, enquanto Fricke estava interessado em soluções aquosas. Devido à observação de íons em gases submetidos à

radiação ionizante, foi proposto que os efeitos químicos resultaram das reações destes íons⁽²⁶⁾.

Durante a segunda guerra mundial, foi desenvolvido o primeiro reator nuclear, como parte do projeto Manhattan, dando início a uma nova era na química das radiações. A viabilidade de isótopos radioativos, provenientes de reatores nucleares, a construção de aceleradores de partículas e a necessidade do desenvolvimento da energia atômica, visando a utilização de refrigerantes e moderadores para os reatores nucleares e o reprocessamento de elementos combustíveis, resultaram em uma vasta investigação da química das radiações. Um dos benefícios da química das radiações tem sido o aumento na disponibilidade de isótopos radioativos artificiais como ^{60}Co , ^{90}Sr e o ^{137}Cs , que proporcionam fontes de radiação intensas e relativamente baratas⁽²⁶⁾.

2.2.2 - FONTES DE RADIAÇÃO

As fontes de radiação usadas nos estudos da química das radiações e nos processos de aplicação da radiação podem ser divididas em dois grupos, aqueles que utilizam isótopos radioativos naturais ou artificiais e os que empregam alguma forma de acelerar partículas. O primeiro grupo consiste das fontes de radiação clássicas (radônio e rádio) e alguns radioisótopos artificiais como ^{60}Co , ^{90}Sr e o ^{137}Cs . O segundo grupo inclui os geradores de raios-X, os aceleradores lineares, os aceleradores de Van de Graaff e os cíclotrons, que são usados para gerar feixes de íons positivos. Os reatores nucleares também têm sido usados como fontes de radiação, geralmente como fontes de nêutrons⁽³³⁾. As fontes de

radiação mais usadas são ^{60}Co (radiação gama) e os aceleradores (feixes de elétrons). A escolha de uma determinada fonte de radiação depende da natureza e do tipo de objeto a ser irradiado. Materiais gasosos podem ser irradiados com sucesso usando-se qualquer tipo de radiação ionizante, mas a irradiação de massas líquidas ou amostras sólidas requer uma das radiações mais penetrantes como a radiação gama ou o feixe de elétrons energéticos. As radiações menos penetrantes como α , β ou elétrons de baixa energia podem ser usadas se a irradiação se restringe à camada superficial da amostra. Em algumas circunstâncias, a taxa de perda de energia, assim que atravessa o meio, é importante e influenciará na seleção da fonte de radiação. A taxa de perda de energia é descrita pela transferência linear de energia (linear energy transfer - LET) da radiação e os valores de LET estão incluídos nos manuais das fontes⁽²⁶⁾.

2.2.3 - TIPOS DE RADIAÇÃO E INTERAÇÕES COM A MATÉRIA

A seguir serão abordados alguns conceitos sobre as radiações α e β , que possuem carga, nêutrons, que não possuem carga, e das radiações eletromagnéticas, para que se possa ter uma melhor compreensão dos processos pelos quais a radiação interage com a matéria, promovendo as alterações químicas decorrentes da absorção da radiação pelo material.

Partículas α

As partículas α são núcleos de hélio, ${}^4_2\text{He}^{2+}$, emitidas por núcleos radioativos com energias discretas, que são características do decaimento de

radioisótopos. O ^{210}Po , por exemplo, emite partículas α com energia de 5,304MeV.

As partículas α perdem energia rapidamente ao atravessar materiais líquidos ou sólidos e têm um alcance muito limitado em sistemas condensados. Nos gases, a penetração é maior, porém à pressão atmosférica esta penetração ainda é limitada a alguns centímetros. O alcance da partícula é dependente da densidade do meio e da pressão do gás.

A perda de energia ocorre principalmente por meio de colisões com elétrons que se encontram no caminho das partículas α , as quais têm uma massa muito maior que a do elétron. Estas colisões provocam a perda de uma pequena fração de sua energia, fazendo com que as partículas sejam gradativamente freadas, sem que haja alteração de suas trajetórias.

As alterações químicas nas amostras expostas à radiação ionizante são o resultado da transferência de energia da radiação para a amostra. Os efeitos químicos dependem da LET e da radiação. A LET pode ser obtida dividindo-se a energia inicial de uma partícula por seu alcance médio⁽³³⁾.

Partículas β

As partículas β são elétrons rápidos, emitidos por núcleos radioativos. Ao contrário das partículas α , as partículas β de um mesmo elemento radioativo não são todas emitidas com a mesma energia, mas com energias diferentes que variam de zero até um valor máximo (E_β) que é característico do elemento. A

energia máxima das partículas β , E_{β} , determina o maior alcance que a partícula β terá no material.

Ao passar através da matéria, as partículas β perdem energia, devido a colisões inelásticas com elétrons, de modo semelhante ao das partículas α . Entretanto, como as partículas β têm a mesma massa dos elétrons, perdem mais da metade da sua energia em uma única colisão e podem ser defletidos em grandes ângulos. A deflexão também pode ocorrer quando a partícula passa próximo a um núcleo atômico, devido à diferença de cargas. As partículas β não têm um alcance fixo nos materiais, mas uma distância máxima de penetração ou alcance máximo. Este alcance é determinado, geralmente, usando-se absorvedores de alumínio⁽³³⁾.

Nêutrons

Como não possuem carga, eles não produzem ionização direta na matéria, mas interagem quase que exclusivamente com o núcleo atômico. Entretanto, os produtos da interação com nêutrons muitas vezes, produzem ionização e então promovem as alterações típicas da química das radiações. As principais espécies são prótons, ou íons positivos pesados, e os efeitos químicos da irradiação com nêutrons são semelhantes àqueles produzidos por essas partículas. Porém, os nêutrons podem penetrar materiais de espessura muito maior, por isso a consequência da irradiação com nêutrons não é limitada às regiões superficiais do absorvedor.

As principais reações pelas quais os nêutrons e os núcleos interagem são captura eletrônica, espalhamento elástico e inelástico e reações nucleares. O

espalhamento elástico, onde a energia do nêutron incidente é dividida entre o recuo do nêutron e o núcleo, ocorre com nêutrons de energia entre 0,5keV e 10MeV. O espalhamento elástico é mais eficiente com núcleos que possuam número atômico baixo, tecidos biológicos e outros materiais que contenham uma porção grande de hidrogênio. Os prótons são responsáveis pela excitação e ionização produzidas⁽³³⁾.

Radiação gama

Os raios gama são radiações eletromagnéticas de origem nuclear, sem carga e sem massa, com comprimentos de onda na região entre $3 \times 10^{-11}\text{m}$ a $3 \times 10^{-13}\text{m}$. A relação entre o comprimento de onda e a energia é dada por⁽³³⁾:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda. Substituindo-se os valores das constantes na equação 6, tem-se:

$$E(eV) = \frac{1,24 \times 10^{-6}}{\lambda(m)} \quad (7)$$

Para os comprimentos de onda entre $3 \times 10^{-11}\text{m}$ e $3 \times 10^{-13}\text{m}$ tem-se energias entre 40keV e 4 MeV.

Os raios gama emitidos por isótopos radioativos são monoenergéticos ou têm um pequeno número de energias discretas. O ^{60}Co , por exemplo, fornece

fótons de energia igual a 1,332 e 1,173MeV. O ^{60}Co e o ^{137}Cs são dois radioisótopos artificiais, utilizados atualmente como fontes de raios gama.

O ^{60}Co é produzido pela irradiação do ^{59}Co em reatores nucleares, enquanto que o ^{137}Cs é separado do combustível nuclear consumido no reator. Ambos são relativamente baratos. O ^{60}Co fornece radiação gama de alta energia, que é mais penetrante, enquanto que o ^{137}Cs tem a vantagem de ter uma meia-vida maior, e conseqüentemente uma menor frequência de reposição na fonte.

Ao contrário das partículas α e β , que perdem energia por meio de pequenas transferências de energia, os fótons γ tendem a perder a maior parte de sua energia por meio de interações únicas. O resultado é que enquanto as partículas α e os elétrons são freados por absorvedores finos, uma fração dos fótons gama, na mesma situação, são completamente absorvidos, mas os restantes são transmitidos com sua energia inicial total. O número de fótons transmitidos (N) através de uma lâmina de material absorvedor é dado por:

$$N = N_i \cdot e^{-\mu \cdot l} \quad (8)$$

onde N_i é o número de fótons incidentes, l é a espessura do absorvedor e μ é o coeficiente de atenuação do material para raios gama de energia apropriada⁽³³⁾.

Como os raios gama não têm um alcance definido na matéria, usa-se o termo valor de espessura média para relatar o número de fótons transmitidos sem perda de energia para a espessura do material absorvedor. O valor de espessura média é a espessura do absorvedor que é necessária para reduzir a intensidade

da radiação gama pela metade, e pode ser calculada pela equação 8, se μ for conhecido, sendo que o valor da espessura média é igual a $0,6931/\mu$ ⁽³³⁾.

O efeito do material absorvedor é o de reduzir o número de fótons transmitidos e a intensidade da radiação. A intensidade da radiação é o produto do número de fótons pela energia média⁽²⁶⁾.

A redução na intensidade da radiação (dI_{int}), ao passar por uma espessura pequena (dE_{sp}) do material, é dada por⁽²⁶⁾:

$$dI_{int} = -I_i \cdot \mu \cdot dE_{sp} \quad (9)$$

onde I_i é a intensidade da radiação incidente e μ é o coeficiente de atenuação linear total do material, em m^{-1} ou cm^{-1} . O coeficiente de atenuação linear total é a fração do feixe incidente desviado por unidade de espessura do absorvedor, que é constante para um dado material e uma radiação de determinada energia, mas que varia de material para material e para fótons de energias diferentes. A equação 9 pode ser aplicada sómente quando dI_{int} e dE_{sp} são muito pequenos, mas a integração desta equação fornece uma expressão que não se restringe a estes fatos⁽²⁶⁾.

$$I = I_i \cdot e^{-\mu E} \quad (10)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida através da espessura E do absorvedor.

Dividindo o coeficiente de atenuação linear pela densidade (ρ) do material absorvedor, obtém-se o coeficiente de atenuação de massa (μ/ρ), que independe da densidade e do estado físico do material⁽²⁶⁾.

$$\frac{\mu(\text{m}^{-1})}{\rho(\text{Kg.m}^{-3})} = \frac{\mu}{\rho}(\text{m}^2.\text{Kg}^{-1}) \quad (11)$$

Também se usa o coeficiente de atenuação atômico (${}_a\mu$) e o coeficiente de atenuação eletrônico (${}_e\mu$), que são os coeficientes de atenuação por átomo e por elétron, respectivamente. Os coeficientes de atenuação atômico e eletrônico são descritos como coeficientes de atenuação linear e de massa⁽²⁶⁾.

$${}_a\mu = \frac{\mu(\text{cm}^{-1})}{\text{atomos.cm}^{-3}} = \frac{\mu A}{\rho N_A}(\text{barn.atom}^{-1}) \quad (12)$$

$${}_e\mu = \frac{\mu(\text{cm}^{-1})}{\text{eletrons.cm}^{-3}} = \frac{\mu A}{\rho N_A Z}(\text{barn.eletron}^{-1}) \quad (13)$$

onde ρ é a densidade (g.cm^{-3}), A é a massa atômica, Z é o número atômico do material absorvedor e N_A é o número de Avogadro. Os coeficientes atômico e eletrônico têm unidades de área e referem-se à secção transversal⁽²⁶⁾.

O coeficiente de atenuação total é o produto dos coeficientes parciais que representam vários processos de atenuação, ou seja, o efeito fotoelétrico, o efeito Compton, a produção de pares, o espalhamento coerente e as reações fotonucleares⁽³³⁾. Os três primeiros processos são os mais importantes, sendo que

a importância relativa de cada processo depende da energia do fóton e do número atômico do absorvedor.

Efeito fotoelétrico

Fótons de baixa energia interagem principalmente por meio do efeito fotoelétrico. Neste tipo de interação a energia total do fóton (E_0) é transferida a um único elétron, o qual é ejetado do átomo com uma energia (E_e) igual à diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do elétron no átomo (E_s)⁽³³⁾.

$$E_e = E_0 + E_s \quad (14)$$

Para fótons de baixa energia os elétrons são ejetados perpendicularmente em direção ao fóton incidente, mas quando a energia do fóton aumenta a distribuição varia enormemente. A energia e o momento são conservados pelo recuo do átomo.

Quando o fóton incidente tem energia suficiente, o elétron ejetado do átomo é geralmente da camada K (número quântico principal igual a 1). As interações com elétrons K correspondem a cerca de 80% dos processos fotoelétricos, gerados por fótons com energia maior que a energia de ligação da camada K. As interações restantes ocorrem com elétrons da camada L (número quântico principal igual a 2). A vacância criada pela perda de um elétron de um orbital interno, será ocupada por outro elétron de um orbital menos energético, com a emissão de raios-X característicos (radiação fluorescente), ou de elétrons Auger. Para materiais de baixo número atômico, a energia de ligação dos

elétrons internos é relativamente pequena (da ordem de 500eV para a água) e os raios-X e os elétrons secundários terão baixas energias e serão absorvidos na vizinhança da interação original⁽³³⁾.

Por outro lado, materiais de alto número atômico podem fornecer radiação secundária, moderadamente energética. Os raios-X secundários, para o tungstênio, têm energias acima de 70keV, podendo percorrer uma certa distância, a partir da interação original, antes de serem completamente absorvidos⁽³³⁾.

As interações fotoelétricas são mais prováveis para materiais de número atômico alto e para fótons de baixa energia. O coeficiente de atenuação eletrônica varia de elemento para elemento, aproximadamente Z^3 , e para um determinado elemento diminui rapidamente com o aumento da energia do fóton⁽³³⁾.

Efeito Compton

O espalhamento Compton ocorre quando um fóton interage com um elétron, que pode estar fracamente ligado ou livre, de tal modo que o elétron é acelerado e um novo fóton é criado com energia menor. A energia e o momento do fóton incidente são divididos entre o fóton criado e o elétron recuado. O termo espalhamento incoerente pode ser aplicado ao efeito Compton⁽³³⁾.

Das equações de conservação de energia e do momento é possível calcular três das quatro variáveis, que são θ , ϕ , E_γ e E_e (Figura 1)⁽³³⁾.

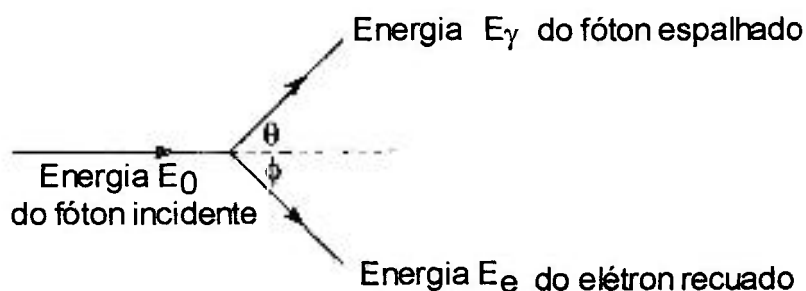


Figura 1 - Espalhamento Compton

Por exemplo, a energia do fóton criado, refere-se ao ângulo θ , sendo⁽³³⁾:

$$E_\gamma = \frac{E_0}{1 + (E_0 / m_e c^2)(1 - \cos\theta)} \quad (15)$$

onde, E_0 e E_γ são as energias do fóton incidente e do fóton criado, respectivamente, e $m_e c^2$ é a massa do elétron. A equação 10 mostra que quando o ângulo θ é pequeno, o fóton é criado com uma pequena redução na energia e que um desvio grande de θ implica em fótons de baixa energia.

A energia do elétron espalhado é igual à diferença entre as energias dos fótons incidentes e criados⁽³³⁾.

$$E_e = E_0 - E_\gamma \quad (16)$$

O coeficiente de atenuação de absorção Compton, σ_c , fornece a fração dos fótons de energia E_0 que interagem pelo processo Compton, em elétrons/cm².

Uma parte considerável da energia destes fótons é conservada pelos fótons criados. A fração de energia do fóton incidente, que os fótons criados mantêm, é dada pelo coeficiente de espalhamento Compton, $e\sigma_s$, em elétrons/cm². A fração da energia do fóton incidente que é transferida para o elétron recuado (elétrons/cm²) é dada pelo coeficiente de absorção Compton $e\sigma_a$, sendo⁽³³⁾:

$$e\sigma_a = e\sigma - e\sigma_s \quad (17)$$

As interações Compton predominam para fótons de energias entre 1 e 5MeV, em materiais de número atômico alto, e podem ter um alcance de energia ampliado para materiais de número atômico baixo. Por exemplo, na água, o espalhamento Compton que predomina varia de 30keV a 20MeV⁽³³⁾

No presente trabalho, predomina o efeito Compton pelas características da radiação e do PVC.

Produção de pares

A produção de pares envolve a absorção completa de um fóton na vizinhança de um núcleo atômico, ou com menor frequência, de um elétron com a formação de duas partículas, um elétron e um pósitron. A energia do fóton menos a energia das duas partículas é dividida entre a energia cinética do elétron e do pósitron, isto é⁽³³⁾:

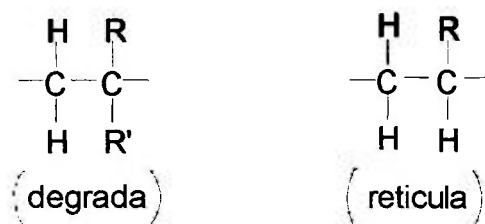
$$E_0 = E_e + E_p + 2mec^2 \quad (18)$$

A recombinação entre o elétron e o pósitron consiste na emissão de raios gama de 0,51MeV, em direções opostas e é chamada de radiação de aniquilação.

2.3 - RADIÓLISE DE POLÍMEROS

Os efeitos da radiação em polímeros incluem a formação de produtos gasosos, a redução de insaturações existentes e a produção de novas insaturações. Mas as duas reações que causam as maiores alterações nas propriedades de um polímero são a cisão das ligações na cadeia principal e a formação de ligações químicas entre moléculas poliméricas diferentes (reticulação)^(7,32).

Os polímeros têm sido classificados em dois grupos, de acordo com seu comportamento quando expostos à radiação, aqueles que predominantemente reticulam e aqueles que cindem. Para polímeros do tipo vinílico, geralmente predomina a cisão, quando há um átomo de carbono tetra-substituído, por exemplo⁽²⁶⁾:



Neste caso entende-se por degradação a cisão da cadeia principal.

Sendo assim, o poli(metacrilato de metila) e o poli(isobutileno) sofrem cisão, enquanto que o polietileno reticula⁽²⁶⁾.

Tem sido sugerido que o fator fundamental para a determinação do tipo de reação que irá ocorrer é a energia livre de propagação. Quando ela é baixa, os fatores eletrônicos e estéricos favorecem a cisão. Normalmente a cisão e a reticulação ocorrem simultâneamente e sua razão é afetada pela temperatura, cristalinidade, estereoregularidade e ar⁽²⁸⁾.

2.3.1 - ESPÉCIES RADIOLÍTICAS

A radiação ionizante pode produzir espécies excitadas na matéria, por interação direta (equação 19) ou indireta (equações 20 e 21), por meio da neutralização dos íons formados⁽⁸⁾, onde PH representa a molécula de um polímero.

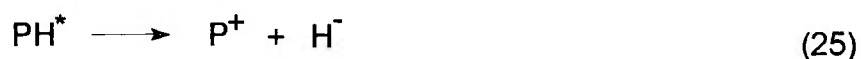


As espécies altamente excitadas (PH^{**}) perdem parte de sua energia rapidamente, por meio de colisões com outras moléculas, atingindo um estado menos excitado (PH^{*})⁽³⁶⁾.

Pode ocorrer ainda, a formação de um ânion quando a captura do elétron é feita por uma molécula neutra (equação 22)⁽²⁸⁾.



Estas moléculas excitadas podem voltar ao estado fundamental por emissão do excesso de energia, por meio da luminescência, sem que ocorra reação (equação 23), por cisão homolítica das ligações, gerando duas espécies radicalares (equação 24) ou ainda por cisão heterolítica, gerando um par iônico (equação 25)⁽³³⁾.



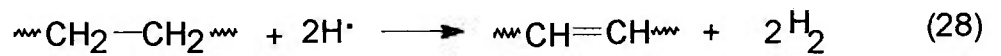
Entretanto, a interação da radiação ionizante com materiais orgânicos promove principalmente a formação de radicais, que podem ser observados por RPE⁽²⁸⁾.

Durante a irradiação de polímeros podem ocorrer as seguintes reações⁽³⁷⁾:

- 1 - Formação de hidrogênio molecular pela abstração de um átomo de hidrogênio da molécula polimérica (equação 26) ou por recombinação de dois radicais hidrogênio (equação 27).



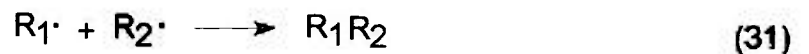
2 - Formação de duplas ligações.



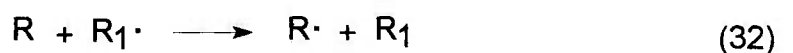
3 - Saturação da dupla ligação.



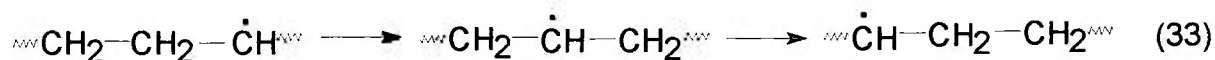
4 - Recombinação dos radicais formados, resultando em aumento da cadeia polimérica, ramificações e grupos laterais.



5 - Transferência entre cadeias.



6 - Migração do radical pela cadeia principal.



Os radicais formados pela cisão da cadeia principal tendem a reagir por meio de reações de desproporcionamento.

2.3.2 - CISÃO

Polímeros 1,1-dissubstituídos, como o poli(metilmacrilato) e seus derivados, o poli(isobutileno), o poli(α -metilestireno) e também em polímeros que contenham halogênio como o poli(cloreto de vinila), o poli(cloreto de vinilideno) e o poli(tetrafluoroetileno), sofrem principalmente a cisão da cadeia principal, como consequência da interação radiolítica.⁽²⁶⁾

A cisão promove a diminuição da massa molar do polímero, pela quebra homolítica aleatória de ligações C-C da cadeia principal, sendo que a \bar{M} é inversamente proporcional à radiação recebida^(16,21). Cada cisão aumenta o número de moléculas poliméricas de uma unidade (equação 34)^(6,16).



No PVC, os processos 2 e 3 ocorrem principalmente por liberação de cloreto de hidrogênio, pela abstração de um átomo de hidrogênio pelo radical cloro, formado durante a irradiação do polímero^(8,23).

Em polímeros contendo cadeias laterais grandes, como o poli(metacrilato de metila), ocorre uma extensiva quebra destas cadeias laterais com formação de produtos gasosos⁽²⁾.

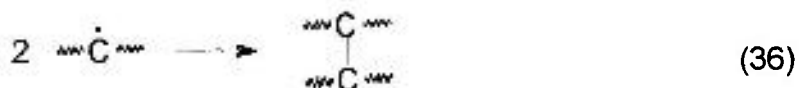
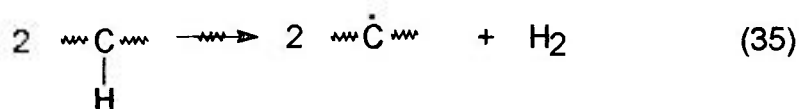
A redução da \bar{M} , causada pela cisão da cadeia principal, resulta em perda na resistência mecânica do material⁽³³⁾.

Existe uma grande diferença na sensibilidade de polímeros à radiação. Polímeros com grupos aromáticos, contidos ou não na cadeia principal, são mais resistentes à radiação ionizante que os polímeros alifáticos, devido ao fato de parte da energia incidente ficar dispersa por um tempo maior no anel aromático⁽³²⁾.

2.3.3 - RETICULAÇÃO

A reticulação de cadeias poliméricas consiste de reações bimoleculares dos radicais formados, principalmente por reações de combinação entre cadeias poliméricas adjacentes, mas isto só é possível se as cadeias poliméricas não forem estericamente impedidas⁽³³⁾. Os principais processos, pelos quais as reações de reticulação podem ocorrer, são mostrados a seguir⁽²⁶⁾:

1 - Quebra de uma ligação C-H de uma cadeia polimérica (equação 35), gerando um átomo de hidrogênio, seguida pela abstração de um segundo átomo de hidrogênio de uma cadeia polimérica próxima, para produzir hidrogênio molecular. Os dois radicais poliméricos, podem então reagir, devido à proximidade de ambos, reticulando (equação 36).

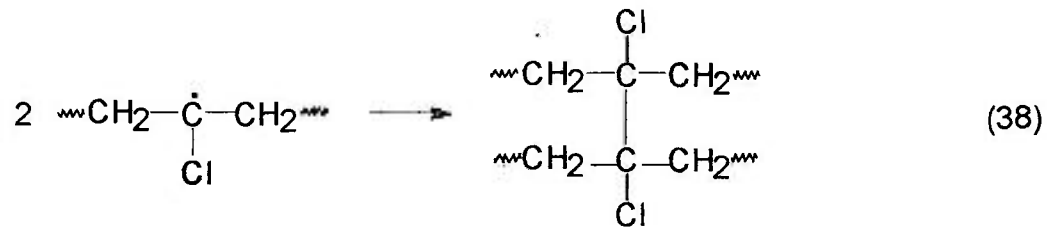
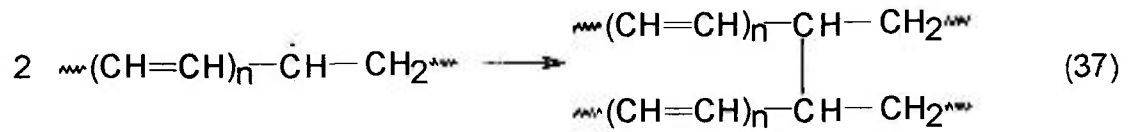


2 - Migração dos pontos radicalares, produzidos pela quebra das ligações C-H, ao longo das cadeias poliméricas até que dois deles se encontrem próximos o suficiente para formar a reticulação.

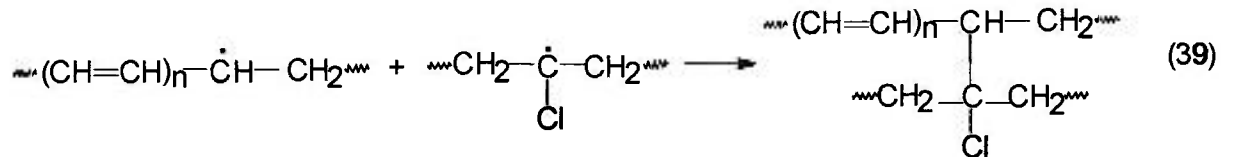
3 - Reações de grupos insaturados com átomos de hidrogênio para formar radicais poliméricos que podem então se combinar.

A reticulação das cadeias poliméricas implicam em aumento da \bar{M} e melhora nas propriedades mecânicas e térmicas do material.

No PVC as reações que levam à reticulação da cadeia polimérica envolvem apenas os macroradicaís cujo tempo de vida seja suficiente para promover estas reações⁽⁸⁾. Por isso, os radicais mais susceptíveis para participar destas reações bimoleculares de terminação são aqueles que não apresentam um átomo de cloro na posição β , ou seja, os radicais polienil, formados por abstração do átomo de cloro, no passo iniciador da desidrocloração (equação 37) e o radical cloro-alkil, formado pela abstração de um átomo de hidrogênio no passo propagador da reação de desidrocloração (equação 38). O mecanismo de desidrocloração do PVC será apresentado no Capítulo 4.



A reação entre os radicais polienil e cloro-alquil também pode resultar em reações de reticulação (equação 39).

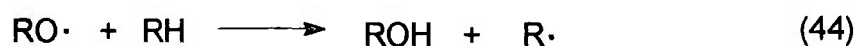
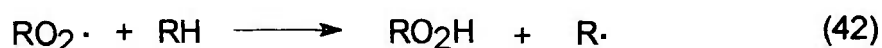


2.3.4 - OXIDAÇÃO RADIOLÍTICA

A irradiação de polímeros na presença de ar pode provocar a degradação. Em certas condições, o oxigênio tem forte participação na degradação química. As propriedades do material resultante, podem ser bem diferentes daquelas obtidas em atmosfera inerte. Para muitos polímeros, a irradiação na presença de ar favorece a cisão da cadeia principal. Por isso, materiais que normalmente reticulam em atmosfera inerte, sofrem predominantemente cisão da cadeia

principal em condições oxidantes. Assim sendo, em muitos casos, os danos decorrentes da irradiação ocorrem a doses muito menores que aquelas necessárias para causar alterações significativas na ausência de oxigênio⁽²¹⁾.

O oxigênio reage com os radicais livres, gerados pela irradiação do material, e as reações de degradação são parecidas com aquelas que ocorrem por outros meios como temperaturas elevadas, luz ultravioleta, tensão mecânica, iniciação química envolvendo radicais, etc. A seguir serão mostradas as reações gerais de oxidação, induzidas pela radiação ionizante⁽²¹⁾.



Devido à sua alta mobilidade de difusão e à sua afinidade por radicais, o oxigênio funciona como um capturador de radicais, impedindo que as reações

ocorram por meio dos processos mencionados na ausência de ar e canalizando o curso das reações para caminhos predominantemente oxidativos. Os produtos das reações químicas incluem estruturas oxidadas no polímero, como cetonas, ácidos carboxílicos e álcoois, bem como espécies peroxidadas, incluindo produtos gasosos, como CO_2 , CO e H_2O ⁽²¹⁾.

A decomposição de peróxidos, nos passos de ramificação da cadeia, favorecem a formação de radicais semelhantes àqueles gerados pela irradiação direta do material. Este fato tem duas implicações importantes⁽²¹⁾:

- 1 - Numerosos peróxidos podem ser formados por meio de passos repetitivos de propagação e cada peróxido pode decompor-se para formar dois novos radicais. Este mecanismo pode levar a um aumento bastante pronunciado no total de radicais presentes no sistema, comparado com o sistema em atmosfera inerte.
- 2 - A decomposição de peróxidos é um processo com energia de ativação moderadamente baixo, induzido térmicamente, introduzindo uma dependência tempo-temperatura no processo de degradação. Esta dependência pode levar a outros efeitos como taxa de dose (TD), efeitos térmicos e efeitos pós-irradiação.

2.4 - ESTERILIZAÇÃO

A esterilização por radiação ionizante, vem sendo muito empregada como uma alternativa para o processo de esterilização que utiliza o ETO, que é um

gás. Em muitos casos, os materiais plásticos não podem ser esterilizados por métodos que requeiram aquecimento (autoclave), pois pode haver distorções e alterações nas propriedades mecânicas dos plásticos com ponto de amolecimento baixo, apesar de ser o método mais usado em hospitais. A esterilização com ETO, por outro lado, não provoca alterações químicas ou físicas, nos plásticos, sendo o método mais usado pelos fabricantes e hospitais melhor equipados. Entretanto o ETO é um gás tóxico, carcinogênico, mutagênico, que causa poluição ambiental e provoca riscos tanto para os trabalhadores quanto para os pacientes, pois traços do gás permanecem retidos no material. Além disso a esterilização de peças com geometria complexas não apresenta a mesma eficiência. A radiação ionizante por sua vez, é um processo comercial estabelecido mundialmente desde a década de 60 e vem se tornando um método de esterilização cada vez mais viável. É muito efetiva e apresenta alto poder de penetração, o que permite a esterilização dos artefatos nas embalagens finais, além de poder-se esterilizar grandes quantidades de uma única vez. Permite maior controle dos parâmetros experimentais e segurança operacional, não deixando traços de radioatividade no material. Entretanto, alguns polímeros podem ser degradados pela radiação, causando mudança de coloração e tornando-se quebradiços, enquanto outros requerem técnicas especiais de estabilização para protegê-los da degradação, que pode continuar mesmo após a irradiação^(2,4,32).

CAPÍTULO 3

MÉTODOS E EXPERIMENTOS

3.1 - MÉTODOS

Nesta seção serão abordadas algumas noções básicas sobre os métodos de ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia eletrônica de absorção na região do infravermelho, calorimetria exploratória diferencial, cromatografia de permeação por gel e resistência à tração na ruptura, utilizados neste trabalho para investigar os efeitos da radiação ionizante no PVC nacional.

3.1.1 - CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO POR GEL

GPC é um método de separação para altos polímeros, que tem se tornado mundialmente usado para estimar a distribuição de massa molar. A separação ocorre em uma coluna cromatográfica preenchida com esferas de um gel rígido poroso. O poliestireno poroso altamente reticulado e o vidro poroso são os materiais preferidos. Os poros nestes géis são do mesmo tamanho que as dimensões das moléculas poliméricas.

dissolvido escoam pelas esferas porosas, elas podem se difundir pelas estruturas internas dos poros do gel em uma extensão que depende do seu tamanho e da distribuição tamanho-poro do gel. Moléculas grandes podem penetrar apenas numa pequena fração da porção interna do gel, ou são completamente excluídas. As moléculas poliméricas menores penetram uma fração grande do interior do gel.

As moléculas maiores, então, permanecem um tempo menor dentro do gel, sendo escoadas mais rapidamente pela coluna. As diferentes espécies moleculares são eluídas da coluna de acordo com seu tamanho molecular, sendo que as moléculas maiores são as primeiras a serem eluídas. Uma coluna específica ou conjunto de colunas (com géis de tamanhos de poros diferentes) é calibrada empiricamente para fornecer uma relação, por meio da qual um gráfico da quantidade de soluto versus o volume retido, pode ser convertido em uma curva de distribuição de tamanho molecular⁽²⁾.

O método pode ser aplicado a uma grande variedade de solventes e polímeros, dependendo do tipo de gel utilizado. As determinações de polímeros relativamente não polares podem ser efetuadas com géis de poliestireno, utilizando-se solventes como o tetrahydrofurano (THF), tolueno ou o-diclorobenzeno (a altas temperaturas). Para sistemas mais polares pode-se usar géis de vidro e solventes aquosos. Uns poucos miligramas de amostra são suficientes para o trabalho analítico e a determinação se completa em poucos minutos. A seguir é mostrado o esquema de um GPC.

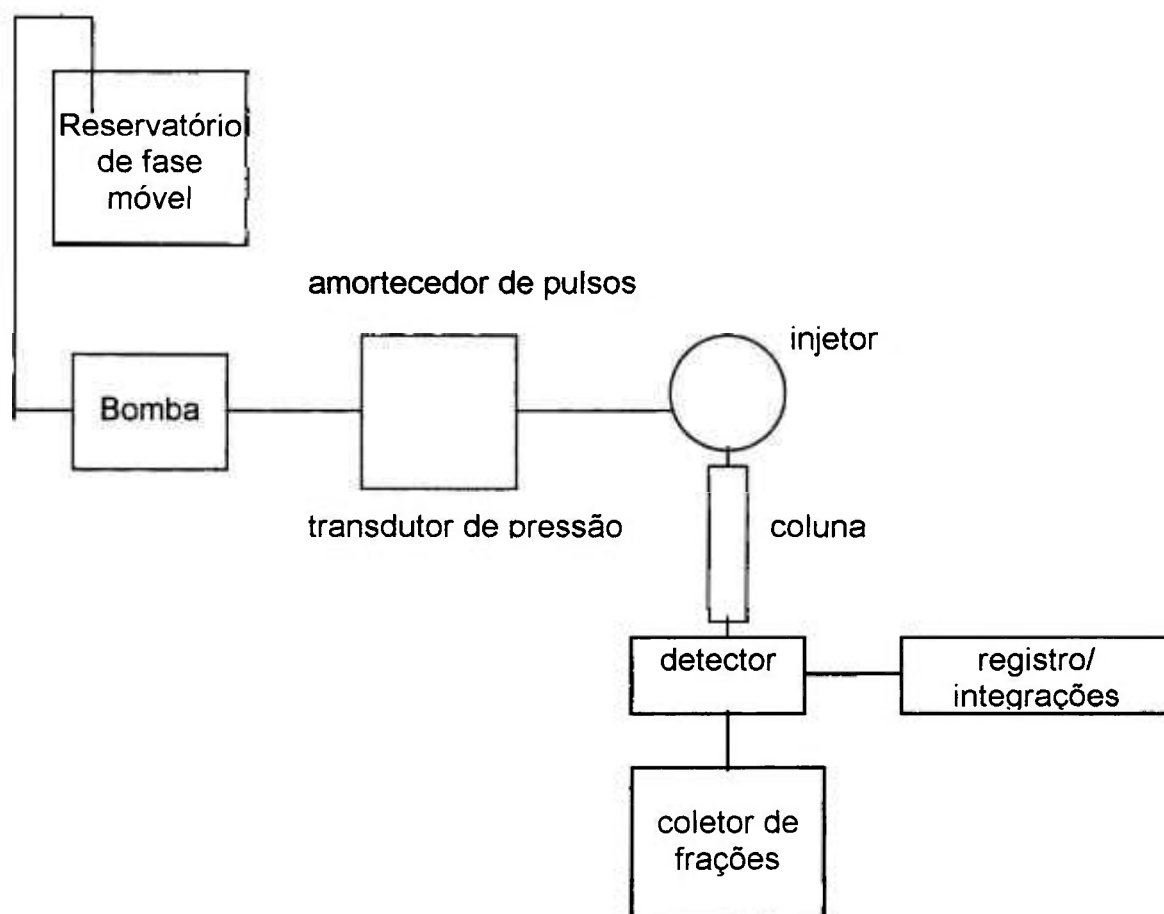


Figura 2 - Esquema de um GPC.

3.1.2 - ENSAIOS DE TRAÇÃO

O ensaio de tração fornece uma boa medida da capacidade relativa de um material para resistir estáticamente às tensões aplicadas em temperaturas moderadas⁽⁹⁾. Este ensaio, que é realizado de acordo com a norma ASTM D-638, para amostras não rígidas, pode ser realizado em um corpo de prova (CP), como o mostrado na Figura 3.



Figura 3 - Corpo de prova para ensaios de tração⁽²⁵⁾

A parte do CP a ser testada, situa-se no comprimento L . As partes de diâmetro maior, nas extremidades, são fixadas à máquina de ensaio, às quais se aplicam forças opostas P . Medidas simultâneas de P e L podem ser feitas um certo número de vezes durante o ensaio para produzir um gráfico de P em função de ΔL . Sendo que $\Delta L = L - L_0$ é a variação de comprimento, onde L_0 é o comprimento inicial sob carga zero⁽¹²⁾.

A tensão nominal (s), equação 47, é descrita como a carga aplicada por unidade de área, e pode ser calculada a partir da área (A) da secção transversal da região do corpo de prova de comprimento L ⁽¹²⁾ (Figura 4).

$$s = \frac{P}{A_0} \quad (47)$$

onde, A_0 é a área da secção transversal antes da aplicação da carga.

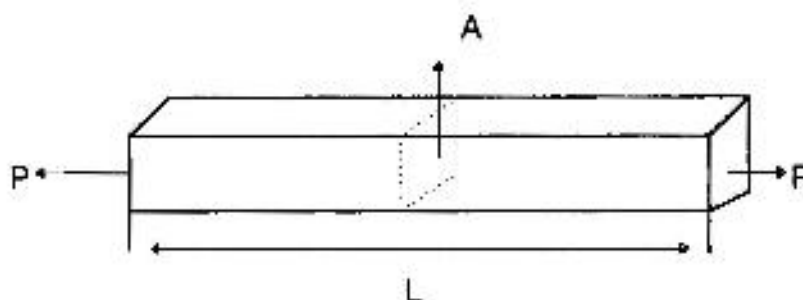


Figura 4 - Secção transversal do CP para ensaios de tração.

A deformação nominal (n), equação 48, é a deformação por unidade de comprimento, sendo:

$$n = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (48)$$

onde, L_0 é o comprimento inicial antes da aplicação da carga.

À medida que o CP estreita, durante o ensaio de tração, o significado de tensão nominal torna-se mais distorcido. Uma descrição mais significativa da carga instantânea por unidade de área, é definida como tensão real σ , equação 49.

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (49)$$

Quando um material é sujeito a forças de tração ocorrem dois tipos de deformação⁽¹²⁾:

- 1 - deformação elástica, que é proporcional à tensão aplicada e é reversível, quando a tensão é retirada. Este tipo de deformação ocorre em todos os materiais sólidos no primeiro estágio da deformação.
- 2 - deformação plástica, que é permanente e não pode ser revertida mesmo com a retirada da tensão aplicada.

Os materiais poliméricos exibem muitos tipos de comportamento "pós-elástico", dependendo de sua composição e estrutura. Uma borracha vulcanizada, por exemplo, desvia da proporcionalidade entre tensão e

deformação acima de uma deformação de 300%. A deformação nessa faixa é chamada elastomérica. Quando a tensão é removida, as deformações muito grandes envolvidas são totalmente recuperadas, porque as longas moléculas do polímero são cruzadas. Na ausência de ligações cruzadas, as cadeias vizinhas podem deslizar umas em relação às outras e produzir deformação plástica⁽¹²⁾.

A deformação de um plástico típico, depende da velocidade, do tempo de aplicação da força e da tensão⁽¹²⁾.

A deformação sobre espaçamentos atômicos múltiplos em polímeros difere fundamentalmente daquela de cristais inorgânicos, porque as unidades estruturais (como o monômero $\text{—CH}_2\text{—}$ no polietileno) não podem mudar suas ligações principais por serem membros permanentes de uma longa cadeia do polímero. Em polímeros amorfos, deve haver um certo espaço disponível no seio do polímero para acomodar a cadeia em sua nova posição e, alguns ângulos da ligação devem girar a partir das posições de baixa energia para posições de alta energia, para permitir o deslocamento de uma porção da cadeia⁽¹²⁾.

A energia para estes processos é fornecida pela tensão de cisalhamento aplicada.

Tensões de tração, suficientemente grandes, podem fazer as cadeias do polímero deslizarem e ficarem alinhadas. Em polímeros amorfos, as faixas de deslizamento se formam na direção da tensão de cisalhamento máxima. Em um estágio posterior, aparecem ranhuras perpendiculares à tensão de tração aplicada. Elas são as precursoras das trincas que levam à eventual fratura. Nos polímeros cristalinos, as lamelas primeiro deslizam em relação às outras e

depois, dependendo de sua orientação, tornam-se comprimidas ou fisicamente separadas⁽¹²⁾. O próximo passo é a quebra das lamelas em pequenos blocos, os quais se tornam então, incorporados em microfibras (fibrilas).

O equipamento utilizado, para a realização dos ensaios de tração, é um dinamômetro, composto por um travessão móvel e um fixo, aos quais são afixadas garras que irão prender os corpos de prova a serem testados. Na garra, que fica presa ao travessão móvel, é fixada uma célula de carga. O travessão pode mover-se a uma razão constante que pode variar de $0,25\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ a $1250\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Em um registrador, conectado ao equipamento, registra-se uma curva de tensão x deformação. Os parâmetros usados, como a carga da célula de carga, a velocidade do travessão e a velocidade do papel, variam de material para material.

3.1.3 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Um dos métodos utilizados para a determinação T_g é o DSC, que é uma técnica de análises térmicas que permite medir as alterações físicas ou químicas de um material em função da temperatura.

A T_g corresponde à temperatura na qual ocorre um aumento da mobilidade de segmentos na região amorfa do polímero⁽²⁾.

Estes movimentos requerem um aumento no volume livre das extremidades da cadeia polimérica. Desta forma, o aumento na concentração de extremidades na cadeia leva a um aumento do volume livre e consequente

diminuição da T_g . Este aumento de volume livre pode ocorrer como resultado de ramificações e/ou cisões da cadeia principal. Por outro lado, a presença de reticulações, diminui o volume livre e aumenta a T_g ⁽²⁾.

O equipamento utilizado é um DSC, que contém uma célula de medida (Figura 5) onde existem suportes para a amostra do material a ser medido, e para a referência, que é um cadinho vazio, circuitos de aquecimento isolados para a amostra e para a referência, e sensores de temperatura. A amostra e a referência são termicamente isoladas e aquecidas a uma taxa de aquecimento e resfriamento constantes⁽³⁴⁾. O termograma obtido contém informações sobre a razão de aquecimento e de resfriamento e também da taxa de transformação.

Esta é uma técnica bastante simples, que requer quantidades muito pequenas de amostra (5 a 10mg) e os resultados são obtidos rapidamente.

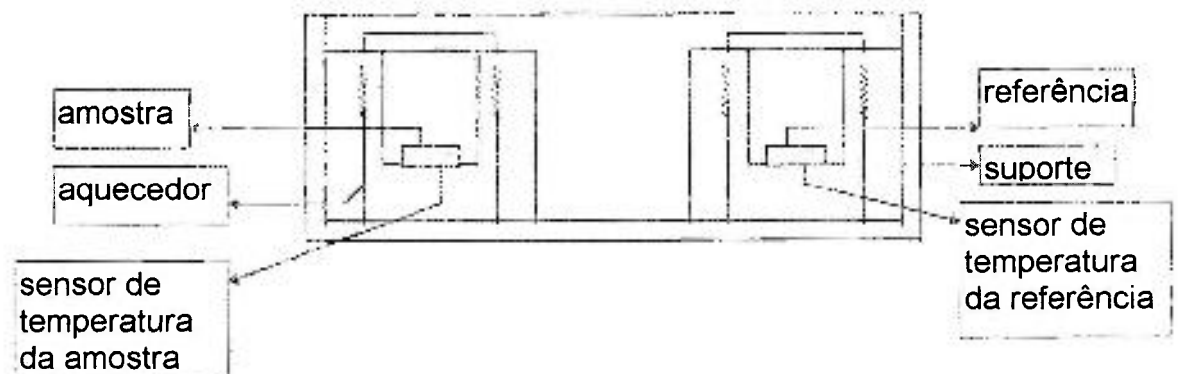


Figura 5 - Esquema da célula de medida do DSC⁽³⁴⁾.

3.1.4 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A espectroscopia RPE é um método muito sensível para detectar radicais livres, os quais possuem propriedades magnéticas devido ao momento angular intrínscio do elétron desemparelhado⁽³⁹⁾.

Quando se submete um sistema de átomos ou moléculas de spin $S = 1/2$ à ação de um campo magnético, os elétrons desemparelhados são promovidos a diferentes estados energéticos, correspondentes a $m_s = + 1/2$ e $m_s = - 1/2$. O aumento do número de níveis energéticos pela ação de um campo magnético é chamado "splitamento zeeman do elétron" e a energia no estado m_s é dada pela equação (50)⁽³⁹⁾:

$$E = E_0 + m_s g_e \mu_B H \quad (50)$$

onde, H é o campo magnético aplicado; g_e é 2,0023 para o elétron livre; μ_B é o magneton de Bohr ($9,274078 \times 10^{-17}$ ergs/Tesla) e E é a energia do elétron em um campo magnético.

A Figura 6 mostra esquematicamente os níveis energéticos para o estado $m_s=1/2$.

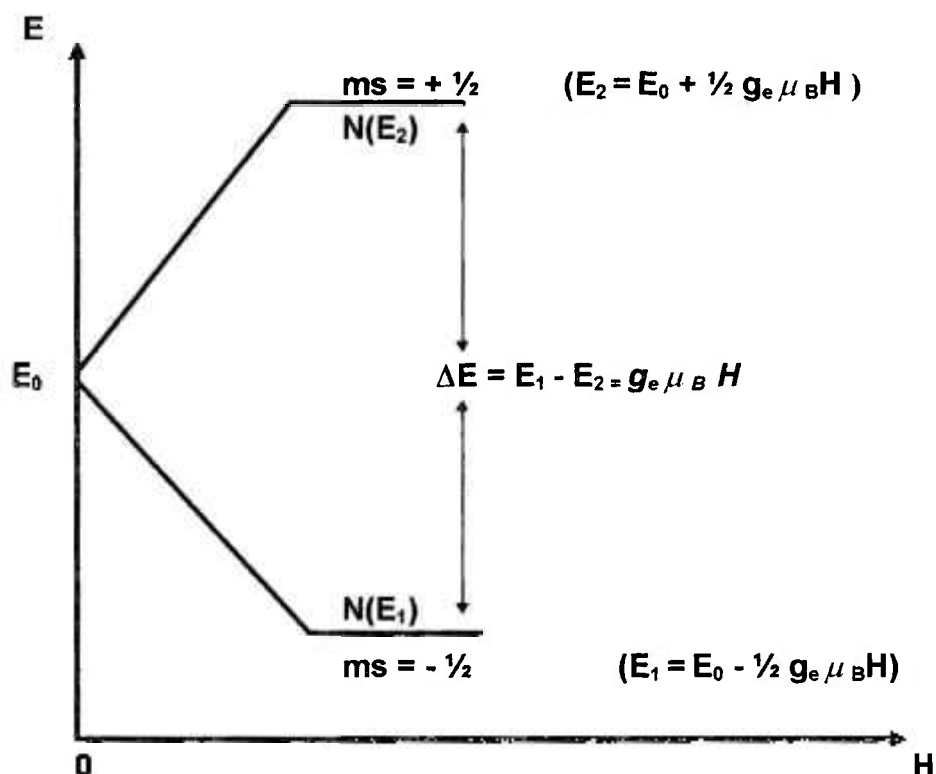


Figura 6 - Esquema dos diferentes níveis energéticos para um elétron livre ($S=1/2$), quando submetido à ação de um campo magnético.

Para que se observe algum sinal RPE é necessário que as populações (N) de elétrons desemparelhados, nos dois estados energéticos E_1 e E_2 , sejam diferentes ($N(E_1) > N(E_2)$). O deslocamento de parte dos elétrons de $N(E_1)$ para $N(E_2)$ ocorre por absorção de fótons de energia igual à diferença entre os níveis E_1 e E_2 . Apenas as ondas eletromagnéticas com frequência $h\nu = \frac{g_e \mu_B H}{h}$, possuem a energia necessária para produzir a transição entre os dois estados conforme equação 51:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = g_e \mu_B B \text{ (erg)} \quad (51)$$

sendo que h é a constante de Planck ($h = 6,6256 \times 10^{-27}$ erg.s); ν é a frequência do fóton e B é o campo magnético no interior da amostra. A coincidência entre a energia do fóton ($h\nu$) e a energia entre os dois estados energéticos (ΔE) é chamada ressonância⁽⁴⁰⁾.

O sinal RPE aumenta com o aumento da razão $N(E_2)/N(E_1)$, pois a absorção das ondas eletromagnéticas passa a ser predominante. A razão entre as duas populações em equilíbrio termodinâmico é dada pela equação de Boltzmann,

$$\frac{N(E_2)}{N(E_1)} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (52)$$

onde, k é a constante de Boltzmann ($k = 1,38044 \times 10^{-16}$ erg.grau⁻¹). A diminuição da temperatura também aumenta a intensidade do sinal RPE⁽³⁹⁾.

O equipamento utilizado é um espectrômetro RPE que pode ser dividido em cinco unidades funcionais⁽³⁹⁾:

- 1) o eletroímã, com a fonte de alimentação e mecanismos reguladores e de medidas;
- 2) o "klystron", produtor de microondas com sua fonte de alimentação e as unidades de estabilização e medida;
- 3) a ponte de guias de microondas, incluindo a cavidade ressonante e o dispositivo detector;
- 4) a eletrônica do processo e o registro do sinal;
- 5) os dispositivos para medir a diferentes temperaturas.

A Figura 7 mostra um diagrama de um espectrômetro RPE. Podem haver ainda, unidades especiais para fotólisis *in situ*, para observar a variação da pressão, para realizar experimentos de ressonância dupla, etc.

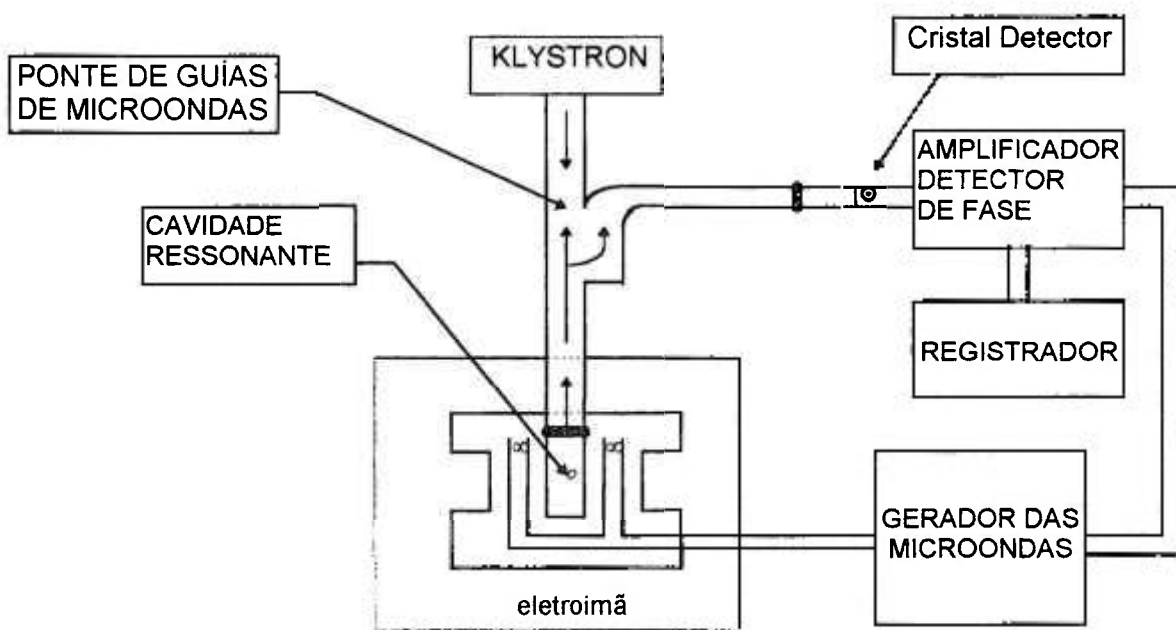


Figura 7 - Diagrama de um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica⁽⁴⁰⁾.

As amostras a serem analisadas são colocadas na cavidade ressonante e as condições ressonantes da amostra variam de material para material. A utilização de um padrão, que neste caso foi um sal de manganês, que possui uma posição conhecida no espectro, auxilia na identificação dos radicais, de acordo com sua posição em relação à posição do padrão utilizado permitindo realizar-se medidas quantitativas de radicais. Estas medidas, porém, são relativas e não absolutas.

3.1.5 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A radiação na região do IV corresponde à parte do espectro eletromagnético, situada entre as regiões do visível e das microondas⁽³¹⁾.

A radiação na região do IV de frequência menor do que aproximadamente 100cm^{-1} (comprimento de onda maior do que $100\mu\text{m}$), quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas, consiste em uma série de linhas.

A radiação na região do IV, com frequência na faixa de $10.000\text{-}100\text{cm}^{-1}$ (1 a $100\mu\text{m}$), quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de vibração molecular. O processo também é quantizado, porém o espectro vibracional aparece como uma série de bandas ao invés de linhas, pois a cada mudança de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São estas bandas de vibração-rotação que ocorrem entre 4.000 e 666cm^{-1} . A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos⁽³¹⁾.

As intensidades das bandas são expressas como Transmitância (T) ou Absorbância (A). A Transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante incidente. A Absorbância é o logaritmo na base dez, do recíproco da transmitância (equação 53)⁽³¹⁾.

$$A = \log_{10}(1/T) \quad (53)$$

A intensidade de uma banda de absorção no IV, depende do valor do momento dipolar. Por isso, o grupo funcional C=N dá origem a bandas fracas, enquanto que os grupos C=O dão origem a bandas fortes no espectro IV. A ausência de momento dipolar faz com que não haja absorção de radiação e o modo vibracional é inativo no IV, como no caso do grupo C=C, localizado simetricamente na molécula⁽³⁹⁾.

Um dos aspectos mais importante a considerar no espectro IV é que a absorção ou a ausência desta, permite estabelecer que determinados grupos funcionais estão presentes ou ausentes.

O espectrofotômetro utilizado, de duplo feixe, é constituído de 5 seções principais⁽³¹⁾:

- 1 - fonte de radiação
- 2 - área da amostra
- 3 - fotômetro, rede de difração (monocromador)
- 4 - detector (termopar)
- 5 - registrador

Este tipo de espectrofotômetro fornece dois feixes equivalentes de energia radiante. O feixe da amostra e o da referência são fornecidos alternadamente por meio de um sistema combinado de espelho rotativo e interruptor da luz. Qualquer

desequilíbrio é corrigido por um atenuador ótico, que atua sobre o sistema de referência, de modo a reestabelecer o equilíbrio⁽³⁹⁾.

3.2 - EXPERIMENTOS

3.2.1 - PVC

Todos os ensaios, realizados no decorrer deste trabalho, foram efetuados utilizando-se amostras de PVC cedidas pela Solvay do Brasil S/A.

Visando um estudo do polímero, usado comercialmente, na fabricação de suprimentos médicos, utilizou-se a resina Solvic 271 GA (PVC-P), na forma de pó e o composto de PVC BENVIC (PVC-C), em grãos ("pellets"), que tem como base em sua formulação o PVC-P. De acordo com informações do fabricante, bolsas de sangue são fabricadas com este polímero. Como o preparo das amostras foi diferente para cada um dos ensaios realizados, serão descritos em separado para cada ensaio.

3.2.2 - ENSAIOS

Para determinar a influência da radiação ionizante nas propriedades do polímero radioesterilizado efetuou-se os seguintes ensaios: (a) T_g ; (b) DSC; (c) espectroscopia na região do IV; (d) espectroscopia RPE e (e) GPC. A metodologia utilizada para a obtenção dos resultados experimentais em cada técnica empregada será descrita a seguir.

3.2.2.1 - CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO POR GEL

Estes ensaios foram realizados com amostras de PVC-P em pó e PVC-C em grãos (“pellets”), irradiadas na presença de ar e à temperatura ambiente com doses de 0-150kGy (TD = 0,9 kGy/h), em um GPC da Waters, colunas lineares ultrastyrigel 3 x 7,8 x 700mm com vazão de 1 mL/min. A temperatura da coluna e do detector foi mantida em 40°C e o solvente utilizado foi o THF.

3.2.2.2 - TENSÃO DE RUPTURA

Somente os CP de PVC-C, obtidos por injeção pela Solvay do Brasil S/A, segundo a norma ASTM D-638, foram submetidos a ensaios de tração. Os CP foram irradiados com raios gama, provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co, tipo panorâmica, da Yoshizawa Kiko Co. Ltd., TD menor que 1,0kGy/h, e de uma fonte comercial, tipo esteira (TD = 4,5-50kGy/h), na presença de ar e à temperatura ambiente.

Foram realizadas duas séries de ensaios: a) em função da dose, mantendo-se a TD constante em 10 kGy/h e variando-se a dose de 0-100kGy e b) em função da TD, mantendo-se a dose constante em 25kGy e variando-se a TD de 0,5-50 kGy/h.

As medidas de T_r foram efetuadas em um dinamômetro v4. 05a da Instron Corporation, pertencente ao laboratório de materiais da PIRELLI CABOS S/A.

Tanto o acondicionamento dos CP quanto as medidas seguiram a norma ASTM D-638.

Os valores apresentados de T_r são uma média aritmética de 5 valores obtidos, para cada uma das doses e TD estudadas.

3.2.2.3 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

As amostras de PVC-P em pó e PVC-C em raspas, obtidas a partir dos CP para ensaios de T_r , foram utilizadas nos ensaios de DSC. A massa das amostras, pesada em balança analítica da Mettler mod. H 10T, variou de 3,4-5,8mg para o PVC-P e de 3,7-5,2mg para o PVC-C. Estas amostras foram irradiadas em saquinhos de polietileno, na presença de ar e à temperatura ambiente, com doses de 0-100kGy ($TD = 0,9\text{kGy/h}$), sendo posteriormente seladas em cadinhos de alumínio apropriados.

Os valores de T_g foram obtidos por DSC em um DSC v.4 OB Du Pont - Mod. 10, pertencente ao laboratório de físico- química do IQUSP, em atmosfera de nitrogênio (30 mL/min) cuja razão de aquecimento foi igual a $20\text{ }^\circ\text{C/min}$, de acordo com a norma ASTM D-3418.

3.2.2.4 -ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Para os ensaios de RPE foram preparadas duas séries de amostras. Na primeira série uma amostra de PVC-P em pó e uma amostra de PVC-C em

raspas, obtidas a partir de um CP para ensaios de T_r , foram acondicionadas em tubos de suprasil e seladas em uma linha de alto-vácuo a uma pressão de 10^{-3} mmHg, sendo então irradiadas com dose de 62kGy (TD = 1,0 kGy/h), à temperatura ambiente. O decaimento dos radicais formados durante a irradiação das amostras foi acompanhado por aproximadamente 170 horas e 217 horas após o término da irradiação, respectivamente. Após este período os tubos de suprasil foram cortados e, as amostras foram submetidas a novos ensaios de RPE, na presença de ar. Na segunda série de ensaios as amostras de PVC-P e de PVC-C foram acondicionadas em tubos de suprasil abertos e irradiadas com uma dose de 155kGy (TD = 1,0 kGy/h), em presença de ar. O decaimento dos radicais foi acompanhado por aproximadamente 168 horas para o PVC-P e 146 horas para o PVC-C. Os espectros RPE das amostras foram obtidos em um espectrômetro JES-ME ESR, simultaneamente com o do padrão Mn^{2+} , à temperatura ambiente. Os rendimentos relativos (RR) foram obtidos a partir da relação entre a altura dos picos dos singletes e a altura média dos picos do padrão Mn^{2+} .

3.2.2.5 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Filmes de PVC-P e PVC-C foram preparados por evaporação lenta do solvente, segundo esquema abaixo (Figura 8):

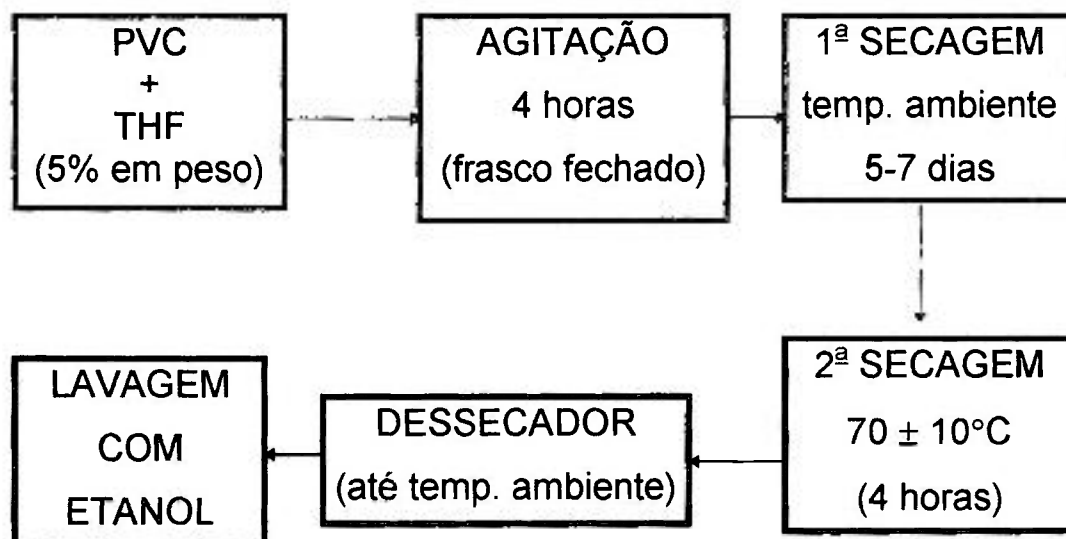


Figura 8 - Esquema de Preparação dos filmes de PVC.

As amostras de PVC-P em pó e PVC-C em grãos ($m = 6,40\text{mg}$), pesadas em balança analítica da Mettler mod. H 10T, foram colocadas em frascos de 250mL com tampa de vidro esmerilhada, adicionando-se THF, da Merck, grau HPLC (high permeation liquid chromatography - cromatografia líquida de alta permeação), em quantidade suficiente para a preparação de uma solução 5% em peso. Esta solução permaneceu sob agitação constante por 4 horas em frasco fechado e à temperatura ambiente. Após a dissolução completa do polímero, a solução foi mantida em repouso por 15 horas. A seguir derramou-se a solução, com o auxílio de um bastão de vidro, em placas de Petri, que ficaram sobre uma superfície previamente nivelada por 5-7 dias. Após este período, as placas de Petri, contendo os filmes de PVC-P e de PVC-C foram levadas à estufa e aquecidas a $70 \pm 10^\circ\text{C}$ por 4 horas. Em seguida, colocou-se as placas em um dessecador, até que atingissem a temperatura ambiente. Os filmes de PVC foram

lavados com etanol. A espessura dos filmes de PVC-P e PVC-C foi calculada por meio da média aritmética de 10 valores obtidos em diferentes pontos da amostra, sendo de $0,046 \pm 0,002\text{mm}$ para o PVC-P e $0,041 \pm 0,002\text{mm}$ para o PVC-C. Estas medidas de espessura foram determinadas com um micrômetro Upright Dial gauge da Ozaki Seisa Kusho Co. Ltd., cuja precisão é de $2,000 \pm 0,001\text{mm}$. Um filme de PVC-P e um de PVC-C foram irradiados simultaneamente várias vezes à temperatura ambiente e na presença de ar, na fonte de ^{60}Co tipo panorâmica (TD = 0,9 kGy/h), de tal forma que a dose total variou de 0-215kGy. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de absorção na região do IV da PERKIN ELMER mod. 1310, com duplo feixe e intervalo de 4.000 a 600cm^{-1} .

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados experimentais obtidos no decorrer deste trabalho serão apresentados a seguir, e discutidos principalmente em função das alterações radiolíticas sofridas pelo PVC quando submetido a radiação ionizante. A ocorrência das reações de reticulação e cisão da cadeia principal foi estudada em função da massa molar média numérica, \overline{M}_n , obtida por GPC. A mobilidade molecular foi avaliada pela variação da T_g , obtida por DSC. A formação e o decaimento dos radicais foram investigados por RPE, à temperatura ambiente e as alterações estruturais foram investigadas por espectroscopia na região do IV.

4.1 - EFEITO DA DOSE NA MASSA MOLAR MÉDIA

Em geral quando os polímeros são irradiados sofrem simultaneamente reticulação e cisão da cadeia principal, com predominância de uma dessas duas reações radiolíticas, que podem promover alterações de suas propriedades. A literatura internacional⁽²¹⁾, mostra que o PVC puro, irradiado na ausência de ar, sofre predominantemente reticulação, mas a cisão da cadeia principal é favorecida quando a irradiação ocorre em presença de ar, mostrando que o O_2 é responsável pelas reações de cisão. GPC permite verificar esses efeitos da

Como \bar{M}_w é sempre maior que \bar{M}_n , exceto em sistemas monodispersos, a razão \bar{M}_w / \bar{M}_n é uma medida da polidispersividade e é chamada de índice de polidispersividade⁽³⁰⁾.

A Tabela 2 apresenta os valores de \bar{M}_n , \bar{M}_w e \bar{M}_w / \bar{M}_n para amostras de PVC, irradiadas em presença de ar e à temperatura ambiente, quando a dose variou de 0 a 150kGy.

Tabela 2 - Valores de \bar{M}_n e \bar{M}_w para amostras de PVC-P e PVC-C.

DOSE (kGy)	PVC-P			PVC-C		
	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n
0	81.661	169.165	2,072	96.217	198.032	2,058
10	73.356	144.476	1,969	96.311	195.162	2,026
35	59.976	125.453	2,092	97.765	203.693	2,083
50	61.463	140.330	2,283	96.693	202.028	2,089
75	63.170	147.643	2,337	101.216	233.146	2,303
100	65.916	160.322	2,432	97.133	215.710	2,221
150	66.416	183.485	2,763	110.279	396.938	3,599

Observa-se que a amostra não irradiada de PVC-P possui valores de \overline{M}_n (81.661) e \overline{M}_w (169.165), menores que o PVC-C ($\overline{M}_n=96.217$ e $\overline{M}_w=198.032$). Este aumento nos valores de \overline{M}_n e \overline{M}_w pode ser atribuído a efeitos térmicos sofridos pelo polímero durante o processamento industrial, já que a presença de plastificante DOP favorece as reações de reticulação^(19,21).

A Figura 9, obtida da Tabela 2, mostra o efeito da dose na polidispersividade do PVC. Observa-se que o PVC-P sofre um aumento (~40%) na polidispersividade, passando de 2,00 para 2,80 entre 0-150kGy. O PVC-C apresenta um aumento de cerca de 11%, variando de 2,06 a 2,28 entre 0-100kGy, entretanto a partir de 100kGy este aumento torna-se mais pronunciado passando de 2,28 a 100kGy para 3,60 a 150kGy.

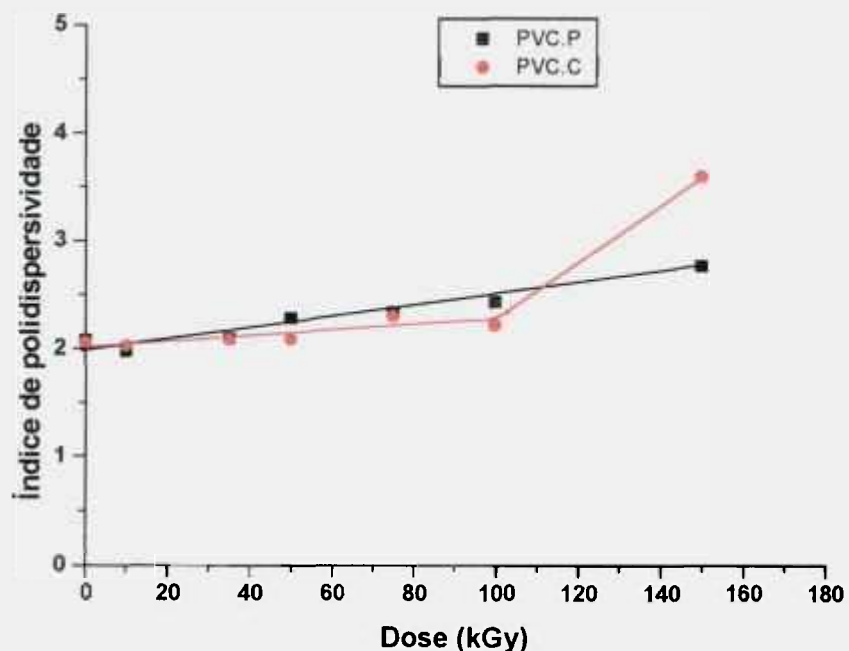


Figura 9 - Efeito da dose na polidispersividade do PVC

O aumento de aproximadamente 58% no intervalo entre 100-150kGy indica que acima de 100kGy há um aumento na densidade das cadeias poliméricas provocado pelo aumento acentuado das reações de reticulação.

As Figuras 10 e 11 mostram o efeito da dose na \bar{M}_n do PVC. Observa-se uma diminuição bastante significativa da \bar{M}_n no PVC-P (Figura 10), de aproximadamente 27%, passando de 81.661 para 59.742 em 35kGy, indicando uma predominância das reações de cisão da cadeia. Entretanto no intervalo entre 35 e 150kGy ocorre um aumento da \bar{M}_n de cerca de 13%, quando se compara o valor de \bar{M}_n de 59.742 a 35kGy e o valor de 67.292 a 150kGy. Entretanto as reações de cisão da cadeia continuam predominando, pois a \bar{M}_n permanece menor que o valor inicial de 81.661.

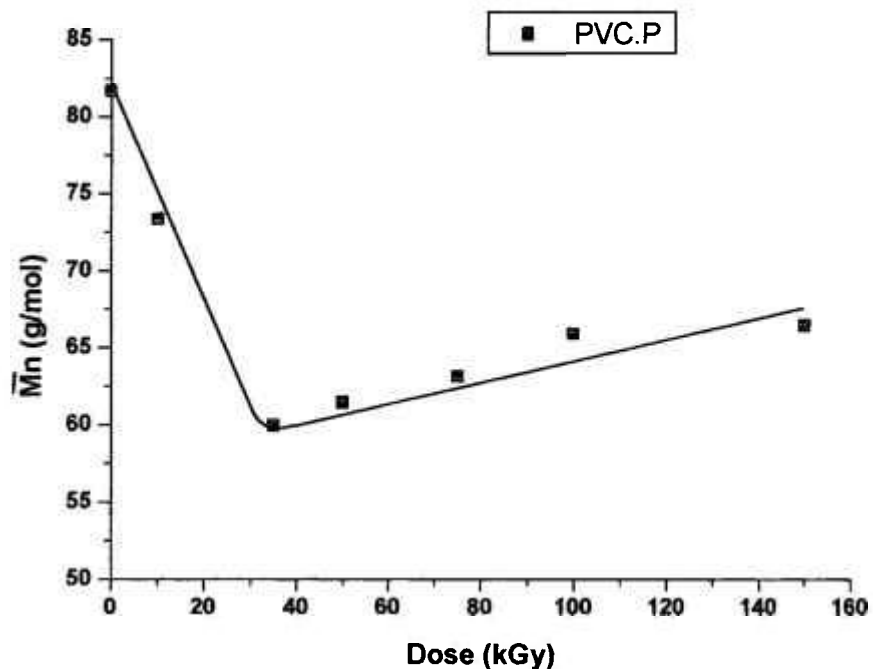


Figura 10 - Efeito da dose de irradiação na \bar{M}_n do PVC-P.

Em 150kGy o decréscimo de \bar{M}_n é de aproximadamente 17%, comparando-se o valor inicial de 81.661 com o valor de 67.292 a 150kGy. Um comportamento similar foi observado quando se mediu o efeito da dose na viscosidade intrínseca de filmes de PVC rígido purificado⁽⁴¹⁾.

Esses fatos mostram que em doses de esterilização (25kGy) predomina a cisão do PVC-P, já que a \bar{M}_n diminuiu cerca de 21% passando de 81.661 para 64.613. Em doses acima de 35kGy, como a \bar{M}_n aumenta em função do aumento da dose, ocorre um aumento do número de reticulações, como consequência do não impedimento estérico entre os macrorradicais, proporcionado pelas cisões de ligações, tais como C-Cl, nas extremidades dos macrorradicais.

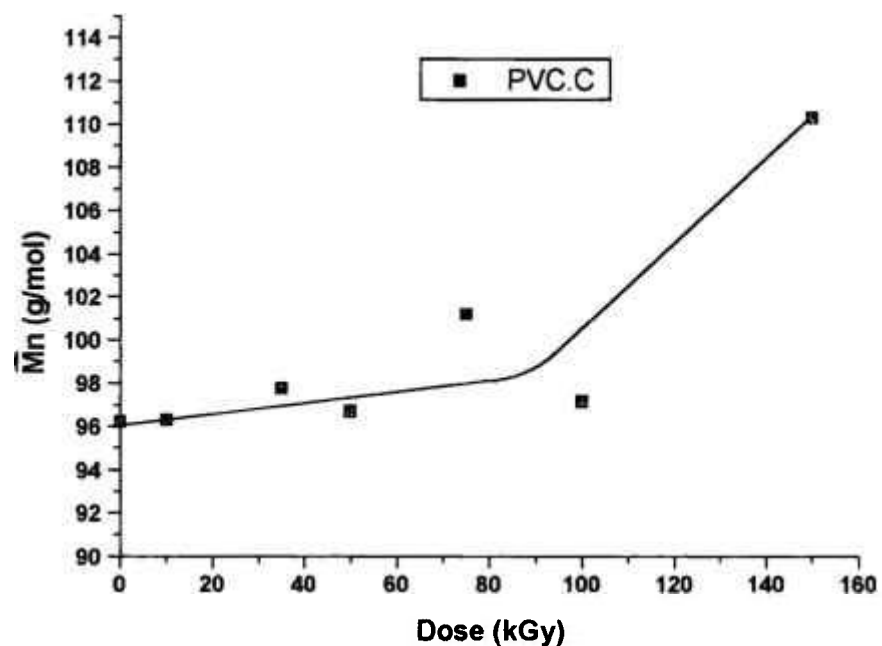


Figura 11 - Efeito da dose de irradiação na \bar{M}_n do PVC-C

O PVC-C apresentou um comportamento radiolítico diferente do PVC-P, no intervalo de dose estudado (Figura 11). Até doses de 80kGy ocorre um ligeiro acréscimo da \overline{M}_n de aproximadamente 2,0%, passando de 96.000 para 98.118.

O aumento na \overline{M}_n pode ser atribuído à presença de estabilizantes e do plastificante DOP, na concentração em peso de aproximadamente 20%⁽¹⁴⁾, que possui em sua estrutura anéis aromáticos que funcionam como capturadores da energia de excitação, minimizando a interação da radiação na cadeia principal. Ambos os aditivos protegem o PVC da cisão radiolítica da cadeia principal e, como as cisões das ligações químicas são homolíticas, com formação de radicais, ocorre a reticulação entre os macrorradicais. Além disso, os antioxidantes protegem o PVC de reações de oxidação, as quais promovem também a cisão da cadeia principal com formação de grupos C=O, que podem ser observados por espectroscopia na região do IV. No entanto, no intervalo de 80 a 150kGy a \overline{M}_n aumentou de 98.118 para 110.279, isto é, cerca de 12%. Em doses de esterilização a variação da \overline{M}_n foi de apenas 0,7%, passando de 96.000 para 96.706, a qual espera-se que seja insignificante para promover alterações nas propriedades mecânicas do polímero.

Para verificar os efeitos nas propriedades mecânicas do PVC-C foram realizados ensaios de T_r em função da dose e da TD, para amostras irradiadas à temperatura ambiente e na presença de ar (Tabela 3).

As Figuras 12 e 13, obtidas da Tabela 3, mostram o efeito da dose e da TD, respectivamente, na T_r para amostras de PVC-C, irradiadas à temperatura ambiente e na presença de ar.

Tabela 3 - Variação na Tr do PVC-C em função da dose e da TD.

DOSE (kGy) ^(a)	Tr (MPa)	TD (kGy/h) ^(b)	Tr (MPa)
0	19,5	0,5	20,1
10	20,3	0,9	20,3
25	20,2	4,5	20,0
35	20,2	10,0	20,1
45	20,2	30,0	20,2
60	19,8	50,0	20,4
75	20,0	-	-
100	20,6	-	-

(a) TD fixa em 1,0kGy/h; (b) Dose fixa em 25kGy.

Na Figura 12, observa-se que não houve alteração na T_r quando se variou a dose até 100kGy, confirmando que a pequena variação da \bar{M}_n não foi suficiente para promover nenhuma alteração na T_r do PVC. Este fato também foi observado por outros autores quando irradiaram filmes de PVC rígido purificado com doses até 60kGy⁽⁴¹⁾

As fontes comerciais utilizadas para a radioesterilização de artefatos médicos, podem apresentar variações na TD, devido a alguns fatores como a atenuação ou não do feixe de radiação dependendo da quantidade de material a ser irradiado. Por isso variou-se a TD até valores extremos de 50 kGy/h, aproximando os corpos de prova utilizados, com o auxílio de uma vara de aproximadamente 6 metros, da fonte, que quando não está sendo utilizada para a

radioesterilização, fica submersa em uma piscina. Sendo assim, foi necessário esperar-se que a fonte não estivesse sendo utilizada pela EMBRARAD para que se conseguisse esta TD de 50 kGy/h. A TD normalmente utilizada pela empresa em que foram realizados os ensaios varia em torno de 4,5 kGy/h⁽¹⁵⁾.

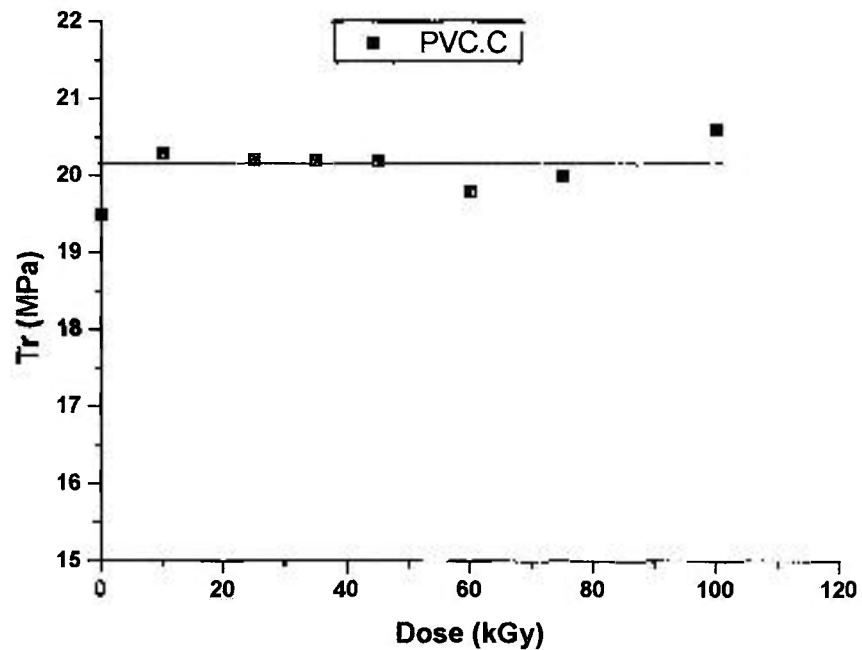


Figura 12 - Efeito da dose na Tr do PVC-C.

Na Figura 13 pode-se observar que não houve nenhuma alteração no intervalo de TD estudado, mostrando que em doses de esterilização, mesmo uma variação de 10 vezes na TD normalmente utilizada não é suficiente para promover alterações na T_r do PVC-C.

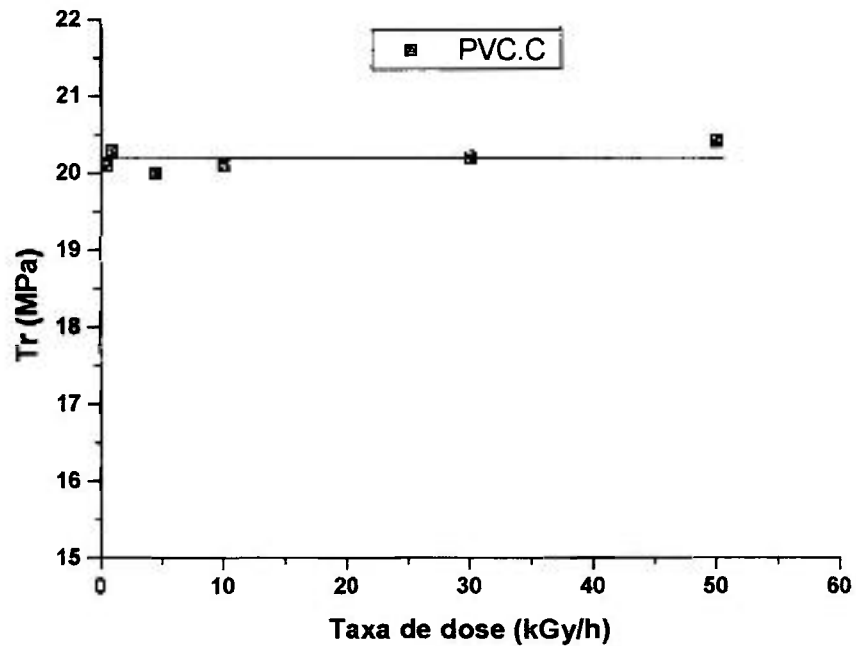


Figura 13 - Efeito da taxa de dose na T_r do PVC-C (dose fixa em 25kGy).

A literatura internacional⁽¹¹⁾ mostra que o PVC puro apresenta boa estabilidade térmica e mecânica em doses de 0-100kGy, quando irradiado na ausência de ar. Entretanto a irradiação em presença de ar pode promover uma diminuição na estabilidade destas propriedades. Por outro lado, a adição de plastificante aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas promovendo assim uma diminuição na T_g e melhorando algumas propriedades mecânicas como a T_r . Para verificar as alterações na T_g em função da dose, foram realizados ensaios de DSC para amostras de PVC-P e PVC-C, irradiadas na presença de ar e à temperatura ambiente (Tabela 4).

A diminuição na T_g do PVC-C de aproximadamente 15°C, para a amostra não irradiada, comparada com a amostra de PVC-P nas mesmas condições,

mostra o aumento na mobilidade entre as ligações, promovida pela presença do plastificante.

Tabela 4 - Variação da T_g ($^{\circ}\text{C}$) para amostras de PVC-P e PVC-C.

DOSE (kGy)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	
	PVC-P	PVC-C
0	90,15	74,82
25	81,81	-
50	82,54	74,72
75	79,45	76,13
100	79,12	72,23

As Figuras 14 e 15, obtidas da Tabela 4, mostram o efeito da dose na T_g do PVC-P e do PVC-C, respectivamente.

Na Figura 14 observa-se que a T_g do PVC-P decresce com o aumento da dose, indicando que a radiação promove o aumento da mobilidade das ligações, que é atribuído à cisão da cadeia principal, como mostram os valores de \overline{M}_n obtidos por GPC (Figura 10).

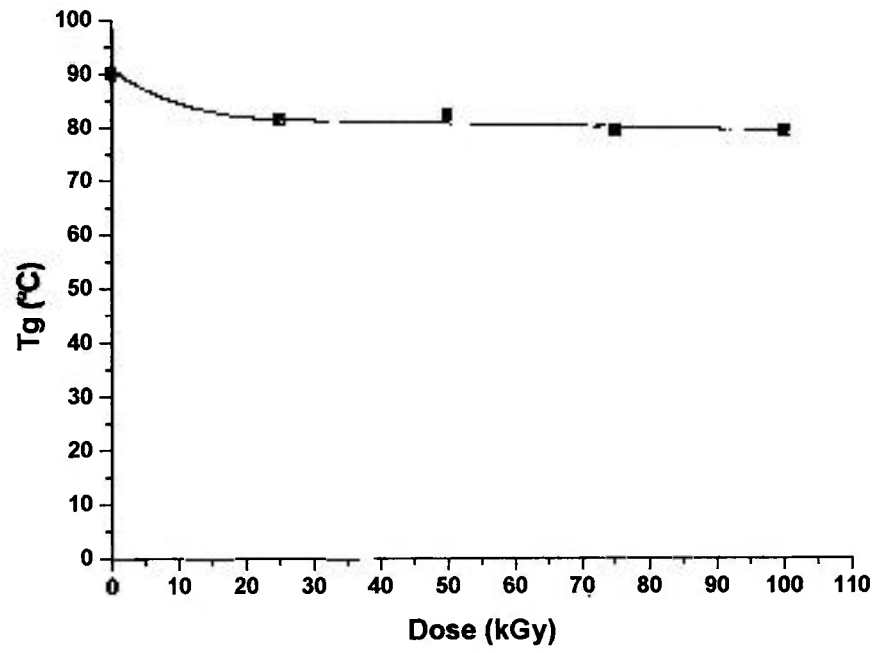


Figura 14 - Efeito da dose de irradiação na T_g do PVC-P.

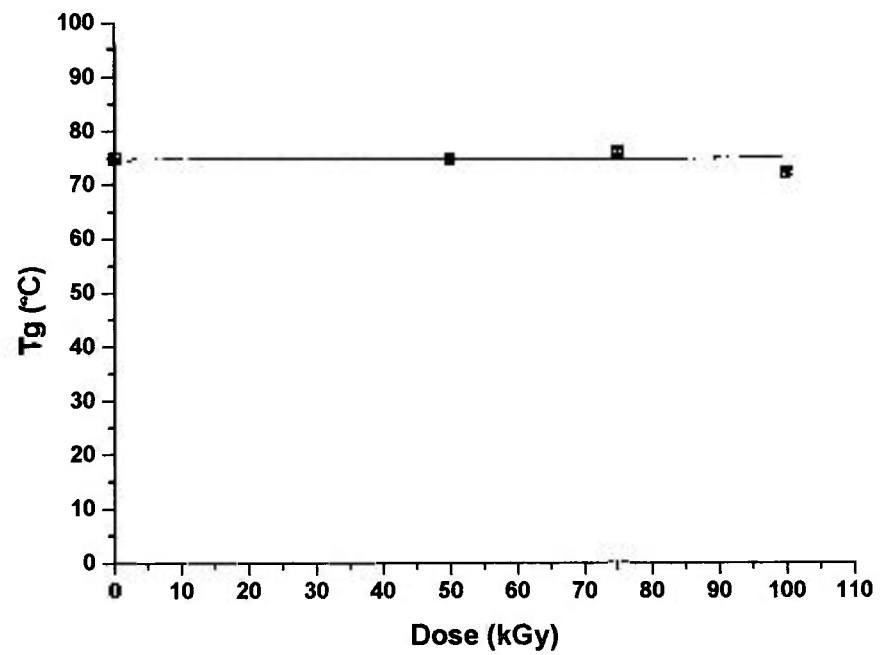


Figura 15 - Efeito da dose na T_g do PVC-C.

O PVC-C, por sua vez, não apresentou nenhuma alteração significativa na T_g entre 0 e 100kGy (Figura 15), mostrando mais uma vez a boa proteção radiolítica do polímero estabilizado.

De acordo com a literatura internacional⁽²⁰⁾, as extremidades da cadeia também apresentam uma grande contribuição para o volume livre, promovendo uma diminuição na densidade do polímero à medida que diminui o comprimento da cadeia. Como a fração de segmentos, no final da cadeia, é inversamente proporcional à massa molar média numérica, a relação entre a T_g e a \overline{M}_n é dada por⁽²⁰⁾:

$$T_g = T_g(\infty) + K/\overline{M}_n \quad (54)$$

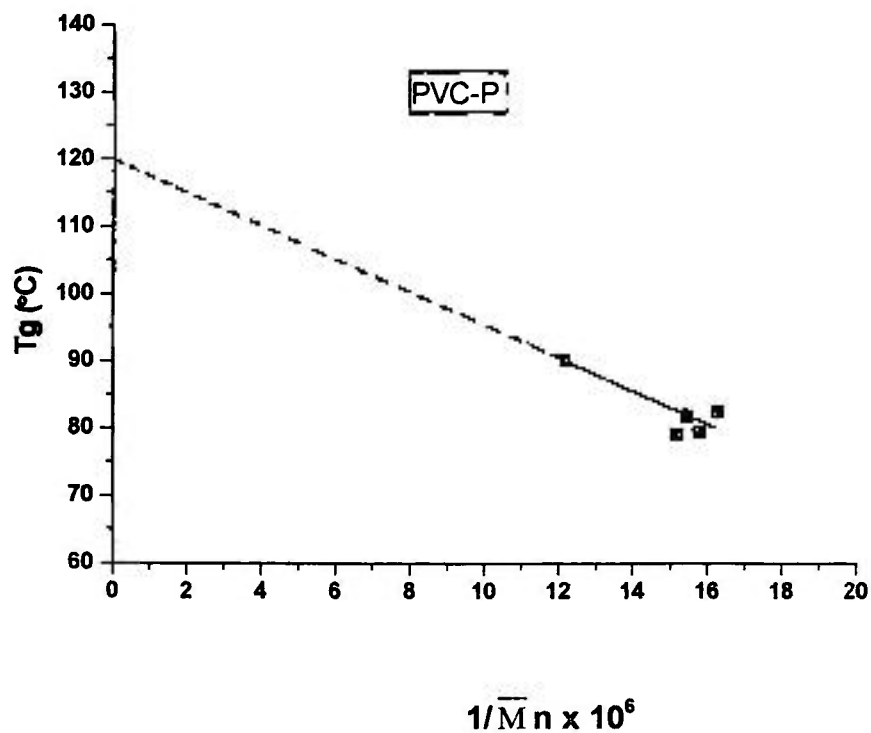
onde, $T_g(\infty)$ é a temperatura de transição vítrea no limite da massa molar infinita e K é uma constante relacionada com o aumento do volume livre ao redor das extremidades da cadeia.

A Tabela 5 apresenta os valores de T_g e $1/\overline{M}_n$, para amostras de PVC-P e amostras de PVC-C.

A Figura 16, obtidas da Tabela 5, mostra a relação entre a T_g e $1/\overline{M}_n$ para as amostras de PVC-P, irradiadas em presença de ar e à temperatura ambiente.

Tabela 5 - Variação de $1/\bar{M}_n$ em função da dose de Irradiação

DOSE (kGy)	$T_g(^{\circ}\text{C})$		\bar{M}_n		$1/\bar{M}_n \times 10^6$	
	PVC-P	PVC-C	PVC-P	PVC-C	PVC-P	PVC-C
0	90,15	74,82	81.661	96.217	12,2	10,3
25	81,81	-	64.557	96.481	15,5	10,4
50	82,54	74,72	61.463	96.693	16,3	10,3
75	79,46	76,13	63.170	101.216	15,8	9,9
100	79,12	72,23	65.916	97.133	15,2	10,3

Figura 16 -Determinação $T_g(\infty)$ para o PVC-P.

Da extrapolação da curva de $1/\overline{M}_n$, a partir da Figura 16, obteve-se os seguintes valores de $T_g(\infty)$, que é o coeficiente linear, e K , que é o coeficiente angular, para o PVC-P:

$$T_{g(\infty)\text{PVC-P}} = 120^\circ\text{C};$$

$$K_{\text{PVC-P}} = 2,514;$$

Os valores de T_g e de $1/\overline{M}_n$ não variaram em função da dose para o PVC-C, como pode ser visto na Tabela 5. Por isso o valor de $T_g(\infty)$ é igual a T_g ($T_g = 74,48^\circ\text{C}$) e $K_{\text{PVC-C}}$ é igual a zero ($K_{\text{PVC-C}} = 0$). Isto significa que não há variação no volume livre do PVC-C.

O aumento nos valores de K está relacionado com o aumento do volume livre das moléculas poliméricas e com o aumento da taxa de reação⁽²⁰⁾. Como já foi mencionado anteriormente, a irradiação de polímeros promove a reação dos macrorradicais formados com o O_2 atmosférico. Portanto, é esperado que o PVC-P apresente uma maior oxidação radiolítica que o PVC-C. Este efeito será estudado nas seções seguintes por RPE, que permite investigar a formação e o decaimento dos radicais e por espectroscopia IV, que permite investigar as alterações dos grupos funcionais.

4.2 - OXIDAÇÃO RADIOLÍTICA

4.2.1 - FORMAÇÃO DE RADICAIS

A formação e o decaimento dos radicais na radiólise do PVC-P e do PVC-C foram estudadas à temperatura ambiente, nas seguintes condições de irradiação e obtenção dos espectros RPE: 1) irradiação e obtenção dos espectros no vácuo (vácuo/vácuo); 2) irradiação no vácuo e obtenção dos espectros no ar (vácuo/ar); 3) irradiação e obtenção dos espectros no ar (ar/ar). A Figura 17 mostra comparativamente os espectros RPE do PVC-P e do PVC-C nas três situações estudadas.

Quando as amostras de PVC-P são irradiadas no vácuo e os espectros RPE são obtidos também no vácuo (Figura 17a), observa-se a presença de um singlete simétrico, o qual foi associado aos radicais polienil. Esses radicais são semelhantes àqueles observados por outros autores, quando amostras de PVC puro foram irradiadas a 77K e os espectros foram obtidos à temperatura ambiente⁽¹⁸⁾.

Esses radicais polienil são formados a partir de reações de desidrocloração, as quais são favorecidas pela irradiação à temperatura ambiente ou pelo aquecimento da amostra^(18,27).

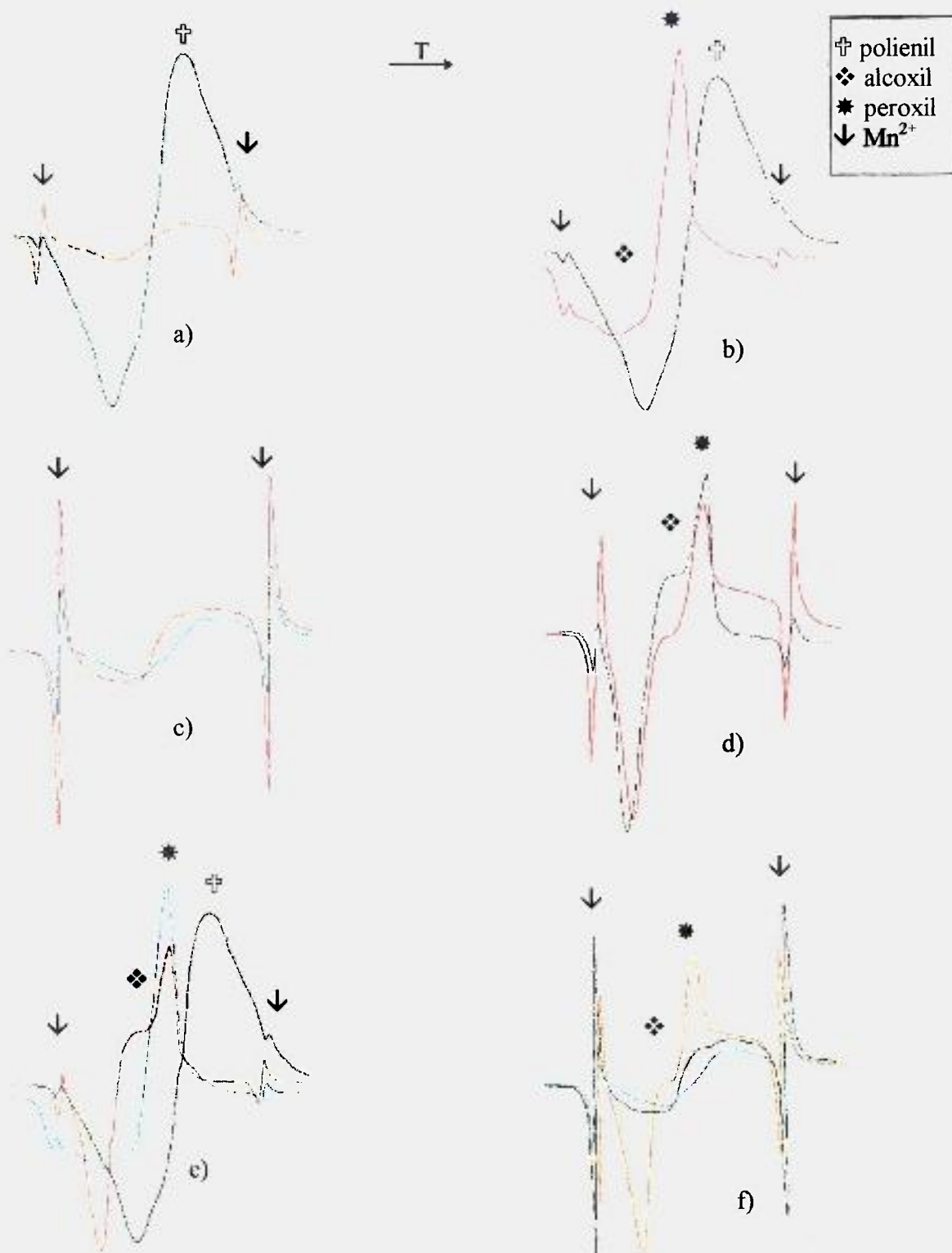
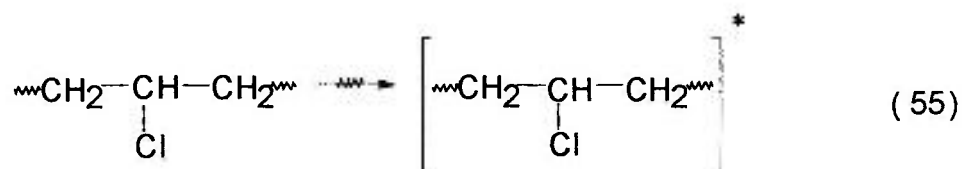


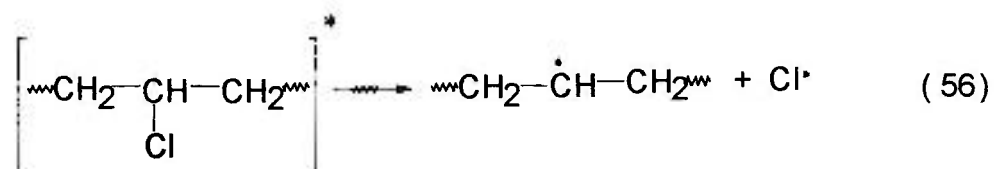
Figura 17 - Espectros RPE do PVC:

- a) PVC-P (v cuo/v cuo) (—) e PVC-C (v cuo/v cuo) (—);
 b) PVC-P (v cuo/v cuo) (—) e PVC-P (v cuo/ar) (—);
 c) PVC-C (v cuo/v cuo) (—) e PVC-C (v cuo/ar) (—);
 d) PVC-P (ar/ar) (—) e PVC-C (ar/ar) (—);
 e) PVC-P (vácuo/vácuo) (—), (vácuo/ar) (—) e (ar/ar) (—);
 f) PVC-C (vácuo/vácuo) (—), (vácuo/ar) (—) e (ar/ar) (—);

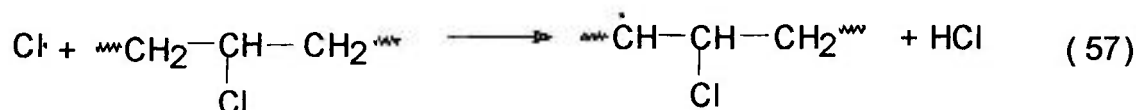
A interação da radiação com o polímero resulta em um estado eletrônico excitado da molécula (equação 55).



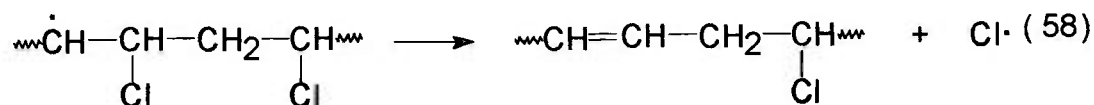
O excesso de energia promove uma quebra homolítica das ligações C-Cl, com a formação de um radical alquil e um radical cloro (equação 56), sendo este último o responsável pelo passo propagador das reações de desidrocloreção.^(8,18)



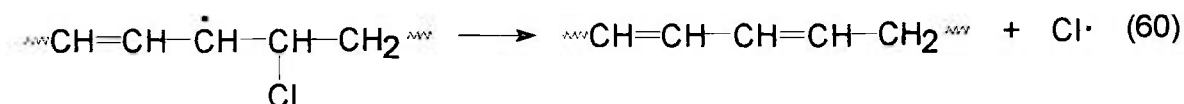
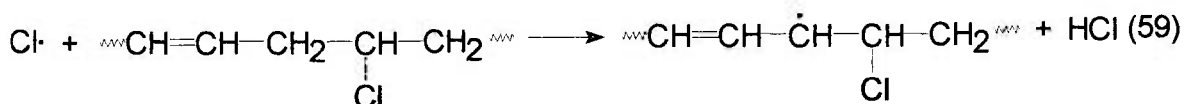
A abstração de um átomo de hidrogênio do grupo metileno adjacente às ligações C-Cl de uma molécula polimérica, pelo radical cloro, resulta em um radical bastante instável e na liberação de cloreto de hidrogênio (equação 57)⁽²³⁾.



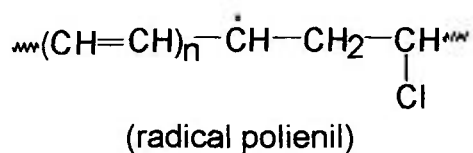
O radical instável é então rearranjado, tornando-se estável pela formação de uma dupla ligação, com liberação de um novo radical cloro, que continuará a reação^(8,23) (equação 58).



A reação de radicais cloro com as moléculas insaturadas fornece como produtos cloreto de hidrogênio e radicais alil (equação 59), que se rearranja provocando novamente a saída do átomo de cloro e a formação de uma dupla ligação (equação 60).



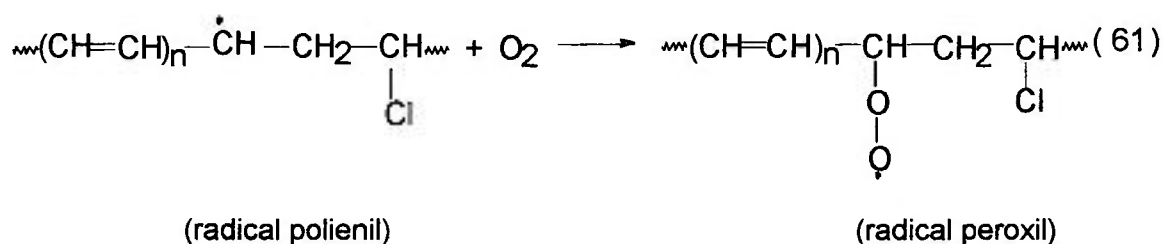
A desidrocloração consecutiva do PVC dá origem a radicais polienil, cuja estrutura geral é mostrada a seguir:



Este mecanismo é o principal responsável pelo amarelecimento das amostras irradiadas^(8,18).

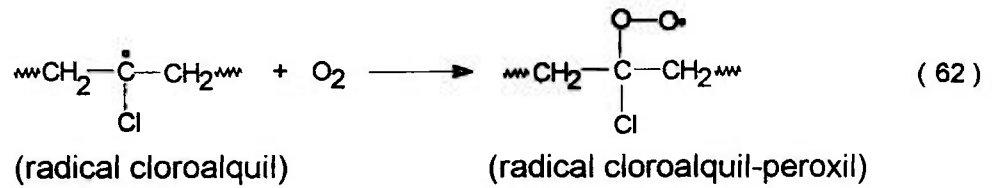
Como a formação de radicais polienil é inerente ao polímero deveria esperar-se o mesmo comportamento para a amostra de PVC-C irradiada no vácuo. Entretanto, quando o PVC-C é irradiado no vácuo e os espectros são obtidos também no vácuo (Figura 17a), não se observa o singlete simétrico, referente aos radicais polienil, mesmo aumentando-se o ganho do equipamento, o que demonstra a boa eficiência dos estabilizantes utilizados.

A exposição ao ar da amostra de PVC-P irradiada no vácuo (Figura 17b), fez com que o singlete característico dos radicais polienil desaparecesse completamente em menos de dois minutos, dando origem a um singlete assimétrico em campo magnético menor que o dos radicais polienil, o qual foi associado a radicais peroxil (equação 61)^(8,18,29).

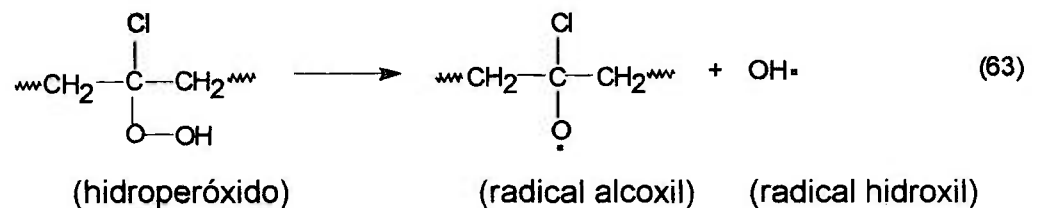


Estes fatos mostram que os radicais peroxil são formados como consequência da reação entre os radicais polienil e o oxigênio atmosférico.

O estudo realizado por outros autores⁽⁸⁾, mostraram que a formação de radicais no PVC envolve também a participação de radicais cloro-alquil, que são os principais responsáveis pelos efeitos oxidativos no polímero, reagindo com o oxigênio para formar radicais cloroalquil-peroxil (equação 62).



A presença de um pequeno ombro em campo magnético menor que o dos radicais peroxil (Figura 17b), pode indicar a participação de uma segunda espécie radicalar, associada à formação de radicais alcoxil. A existência de pontos defeituosos no polímero como grupos hidroperóxido, provenientes do contato com o oxigênio atmosférico durante o processo industrial de polimerização^(6,29), pode ser o responsável pela formação dos radicais alcoxil e hidroxil (equação 63), durante a radiólise do PVC.

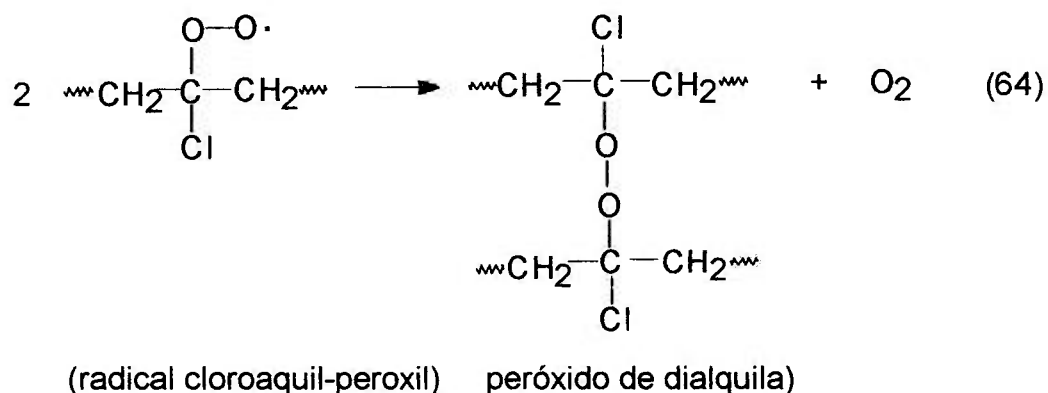


Nenhum destes fatos é observado nos espectros RPE quando a amostra de PVC-C, irradiada no vácuo, foi exposta ao ar (Figura 17c).

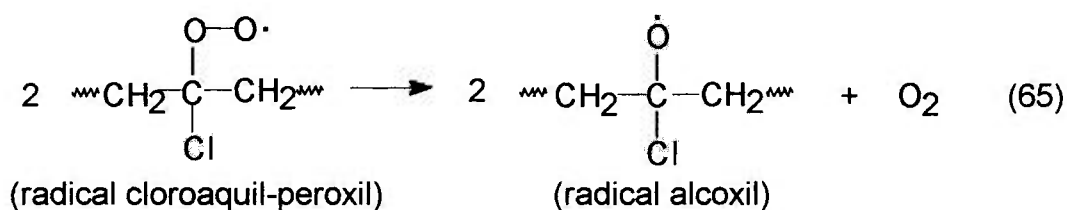
Quando a irradiação e a obtenção dos espectros RPE foi realizada em presença de ar, observou-se dois singletes (Figura 17d), cujas posições no espectro são idênticas à daqueles observados pela exposição ao ar das amostras irradiadas no vácuo, sendo por isso atribuídos também aos radicais alcoxil e peroxil.

A Figura 17e mostra a sobreposição dos espectros RPE para as amostras de PVC-P nas três condições estudadas. Pode-se observar que os radicais polienil aparecem somente na ausência de ar, confirmando sua alta reatividade com o O₂, para formar radicais peroxil, que podem ser observados tanto pela exposição dos radicais polienil (Figura 17b) ao ar como pela irradiação da amostra em presença de ar (Figura 17d). Os radicais alcoxil aparecem com grande intensidade quando a amostra de PVC-P é irradiada em presença de ar, confirmando que a espécie precursora destes radicais não é o polienil.

A intensificação do singlete associado aos radicais alcoxil, quando a amostra é irradiada em presença de ar pode ser explicada pela recombinação dos radicais cloro-peroxil, que por decomposição de um tetróxido instável dá origem a grupos dialquil peróxido e a radicais alcoxil (equações 64 e 65)⁽⁸⁾.



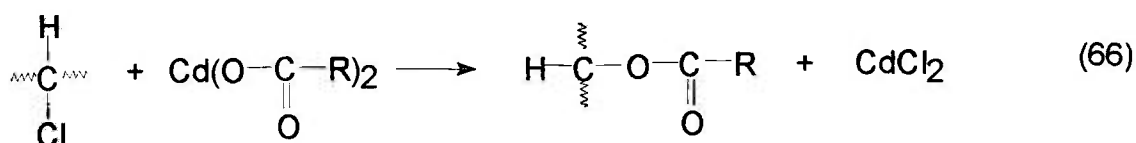
ou



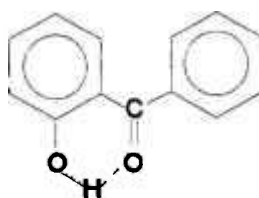
A Figura 17f mostra a sobreposição dos espectros RPE para as amostras de PVC-C nas três situações estudadas. A presença de radicais somente é observada quando a amostra foi irradiada em presença de ar.

A ausência de sinal nos espectros RPE do PVC-C irradiado no vácuo pode ser explicada pela presença de estabilizantes térmicos e fotoquímicos (UV) e também pela presença de aproximadamente 20% do plastificante DOP ^(8,27).

Os estabilizantes térmicos, geralmente sais de bário ou cádmio, reduzem as reações de desidrocloração pela captura de cloro livre (equação 66)⁽³⁰⁾.

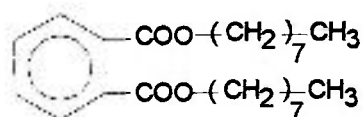


Os estabilizantes UV, como o 2-hidroxibenzofenona, produz compostos cíclicos que absorvem a energia UV, diminuindo o nível destrutivo da energia. Quando o grupo hidroxil se encontra na posição orto, forma-se um quelato com o oxigênio da carbonila, de acordo com a fórmula abaixo⁽³⁰⁾:



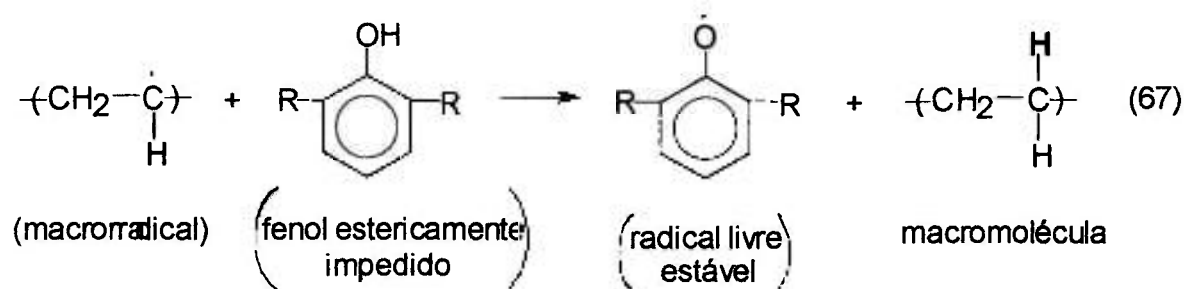
(quelato do 2-hidroxibenzofenona)

A presença do grupo aromático no DOP, cuja estrutura é mostrada abaixo, também atua como um capturador de energia, minimizando os efeitos da radiação sobre as cadeias poliméricas⁽³⁰⁾.



(ftalato de dioctila)

Por outro lado, os antioxidantes que atuam como capturadores de radicais, funcionando como agentes de transferência de cadeia com os macrorradicais, produzidos pela degradação de polímeros (equação 67), também contribuem para diminuir a concentração de radicais⁽¹¹⁾. Os antioxidantes mais utilizados em plásticos têm sido os 2,4,6 - fenóis trissubstituídos⁽³⁰⁾.



Entretanto quando a amostra de PVC-C é irradiada na presença de ar (Figura 17f), observam-se dois singletes no espectro RPE, cujas posições são idênticas às dos radicais peroxil e alcoxil, observados nas amostras de PVC-P. Estes radicais, somente foram observados quando as amostras de PVC-C foram irradiadas em presença de ar. Estes fatos evidenciam a formação de radicais polienil e cloroalquil, já que estes radicais, de acordo com os mecanismos de oxidação apresentados anteriormente (equações 61, 62, 64 e 65), são os principais precursores dos radicais peroxil e alcoxil. Este fato confirma a participação de outras espécies radicalares, provenientes da radiólise do O₂, que

acabam sendo capturadas pelos antioxidantes, aumentando assim a concentração de radicais poliméricos livres. A radiólise em presença de ar diminui a eficiência dos estabilizantes.

Por outro lado a irradiação do PVC-C em presença de O₂, facilita a formação de um grande número de peróxidos por meio de passos repetitivos de propagação que ocorrem no mecanismo das reações em cadeia (equações 68 e 69). A decomposição destes peróxidos por sua vez, dá origem a dois novos radicais, sendo um alcoxil e um hidroxil, (equações 70 a 72), o que explicaria o aumento pronunciado na quantidade total de radicais livres no sistema, quando comparado com o sistema irradiado no vácuo⁽²¹⁾ e medido no ar.



A análise de amostras de PVC-P e de PVC-C por RPE evidenciaram que a radiação ionizante provoca efeitos semelhantes aos observados por outros autores^(8,18,27,37) quanto à formação de radicais livres, após submeterem amostras de PVC puro a temperaturas elevadas e à radiação UV.

4.2.2 - DECAIMENTO DE RADICAIS

O estudo do decaimento dos radicais do PVC-P nas três situações estudadas e do PVC-C irradiado e medido em presença de ar (ar/ar), foi realizado por meio do cálculo do rendimento relativo normalizado (RRN), Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Rendimento Relativo dos Radicais do PVC-P.

(vácuo/vácuo) ^(a)			(vácuo/ar) ^(b)				
Tempo ^(c) (horas)	RR ^(d) polienil	RRN ^(e) polienil	Tempo ^(f) (horas)	RR ^(d) alcoxil	RRN ^(e) alcoxil	RR ^(d) peroxil	RRN ^(e) peroxil
0,55	19,18	9,73	0,03	0,57	0,46	12,36	10,00
1,78	19,64	9,96	0,23	0,23	0,19	5,47	4,42
2,27	18,47	9,37	0,43	0,10	0,08	2,36	1,91
3,43	18,58	9,43	2,55	0,06	0,05	0,24	0,19
6,77	19,43	9,86	4,07	0,05	0,04	0,14	0,11
25,00	19,71	10,00	-	-	-	-	-
50,10	17,86	9,06	-	-	-	-	-
99,65	18,05	9,16	-	-	-	-	-
169,87	18,68	9,48	-	-	-	-	-

(a) irradiada e medida no vácuo; (b) irradiada no vácuo e medida no ar; (c) tempo pós-irradiação; (d) rendimento relativo; (e) rendimento relativo normalizado; (f) tempo de exposição ao ar;

Tabela 7 - Rendimento Relativo do PVC-P e do PVC-C (AR/JAR)^(a)

PVC-P							PVC-C				
Tempo ^(b) (horas)	RR ^(c) alcoxil	RRN ^(d) alcoxil	RR ^(c) peroxil	RRN ^(d) peroxil	Tempo ^(b) (horas)	RR ^(c) alcoxil	RRN ^(d) alcoxil	RR ^(c) peroxil	RRN ^(d) peroxil		
1,55	5,33	10,00	3,43	6,43	1,10	1,00	10,00	0,55	5,50		
6,80	4,95	9,29	3,12	5,85	2,57	0,89	8,90	0,57	5,70		
24,87	4,72	8,86	2,85	5,35	6,62	0,80	8,00	0,54	5,40		
29,92	4,72	8,86	2,79	5,23	24,40	0,94	9,40	0,48	4,80		
99,31	3,90	7,32	2,15	4,03	29,95	0,94	9,40	0,48	4,80		
121,68	3,83	7,18	2,07	3,88	98,75	0,74	7,40	0,34	3,40		
145,87	3,56	6,68	1,94	3,64	121,00	0,65	6,50	0,34	3,40		
167,93	3,37	6,32	1,81	3,40	145,43	0,66	6,60	0,29	2,90		

(a) irradiada e medida no ar; (b) tempo pós-irradiação; (c) rendimento relativo; (d) rendimento relativo normalizado;

O RRN dos radicais polienil (Figura 18) apresentou um ligeiro decréscimo nas primeiras quatro horas, permanecendo constante após este período, mostrando que estes radicais são bastante estáveis na ausência de ar.

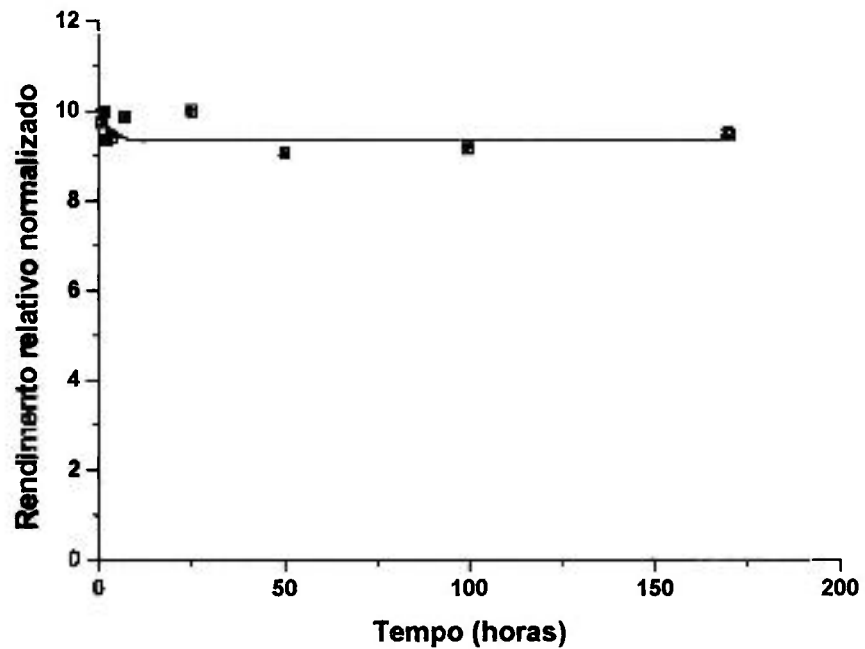


Figura 18 - Decaimento dos radicais polienil no PVC-P (vácuo/vácuo).

A Figura 19 apresenta o decaimento dos radicais peroxil formados quando a amostra de PVC-P irradiada no vácuo é exposta ao ar. Apesar da quantidade de radicais peroxil ser muito maior que a quantidade de radicais alcóxil (≈ 20 vezes) ambos apresentam a mesma velocidade de decaimento.

Observa-se que a quantidade de radicais alcoxil formados é maior que a quantidade de radicais peroxil e que ambos os radicais apresentam um decaimento bastante lento no ar, em relação aos radicais alcoxil e peroxil, formados no PVC-P irradiado no vácuo (Figura 20). Após cerca de 170 horas, os radicais alcoxil decaíram aproximadamente 37% enquanto que os radicais peroxil decaíram cerca de 50%.

Esses fatos mostram que em presença de ar, ocorrem preferencialmente reações de recombinação de radicais peroxil, com a formação de radicais alcoxil, por meio do mecanismo apresentado na equação 65, justificando tanto a diminuição na velocidade de decaimento quanto o aumento no número total de radicais livres no sistema.

A Figura 21 apresenta o decaimento dos radicais formados na irradiação, em presença de ar, de amostras de PVC-C.

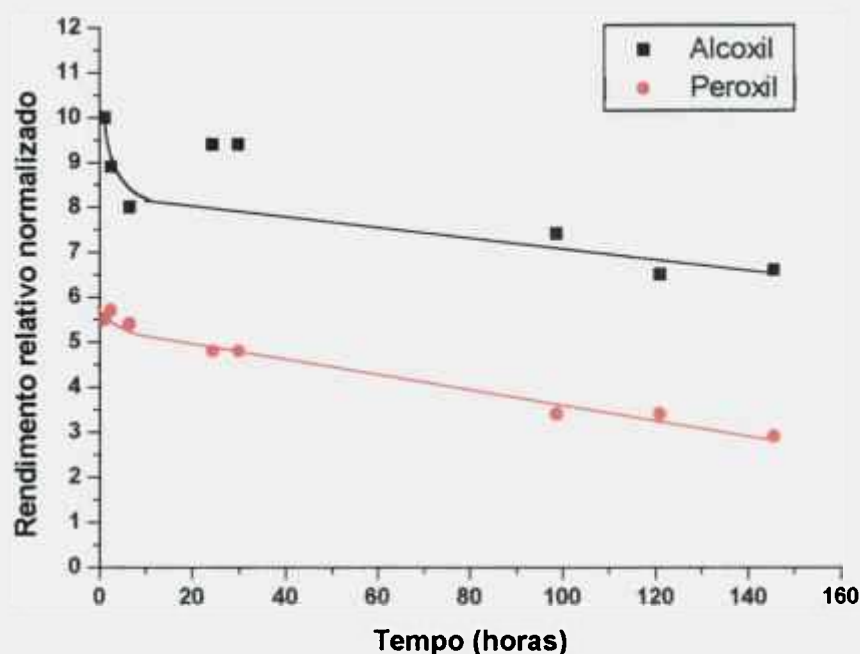


Figura 21 - Decaimento dos radicais alcoxil e peroxil do PVC-C (ar/ar).

Os radicais alcoxil e peroxil apresentam velocidade de decaimento similar à dos mesmos radicais na amostra de PVC-P irradiada nas mesmas condições, indicando que o decaimento destes radicais ocorre através dos mesmos mecanismos de reação mencionados anteriormente para o PVC-P (equações 64, 65, 73 e 74).

4.2.3 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do IV permite identificar e quantificar grupos funcionais na estrutura polimérica e, conseqüentemente, é possível avaliar o efeito da dose nos grupos funcionais ou o surgimento de novos grupos funcionais que sejam indesejáveis, como C=O, que é formado em reações de oxidação. Permite também, quando possível, observar a cisão radiolítica direta ou indireta, de uma determinada ligação química de interesse.

A análise dos espectros IV de filmes de PVC-P e de PVC-C não irradiados (Figura 22), permitiu que se fizesse a atribuição das bandas características do polímero e do plastificante DOP.

A Figura 22a, mostra o espectro IV do PVC-P não irradiado. É interessante notar que não há nenhuma banda em número de onda acima de 3000cm^{-1} , mostrando a ausência de grupos funcionais que contenham ligações N—H, O—H, $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}=\text{C}$. Na região entre 2800 e 3000cm^{-1} são observadas as deformações axiais de C—H: $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ (2982cm^{-1}) e $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ (2905cm^{-1}).

As duas bandas que aparecem em 1772cm^{-1} e 1725cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial de C=O, que pode ser explicada pela oxidação do solvente THF, durante o processo de fabricação dos filmes⁽⁸⁾, e ao processo de polimerização do PVC-P.

As bandas em 1250cm^{-1} e 1195cm^{-1} referem-se à deformação axial simétrica C-Cl e à deformação angular simétrica fora do plano (ωCH) para Cl-CH. A banda em 690cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-Cl.

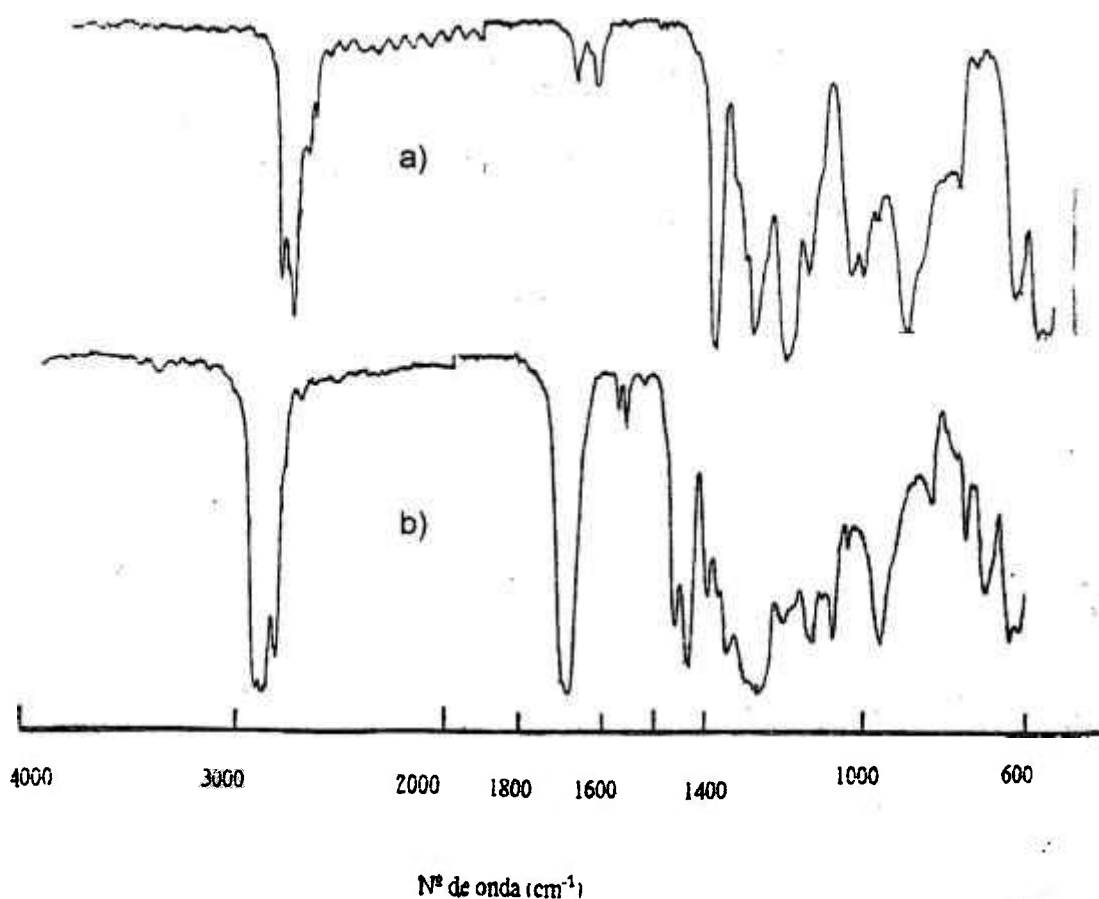
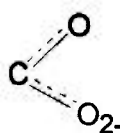


Figura 22 - Espectros na região do iIV: (a) Filme de PVC-P; (b) Filme de PVC-C.

A Figura 22b mostra o espectro IV do PVC-C não irradiado, o qual contém estabilizantes de processo e cerca de 20% de plastificante que é um ftalato orgânico dissustituído. Também na região acima de 3000cm^{-1} não aparece nenhuma banda.

Na região de absorção dos grupos carbonila observa-se uma banda forte que é o resultado da sobreposição de 2 bandas, sendo uma em 1738cm^{-1} atribuída à deformação axial C=O de ésteres, cujo deslocamento para frequências menores que a esperada ($\approx 1770\text{cm}^{-1}$) pode ser explicada pela conjugação do grupo carbonila com o grupo fenila, e outra a 1722cm^{-1} associada ao grupo C=O do polímero, causada pela oxidação durante o processamento industrial. A banda a 1738cm^{-1} pode ser confirmada pela presença de uma banda em 1205cm^{-1} referente à deformação axial da banda entre C e C=O ($\text{CC}(=\text{O})\text{—C}$)⁽¹⁰⁾. A banda a 1381cm^{-1} foi atribuída à deformação axial simétrica das ligações O—C=O, que por ressonância da dupla ligação da carboxila com o átomo de oxigênio adjacente apresentaria um comportamento similar ao do ânion carboxilato, que apresenta uma banda nesta mesma região do espectro IV:



(íon carboxilato)

A presença das bandas em 1600cm^{-1} e 1580cm^{-1} , e 1538cm^{-1} relativas à deformação axial das ligações C=C do anel aromático confirmam a presença do grupo fenil 1,2 dissustituído, entretanto não se observa nenhuma banda na região do espectro característica de C-H aromático entre 3000 e 3100cm^{-1} .

As Figuras 23 e 24 mostram a sobreposição dos espectros IV para os filmes de PVC-P e PVC-C não irradiados e irradiados a 35, 115 e 215kGy, respectivamente. Pode-se observar o aparecimento de uma banda bastante alargada na região entre 3500 e 3300cm^{-1} , que é característica de grupos OH de álcoois, que se torna mais pronunciada à medida que a dose de irradiação aumenta, tanto para o filme de PVC-P quanto para o filme de PVC-C.

Na região característica de grupos C=O de cetonas ($\sim 1725\text{cm}^{-1}$), ocorre um aumento na absorção destes grupos para o filme de PVC-P que também se torna mais pronunciado com o aumento da dose de irradiação. Entretanto o mesmo efeito não é visível para o filme de PVC-C.

De acordo com os mecanismos de reação apresentados anteriormente, equações 73 e 74, os principais produtos de reação gerados pela irradiação do PVC em presença de ar são cetonas e álcoois. Por este motivo espera-se que haja um aumento das bandas de absorção na região característica destes grupos funcionais.

Para verificar a oxidação radiolítica do PVC, foi efetuado o estudo da absorvância das bandas centradas em $\sim 3460\text{cm}^{-1}$ (δ OH) e 1725cm^{-1} (δ C=O).

Para calcular a absorvância, foi traçada a melhor linha base de cada região do espectro e, então determinou-se a absorvância, que corresponde ao logaritmo na base dez do recíproco da transmitância⁽³¹⁾, sendo:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (75)$$

onde, A é a absorbância, I_0 é a intensidade da radiação IV incidente e I é a intensidade da radiação transmitida.

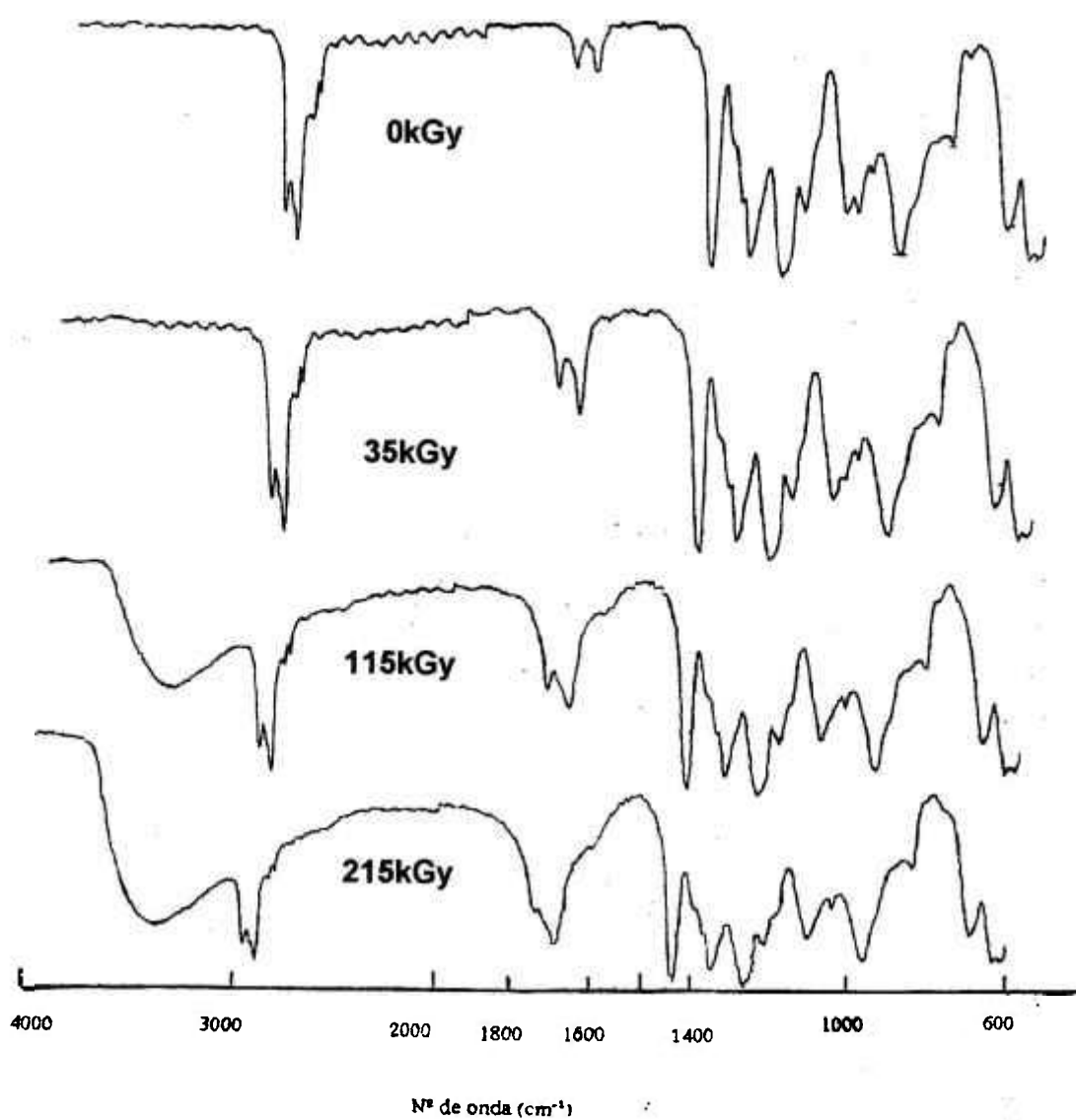


Figura 23 - Espectros IV para o filme de PVC-P.

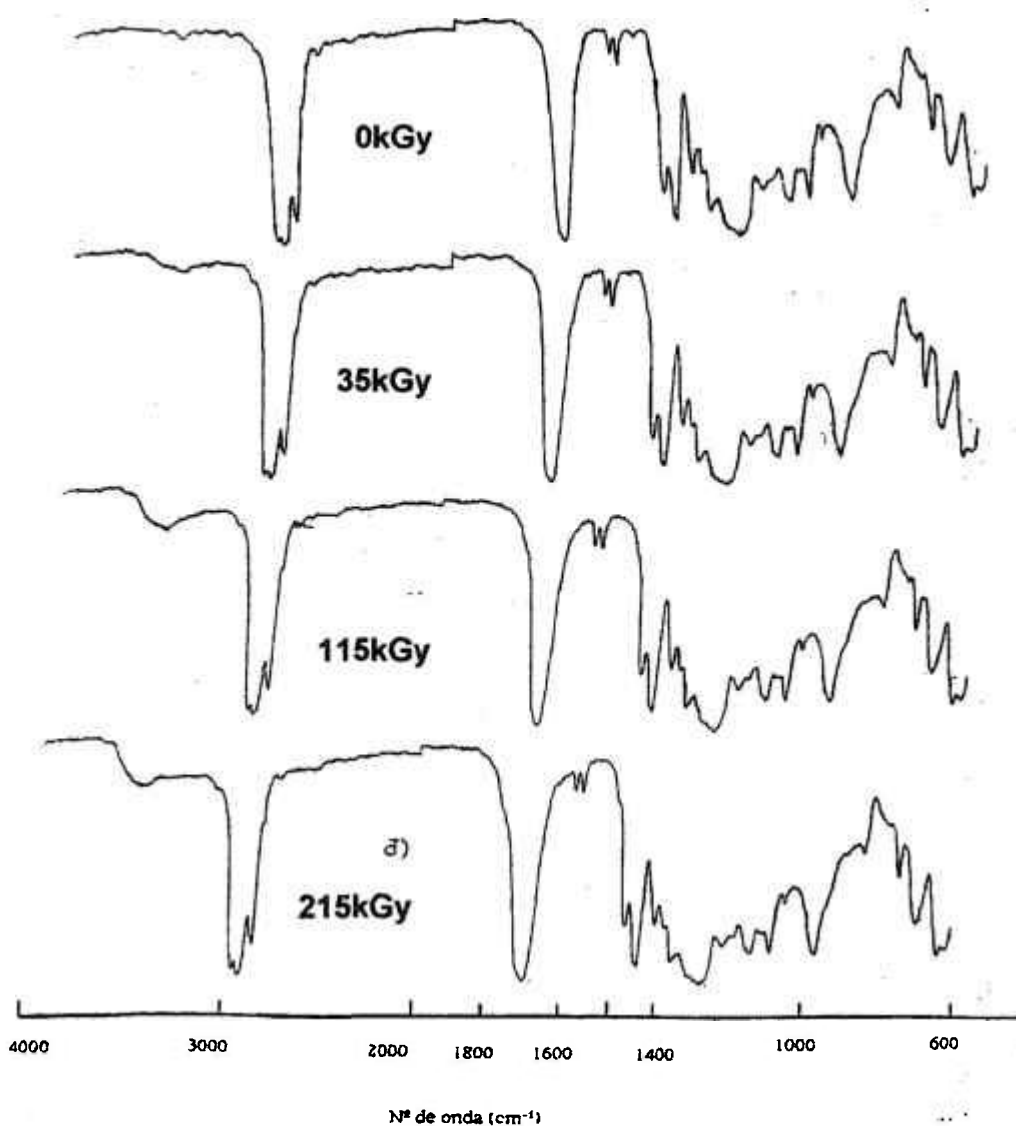


Figura 24 - Espectros IV para o filme de PVC-C.

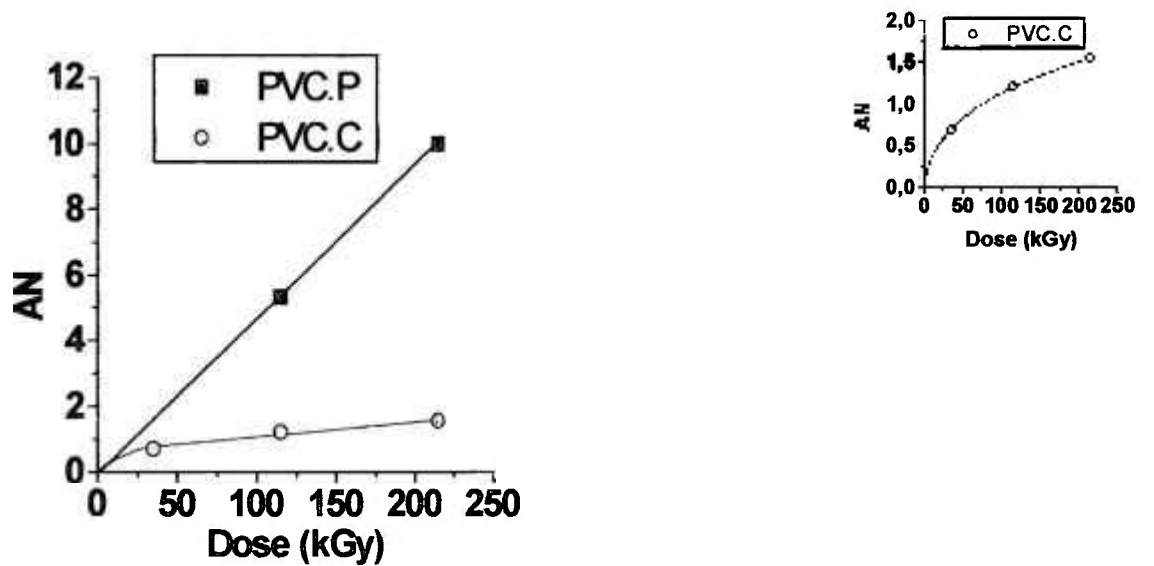
A Tabela 8 apresenta os valores das absorbâncias, calculadas de acordo com a equação descrita acima, e também os valores normalizados para cada região estudada.

A partir dos dados obtidos na Tabela 8, foram traçadas as curvas da densidade óptica em função da dose de irradiação para os filmes de PVC-P e de PVC-C em 3460cm^{-1} (Figura 25) e 1725cm^{-1} (Figura 26).

Tabela 8 - Variação da absorbância para o PVC-P e para o PVC-C.

DOSE (kGy)	PVC-P				PVC-C			
	3460cm ⁻¹		1725cm ⁻¹		3460 cm ⁻¹		1725 cm ⁻¹	
	A	AN ^(a)	A	AN ^(a)	A	AN ^(a)	A	AN ^(a)
0	0,00	0,00	0,08	0,41	0,00	0,00	1,97	10,00
35	-	-	0,23	1,17	0,04	0,69	1,86	9,44
115	0,31	5,34	0,37	1,88	0,07	1,21	1,75	8,88
215	0,58	10,00	0,62	3,15	0,09	1,55	1,69	8,58

(a) Absorbância normalizada.

Figura 25 - Efeito da dose na absorbância em 3460cm⁻¹.

Pela Figura 25, observa-se que até 35kGy não ocorre nenhuma alteração na absorbância do PVC-P em 3460cm^{-1} , possivelmente devido às franjas de interferência presentes nesta região. Entretanto a partir desta dose o aumento torna-se bastante acentuado. Este aumento da absorbância na região de 3460cm^{-1} é bem definido para o PVC-C a partir de 35kGy.

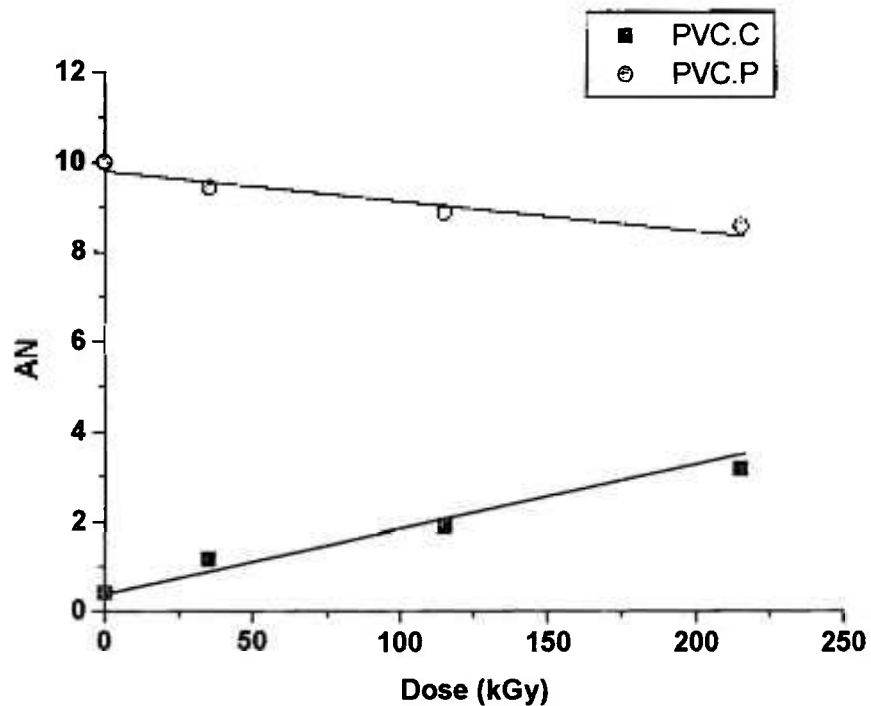


Figura 26 - Efeito da dose na absorbância em 1725cm^{-1} .

Na região próxima a 1725cm^{-1} , Figura 26, ocorre um aumento bastante pronunciado na absorbância do PVC-P a partir de doses bem baixas. O filme de PVC-C, por sua vez apresentou uma diminuição na absorbância. Este fato pode ser um indicativo de que não estejam ocorrendo variações nos grupos $\text{C}=\text{O}$, provenientes da interação da radiação com o polímero, ou então que esta variação foi tão pequena que não pôde ser observada devido a interferência dos

grupos C=O do plastificante. A diminuição na absorbância destes grupamentos é consequência da quebra destas ligações presentes no DOP, com liberação de CO e CO₂⁽³⁶⁾. Por outro lado o aumento na absorbância em 3460cm⁻¹ confirma o mecanismo apresentado na equação 73, que sugere a formação de álcoois e cetonas em igual concentração. Entretanto pode-se observar a boa proteção radiolítica do PVC-C, comparada à do PVC-P que sofre variação bastante acentuada nas duas regiões (3460cm⁻¹ e 1725cm⁻¹).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os ensaios de GPC mostraram que o PVC-P, irradiado à temperatura ambiente e na presença de ar, sofre predominantemente cisão da cadeia principal com uma diminuição acentuada da \overline{M}_n em doses de 25kGy, que é a dose de esterilização. Porém acima de 35kGy observou-se um ligeiro aumento na \overline{M}_n , o qual foi atribuído a reticulações na cadeia polimérica, devido a cisões das ligações C-Cl, diminuindo assim o impedimento estérico entre os macrorradicais. Por outro lado, o PVC-C, irradiado nas mesmas condições, apresentou uma predominância das reações de reticulação. Entretanto, nas doses de esterilização a variação da \overline{M}_n foi de apenas 0,7%. Este fato demonstra que os estabilizantes, antioxidantes e o plastificante (DOP), presentes na composição do polímero, protegeram o PVC-C da cisão radiolítica da cadeia principal, favorecendo as reações de reticulação.

O PVC-P apresentou uma pequena diminuição na T_g com o aumento da dose, indicando um aumento da mobilidade em torno das ligações nas extremidades da cadeia polimérica, com conseqüente aumento do volume livre. Esta variação na T_g confirma a predominância de reações de cisão.

apresentou nenhuma variação na T_r , no intervalo de dose estudado (0-100kGy) ou mesmo quando se variou a TD (0,5-50kGy/h), mostrando que a pequena variação da \overline{M}_n até doses de 100kGy não foi suficiente para promover alterações significativas nestas propriedades. A variação da TD em até 10 vezes a TD normalmente utilizada pela EMBRARAD não alterou as propriedades mecânicas do material na dose de esterilização, mostrando que o PVC-C pode ser radioesterilizado com segurança em outras fontes comerciais.

A irradiação do PVC-P, à temperatura ambiente no vácuo, forma radicais polienil, provenientes da desidrocloração do polímero, que são bastante estáveis na ausência de ar. Estes radicais reagem rapidamente com o oxigênio do ar dando origem a duas espécies paramagnéticas diferentes, sendo uma atribuída a radicais peroxil e outra a radicais alcóxil. Os radicais peroxil formam-se em quantidade aproximadamente 20 vezes maior que os radicais alcóxil, mostrando que estes formam-se à partir de radicais polienil, enquanto que os radicais alcóxil formam-se à partir de radicais cloroalquil.

Estes radicais não foram observados nas amostras de PVC-C irradiadas nas mesmas condições, demonstrando a boa proteção radiolítica do polímero.

Quando a irradiação foi realizada na presença de ar observou-se a presença de radicais peroxil e alcóxil tanto nas amostras de PVC-P como nas amostras de PVC-C. A quantidade de radicais alcóxil porém é maior que a de radicais peroxil. Entretanto, estes radicais apresentaram um decaimento mais lento que os mesmos radicais observados após a exposição ao ar das amostras irradiadas no vácuo. A diminuição na velocidade de decaimento e o aumento na

concentração de radicais livres no sistema, mostram que a presença de ar favorece a formação de radicais cloroalquil-peroxil, os quais se recombinam dando origem a dois novos radicais alcoxil.

A quantidade de radicais formados pela irradiação do PVC-C, nas mesmas condições, foi muito menor, mostrando a boa proteção radiolítica do polímero.

A presença de grupos OH, foram observados por espectroscopia IV, tanto para nas amostras de PVC-P como nas amostras de PVC-C. As bandas de absorção características destes grupos tornaram-se mais intensas com o aumento da dose, apesar deste efeito ser mais pronunciado nas amostras de PVC-P. Na região característica dos grupos carbonila (C=O), o PVC-P também apresentou uma intensificação das bandas de absorção, enquanto que o PVC-C apresentou uma ligeira diminuição destas bandas, que foi atribuída a cisões das ligações C-O do plastificante.

As propriedades ópticas do material não foram investigadas, entretanto não se observou nenhuma alteração na coloração de filmes com espessura inferior a 0,07mm, sugerindo-se um estudo das propriedades ópticas do PVC-C com diferentes espessuras. Porém a presença de grupos cromofóros, provenientes da desidrocloração do PVC com formação de insaturações conjugadas e da oxidação radiolítica do polímero, é responsável pelo amarelamento das amostras que chega a marrom escuro em doses acima de 150kGy.

Nas doses de esterilização o PVC comercial (PVC-C) não sofreu nenhuma alteração significativa de suas propriedades. Algumas alterações ocorreram somente acima de 80kGy.

Os artefatos médicos, confeccionados com PVC-C, podem ser radioesterilizados 3 (três) vezes, sem que haja alteração de suas propriedades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ARTANDI, C.: **FIRST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE USE OF IONIZING RADIATION FOR THE STERILIZATION OF MEDICAL PRODUCTS**. December, 6 - 9th 1964. Roskild. **Proceedings...** Roskild: Establishment of the Danish Atomic Energy Commission, 1964.
- (2) BILLMEYER Jr., F.W., **Textbook of polymer science**, 3th ed., John Willey & Sons, New York, 1984.
- (3) BRYDSON, J. A., **Plastics materials**, p. 182-247.
- (4) CHARLESBY, A. ; **Plastics**, v.18, p.142, 1953
- (5) CHARLESBY, A. , **Radiation processing of polymers progress in rubber and plastics technology**, Silver Spring, v. 1, n. 2, 1985.
- (6) CORISH P. J., (editores) **Encyclopedia of polymer processing & applications**, Pergamon Press. Oxford, New York, Seoul, Tokyo, 1th ed., 1992.
- (7) CLEGG, D. W.; VOLLIER, A. A., **Irradiation effects on polymers**. Elsevier Applied Science. London and New York, 1991.
- (8) DECKER, C.; **Degradation and stabilization of PVC.**, Owen, E. D. (ed.), Elsevier Applied Science publishers, london and New York.
- (9) FELBECK, D. K., **Introdução aos mecanismos de resistência mecânica**. São Paulo: editora Edgard Blücher Ltda., 1971.
- (10) GEORGE, L., **The encyclopedia of spectroscopy**, Clark - New York - Chapman & Hall Ltd., London, 1960.
- (11) GÜVEN, O. AND UZUN, C., **Radiat. Phys. Chem.**, v.42, n. 4-6, p.1047-1050, 1993.
- (12) GUY, A. G., **Ciência dos materiais**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1980.

- (13) INFORMAÇÕES TÉCNICAS DA EMBRARAD S/A.
- (14) INFORMAÇÕES TÉCNICAS DA SOLVAY DO BRASIL S/A.
- (15) ISHIGAKI, I.; YOSHII, F., *Radiat. Phys. Chem.*, v. 39, n. 6, p. 527-533, 1992.
- (16) KELLENT, T., *Polymer degradation*, New York, Van Reinhold Company, 1983.
- (17) LANDFIELD, H., *Radiat. Phys. Chem.*, v. 15, p. 34-45, 1980.
- (18) MALCOLM DOLE (ed.), *The radiation chemistry of macromolecules*.
Academic Press - New York and London, v. 2, 1973.
- (19) MARK, BIKALES, OVERBERGER, MENGES (editores); *Encyclopedia of polymers science and engineering*, 2th ed., v. 4, 1988.
- (20) MARK, BIKALES, OVERBERGER, MENGES (editores); *Encyclopedia of polymers science and engineering*, 2th ed., v.7, 1988.
- (21) MARK, BIKALES, OVERBERGER, MENGES (editores); *Encyclopedia of polymers science and engineering*, 2th ed., v. 13, 1988.
- (19) MARK, BIKALES, OVERBERGER, MENGES (editores); *Encyclopedia of polymers science and engineering*, 2th ed., v. 17, 1988.
- (23) MILLER, A. A., *J. Phys. Chem.*; v. 63, p. 1755-1759, 1959.
- (24) MORRISON, R. T.; BOYD, R. N., *Química orgânica*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 8^a ed., 1986.
- (25) ASTM D-638, STANDARD TEST METHOD FOR TENSILE PROPERTIES OF PLASTICS, 1977.
- (26) O'DONNELL, J. H.; SANGSTER, D. F., *Principles of radiation chemistry*.
Edward Arnold Ltd., 1970.
- (27) RAMBY, B; RABECK, J. F., *ESR spectroscopy in polymer research*. Springer-Verlag - Berlin Heidelberg, New York, 1977.

- (28) SCHANABEL, W., ***Polymer degradation - principles and practical application***. Hanser International, 1981.
- (29) SEGUCHI, T.; HASHIMOTO, S.; ARAKAWA, K.; HAYAKAWA, N.; KAYAKAWA, N., KAWAKAMI, W. AND KURIYAMA, I.; ***Radiat. Phys. Chem.***; v.17, p. 195-201, 1981
- (30) SEYMOUR, R.B., CARRAHER. JR., C. E., ***Polymer chemistry - an introduction***, 2th ed., Marcel Dekker, Inc New York and Basel, 1988
- (31) SILVERSTEIN, R.M., CLAYTON BASSER, G., T. C. MORRIL; ***Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos***. Guanabara-Koogan, 5^a ed. p. 86-152, , 1994.
- (32) SKIENS, W. E., ***Radiat. Phys. Chem.*** v. 15, p. 47-57, 1980.
- (33) SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J., ***An introduction to radiation chemistry***. John Wiley & Sons, 3th ed, 1990.
- (34) STEVENS, M. P., ***Polymer chemistry - an introduction***, New York - Oxford University, 2th ed., 1990.
- (35) STOKES, S. & CARENGA, M., ***J. Appl. Polym. Sci.***, v.16, p.527-533, 1972.
- (36) TERENCE, M. C., ***Efeito da Radiação Gama no Policarbonato DUROLON FN 2200***. São Paulo, 1996 (Dissertação de mestrado - IPEN/CNEN-SP).
- (37) TITOW, W. V., ***PVC technology***, 4th ed., Elsevier Applied Science Publishers Ltd., England, v. 4-7, 1984.
- (38) VERESHCHINSKII, I. V.; PIKAEV, A. K., ***Introduction to Radiation Chemistry***, 1964.
- (39) WILLARD, H.; MERRIT, L.; DEAN, J., ***Análise instrumental***, Fundação Calouste Gulbenkian, 2^a ed., 1979.

(40) WYARD, S. J., (editor), ***Solid state biophysics***. McGraw Hill Book Company
- New York, 1969.

(41) ZAHRAN, A. H., HEGAZY, E. A AND EZZ ELDIN, F. M., ***Radiat. Phys. Chem.*** v. 26, n. 1, p. 25-32, 1985..