

3º Congresso Brasileiro de Polímeros,
Rio de Janeiro, RJ, 30 de outubro - 2
de novembro, 1995
v. 2, p. 760-763

IPEN / CNEN - SP
BIBLIOTECA
Produção Científica

COLEÇÃO PTC
DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO

Caracterização por FTIR e Alguns Aspectos do Efeito da Radiação Gama na Resina Éster-vinílica

Liu, Daniel C. H.; Guedes*, Selma M. L.; Riella, Humberto G.

Ministério da Marinha
COPESP-Coordenadoria para Projetos Especiais
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 CEP05508-900, São Paulo, S.P.

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN/CNEN
Caixa Postal 11049, CEP 05499-970, São Paulo, S.P.

ABSTRACT

The interaction of gamma radiation with polymer materials provokes molecule structure changes, one of them is color change deriving from new radicals formation, possibly phenoxi and/or phenyl. The intensity variation of the color is measured by optical density. Up to maximum dose studied (1MGy), spectra of FTIR showed little modifications on functional structure. With dose of 1 MGy occurred lightly oxidation, which increased carbonyl group concentration.

INTRODUÇÃO

As instalações nucleares utilizam resinas de troca iônica, principalmente nos seus sistemas de purificação da água utilizada no resfriamento do reator, onde as resinas são facilmente contaminadas pelos radionuclídeos. Uma das formas apropriadas para acondicionar as resinas exauridas, visando à segurança em relação ao meio ambiente, é imobilizá-las em um agente de solidificação. A matriz imobilizada reduz a mobilidade dos radionuclídeos, diminuindo a probabilidade de liberação dos mesmos ao meio ambiente, durante a estocagem intermediária, transporte e a disposição final.

Diversos materiais (cimento, betume, polímero, vidro, etc) podem ser utilizados como agente imobilizador. Cada material apresenta suas vantagens e limitações. Atualmente, o cimento é amplamente utilizado devido ao baixo custo de matéria prima e todos os processos baseiam-se na engenharia civil, onde as técnicas são bastante consagradas. Entretanto, o cimento é extremamente sensível quimicamente em relação a diversos tipos de rejeitos a serem imobilizados, a menos que os mesmos sejam tratados previamente. Além deste problema, a matriz de cimento é altamente porosa, o que contribui para aumentar a taxa de lixiviação. A fração de rejeito incorporado é baixa (até 15% em peso), comparada com outros materiais mencionados.

Considerando as principais deficiências do cimento mencionadas anteriormente, as novas pesquisas, nesta área, têm se voltado para o propósito de pesquisar outros agentes alternativos, visando a melhoria das características da matriz imobilizada para substituir o cimento.

A interação da radiação gama com o polímero provoca várias alterações na estrutura do material, dependendo da intensidade da radiação. Neste trabalho, dando continuidade ao trabalho já iniciado [1], a resina éster-vinílica foi utilizada como agente imobilizador. Alguns aspectos das propriedades do polímero são mostrados, tais como a variação da densidade óptica em função da dose de irradiação e a análise dos espectros obtidos através do espectroscopia de absorção na região de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostraram que, até a máxima dose estudada de 1 MGy, a resina éster-vinílica é bastante resistente à radiação, pois poucas alterações na sua estrutura funcional foram observadas.

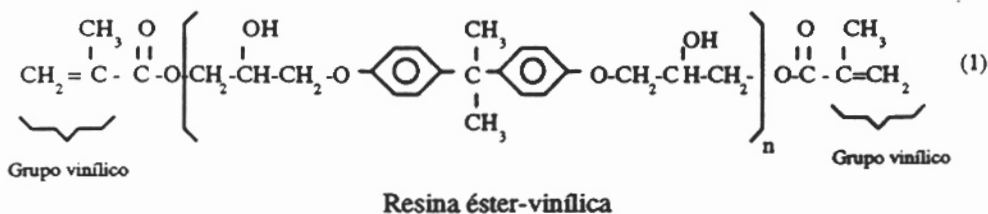
MATERIAIS E MÉTODO

A resina éster-vinílica utilizada foi a do tipo Arakene XB3051, cuja massa específica é de 1,15g/cm³, produzida pela empresa Ciba-Geigy S.A. A mistura da resina com os componentes endurecedores (MEK, Co e DMA) foi realizada manualmente e a cura do polímero foi em temperatura ambiente. As amostras foram expostas à radiação Gama, proveniente de uma fonte de ⁶⁰Co, em forma panorâmica, obtendo-se as doses 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1 MGy.

A densidade óptica foi obtida através do densitômetro Macbeth, modelo TD502, e os espectros de absorção na região de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos através do espectrofotômetro da Perkin-Elmer, modelo 1760, com resolução de 4 cm⁻¹ e 4 scans. Para este ensaio as amostras foram tomadas em forma de pó, misturadas com KBr na proporção de 1 para 200 (em peso), respectivamente, formando uma pastilha apropriada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A resina éster-vinílica é um polímero termofixo, cuja fórmula molecular é mostrada na equação (1).



A resina éster-vinílica, por apresentar insaturações na sua estrutura molecular, se contrai até 7% em volume durante a solidificação[2] e, possivelmente por este motivo, uma das superfícies dos corpos de prova obtidos apresentou deformação vulgarmente chamada de "estrias". A Figura 1 mostra tais deformações (indicadas por setas).



Figura 1: Resina éster-vinílica com deformação superficial.

A Tabela 1 mostra as densidades ópticas obtidas, onde se observa que, à medida que se aumenta a dose de radiação, a densidade aumenta. No entanto, com dose de 1 MGy a densidade diminuiu. O aumento da densidade foi possivelmente devido à formação de radicais fenil ou fenóxi, que são responsáveis pela coloração amarela[3]. Com 1 MGy, esses radicais foram degradados provavelmente pelo processo de oxidação, uma vez que a irradiação foi realizada na presença do ar, o qual causou um ligeiro aumento na formação do grupo carbonila, identificado através do espectro de FTIR.

Tabela 1: Densidade óptica da resina éster-vinílica em função das doses.

Dose (MGy)	Dens. Óptica	Desvio Padrão
0	0,19	0,01
0,25	0,22	0,01
0,5	0,32	0,01
0,75	0,39	0,01
1	0,26	0,01

A Figura 2 mostra a variação de cor devido à interação da resina éster-vinílica com a radiação gama, na qual é observado o aumento da tonalidade da cor (amarela) à medida que se aumenta a dose de irradiação.

A Figura 3 mostra os espectros de FTIR, tendo sido irradiadas as amostras com doses variando entre 0 e 1 MGy. No espectro da resina éster-vinílica não irradiada foi identificada a presença do grupo

amina nas bandas 3435 cm^{-1} , o que corresponde às vibrações de estiramento N-H e 1607 cm^{-1} correspondente à deformação N-H. As bandas da região 3026 cm^{-1} são identificadas como estiramento C-H do alceno.

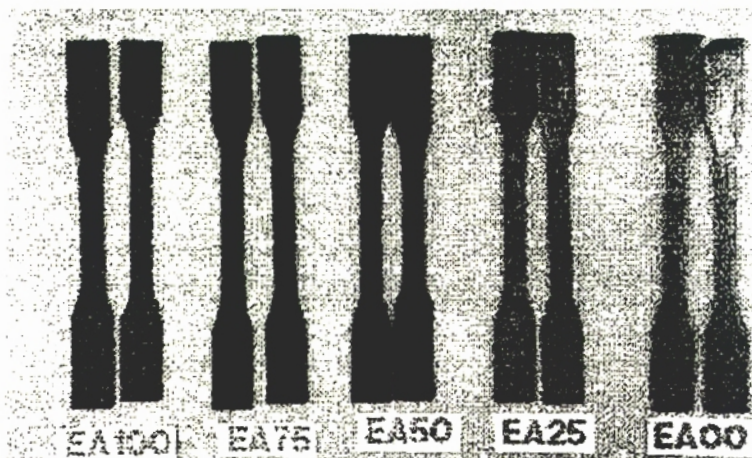


Figura 2: Variação de cor da resina éster-vinílica em função das doses. EA00 = 0 MGy; EA25 = 0,25 MGy; EA50 = 0,5 MGy; EA75 = 0,75 MGy e EA100 = 1 MGy.

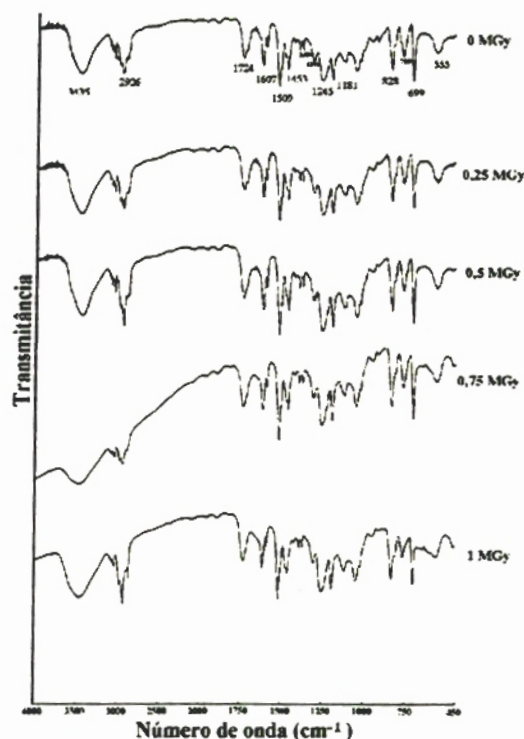


Figura 3: Espectros FTIR da resina éster-vinílica irradiada com diferentes doses.

O grupo éster correspondente à banda de 1724 cm^{-1} é devido ao estiramento ($-\text{COO}-$). O estiramento C-C das ligações múltiplas aromáticas é caracterizado pelas bandas em 1607 e 1509 cm^{-1} . A banda em 1453 cm^{-1} corresponde à deformação C-H do grupo alceno.

As bandas da região de 1384 cm^{-1} correspondem ao estiramento O-H do grupo hidroxila. O grupo éster aromático corresponde às bandas em 1296 , 1245 e 1181 cm^{-1} . As bandas em 828 , 759 e 699 cm^{-1} são

deformações C-H do anel aromático. A banda em 699 cm^{-1} corresponde à deformação angular fora do plano do C-H olefínico.

Quando a resina éster-vinílica foi irradiada com dose até 1 MGy, poucas alterações na estrutura funcional foram observadas. Determinaram-se os índices de amina e de carbonila, calculando-se a razão entre as alturas das bandas correspondentes 3435 e 1724 cm^{-1} , respectivamente, e a banda 1608 cm^{-1} correspondente à absorvância da deformação axial das ligações C=C do anel aromático, que é estável radioliticamente. A Figura 3 mostra os índices de amina e carbonila em função de doses, na qual o índice de amina permaneceu constante e o índice de carbonila sofreu um ligeiro aumento, principalmente quando a dose foi de 1 MGy, indicando a oxidação do mesmo. Os resultados obtidos neste trabalho, junto com os resultados obtidos no trabalho inicial[1], mostraram que a resina éster-vinílica é, de maneira geral, bastante resistente radioliticamente até a dose estudada.

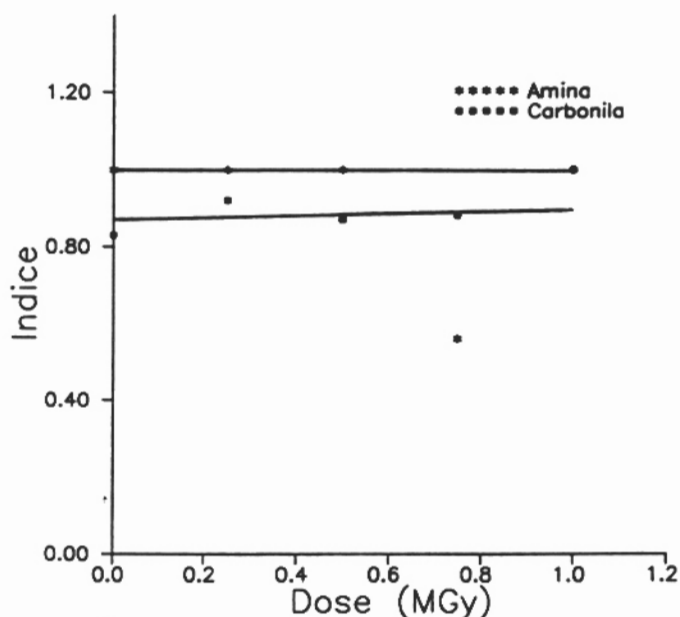


Figura 3: Índices de amina e carbonila em função doses de irradiação.

CONCLUSÕES

Embora os resultados mostrarem que poucas alterações foram observadas na estrutura funcional da resina éster-vinílica, indicando a mesma ser bastante resistente à radiação (até dose de 1 MGy), a contração da resina éster-vinílica durante a cura requer maiores cuidados na utilização deste material no processo de imobilização de rejeitos radioativos, uma vez que este fenômeno pode causar trincas na matriz imobilizada, enfraquecendo suas propriedades mecânicas. O índice de carbonila aumentou ligeiramente até a máxima dose estudada, indicando possivelmente a ocorrência de oxidação.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à empresa Ciba Geigy S.A. pelo fornecimento de matéria-prima e disponibilidade de equipamentos e instrumentos; aos engenheiros Luiz C. Lago e Cecília A. S. S. Valentin, os quais muito contribuíram para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Liu, C. H.; Guedes, S. M. L.; Riella, H. G., *Efeito da Radiação na Matriz de Éster-vinílica Incorporada com Resina de Troca Iônica*. Anais do 11oCBECIMAT, V.2, P.1161.
- [2] Launikitis, M. B. Vinyl Ester Resins. In: Lubin, G. ed. *Handbook of Composites*. New York, N.Y., Van Nostrand Reinhold, 1982. p 38.
- [3] Araújo, E. S. *Degradação e Estabilidade Radiolítica do Policarbonato*. São Paulo, 1993. (Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).