

EFEITO DA IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS SOBRE AS
CARACTERÍSTICAS VISCOSIDADE/TEMPERATURA DE DERIVADOS DA CELULOSE

N.L. DEL MASTRO, A.L.C.H. VILLAVICENCIO E M.C.R. YAMASAKY

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CAIXA POSTAL 11049 05499- SÃO PAULO - SP

Resumo

A relação direta entre a viscosidade intrínseca e o peso molecular de polímeros, permitiu acompanhar o processo de degradação, "cross-linking" ou agregação induzida pela radiação com feixe de elétrons em soluções aquosas de carboximetilcelulose e hidroxietilcelulose. As mudanças na viscosidade foram relacionadas com as doses de radiação, de $2,5 \times 10^4$ Gy até 25×10^4 Gy, a 5°C, 25°C, 50°C e 75°C medidas a diferentes intervalos após a irradiação. Os resultados mostram as características do decréscimo da viscosidade em função dos parâmetros citados e de cada polímero em particular.

Abstract

The direct relationship between intrinsic viscosity and molecular weight of polymers allowed to attend the aggregation, cross-linking and degradation processes induced by electron beam irradiation on carboxymethylcellulose and hydroxyethylcellulose in aqueous solutions. The changes in viscosity were related to irradiation doses from 2.5×10^4 Gy to 25×10^4 Gy at 5°C, 25°C, 50°C and 75°C measured at different intervals after irradiation. The results showed the viscosity decrease characteristics as a function of those parameters for each one of the polymers.

1. Introdução

A química da radiação de polímeros, em especial dos derivados da celulose, apresenta grande interesse em relação a seu potencial de aplicação em processos industriais bem como a necessidade do conhecimento dos efeitos das radiações sobre macromoléculas de um modo geral. Uma das características mais importantes de qualquer polímero é seu peso molecular. A radiação pode afetar o peso molecular fundamentalmente de duas maneiras: pode aumentá-lo através de "cross-linking" ou pode diminuí-lo mediante a indução da degradação da cadeia principal. Um terceiro processo que é possível em princípio, é uma excisão na cadeia principal do polímero sendo que ao menos um dos fragmentos se ligue à cadeia principal de uma molécula vizinha, dando origem a uma cadeia ramificada de peso molecular maior. Este processo é análogo à formação, a partir de um carboidrato simples, de produtos de peso molecular intermediário entre o peso molecular inicial e duas vezes este. Esse tipo de fenômeno ocorre normalmente em certa medida, mas não há evidências que seja de grande importância^[1].

Vários autores descreveram nos últimos anos, o aumento da degradação de materiais celulósicos como consequência da exposição à radiação gama ou feixe de elétrons, medida pelo aumento de carboidratos solúveis ou digestibilidade "in vitro" ou "in vivo"^{[2]. [3]. [4]. [5]}.

A degradação de polímeros do tipo dos polissacarídeos, em solução aquosa, pode ser evidenciada por um decréscimo na viscosidade, pelas propriedades eletroforéticas ou por ultracentrifugação^[6].

A viscosidade de um fluido é a propriedade pela qual ele resiste a mudanças na forma ou movimento de porções vizinhas, relativas umas às outras, sendo sua recíproca a fluidez. A viscosidade representa o atrito interno entre as moléculas, e controla o fluxo líquido em processos tais como "spraying", modelagem por injeção e revestimento de superfícies^[7].

Os polímeros escolhidos para este estudo foram carboximetilcelulose e hidroxietilcelulose. O primeiro é utilizado em tratamentos de barros, junto com detergentes para induzir suspensão de solos, em tintas por emulsão de resinas, em adesivos, em tintas para impressão, em colas têxteis e como colóide protetor. A hidroxietilcelulose também é utilizada em processos industriais sendo ambas substâncias empregadas em farmacologia como medicamento catártico^[8].

O objetivo do presente trabalho é o estudo das mudanças na viscosidade desses polímeros, induzida por efeito da radiação com feixe de elétrons, na faixa de doses de $2,5 \times 10^4$ Gy até 25×10^4 Gy, a 5°C, 25°C, 50°C e 75°C.

2. Materiais e Métodos

a) Materiais

Foram utilizadas soluções aquosas a 1% de 3 derivados da celulose de uso industrial: 1) carboximetilcelulose (CMC); 2) hidroxietilcelulose de alta viscosidade QP-100mH L: 4796y (HECA); 3) hidroxietilcelulose de média viscosidade QP 4400 H L: 4718-L (HECM).

b) Irradiação com elétrons

Foi utilizado um acelerador de elétrons Dynamitron da Radiation Dynamics Inc, Westbury, New York, nas seguintes condições operacionais: energia 1,4 MeV, corrente do feixe 13,4 mA, 84% de varredura, largura 1m. O material foi colocado em placas de Petri com espessura máxima de 0,4 cm, coberto com película de PVC, sobre bandeja com velocidade de 3,36m/min. A dose aplicada por vez foi de $2,5 \times 10^4$ Gy.

c) Medida da viscosidade

Para medir a viscosidade, utilizou-se um viscosímetro Brookfield de leitura digital Modelo DV-II, spindle SC4-18/13R a 80rpm com adaptador para pequenas amostras (8 ml) com banho termostaticado de -30°C a 130°C NESLAB RTE-110 Temperature Controlled Liquid Systems, Neslab Instruments Ltd. Newington, USA, calibrado contra fluido padrão de silicone de 5 centipoise (densidade 0,920) e 10 centipoise (densidade 0,940) a 25°C da Brookfield, segundo normas da U.S. National Bureau of Standards. A unidade de viscosidade utilizada é o poise, unidade cgs que corresponde a viscosidade de um fluido em que o gradiente de velocidade sob uma tensão tangencial de uma dina por cm² é igual a um cm por segundo, por centímetro de afastamento perpendicular ao plano de deslizamento. Os valores apresentados correspondem à média de duas determinações.

A relação entre a viscosidade intrínseca (η) e o peso molecular de polímeros está descrita pela equação empírica estabelecida por Houwink, Mark e Kuhn⁽¹⁾:

$$(\eta) = K M^a \quad (1)$$

na qual K e a são constantes independentes da concentração e do peso molecular, mas que dependem da temperatura, do tipo de polímero, de sua forma e do grau de solvatação e do solvente.

3. Resultados e Discussão

A viscosidade de uma solução está relacionada à fração do volume ocupado pelas moléculas de soluto bem como à forma destas. A medida da viscosidade é de grande utilidade particularmente nos casos que envolvem a quebra de macromoléculas em unidades menores ou no estudo de reações que são acompanhadas por processos de agregação.

No presente trabalho foi utilizada a medida da viscosidade para tentar estabelecer o grau de degradação/agregação das moléculas poliméricas, considerando a relação direta da viscosidade e peso molecular em polímeros. Na tabela I, Figs. 1,2,3 e 4 são apresentados, os dados correspondentes as 4 amostras utilizadas: CMC, HECM (amostra A), HECM (amostra B) e HECA. As amostras HECM denominadas A e B pertencem ao mesmo polímero mas irradiados em placas de diferentes tamanhos, o que induziu o mesmo padrão de comportamento em relação ao declínio da viscosidade com as doses, mas com valores absolutos diversos (Fig.2). As leituras das amostras não irradiadas ou aquelas irradiadas com doses baixas ($2,5 \times 10^4$ Gy) não puderam ser realizadas, na maioria das amostras nas condições do aparelho, por saírem da escala.

Para a CMC, com a menor dose ensaiada, já há uma completa degradação do polímero (Tab. I). Nos demais casos, há um decréscimo da viscosidade que chega a um valor mínimo e constante a partir de doses de 20×10^4 Gy. Contudo, é evidente a constância no decréscimo no caso da HECM (Figs.2 e 4) enquanto que para a HECA a dose de 15×10^4 Gy influencia de maneira diversa, induzindo um aumento dos valores da viscosidade (Fig.3). Esse comportamento diverso repete-se quando se analisa a relação da temperatura na medição da viscosidade (Figs.1-3). Em todos os casos, contudo, é maior o efeito da temperatura sobre a viscosidade para os valores menores das doses da irradiação (Fig.2).

Em geral, o decréscimo da viscosidade continua, mesmo que em menor extensão, após a irradiação, o que corrobora dados de outros autores^[9]. Mas não há mudanças porém, nas características do processo de depolimerização nesses casos (Fig.3 e 4).

Embora os processos de "cross-linking" e degradação ocorram ambos em certa extensão, um deles deve necessariamente predominar para cada valor de energia absorvida, o que poderia explicar as diferenças dos padrões de decaimento do HECA e HECM.

Considera-se que o processo de ligação cruzada ou "cross-linking" geralmente predomina para moléculas sem ramificações estéricas e aquele da degradação é de maior importância quando existem ramificações^[11]. Além das mudanças específicas relacionadas ao peso molecular, os polímeros estão

sujeitos às mudanças químicas análogas àquelas observadas com substâncias de estrutura química similar, mas de menor peso molecular.

Como as amostras foram irradiadas na forma de filmes delgados, na presença de ar, ocorreram também processos oxidativos concomitantes.

Os radicais livres formados nos polímeros dão início à depolimerização por reações em cadeia, sendo responsáveis pela degradação que ocorre. Entretanto, a depolimerização não se evidencia usualmente, exceto a temperaturas suficientemente altas para que a reação de propagação seja significativa. A irradiação com elétrons, sendo acompanhada por um sensível aumento de temperatura das amostras, exemplifica assim esse processo. Considera-se que a maior parte dos radicais livres envolvidos são aqueles formados no solvente. O oxigênio dissolvido, por sua vez, pode tanto aumentar como diminuir a degradação. Em nossas amostras, houve uma queda do pH de 7,0 para cerca de 5,0 o que corrobora dados de outros autores no sentido de que houve aumento da formação de ácidos com diminuição de formação de substâncias redutoras^[10].

A degradação da cadeia polimérica pode ser atribuída parcialmente ao ataque na ligação éter. Foi estabelecido no caso, por exemplo, de polinucleotídeos na presença de oxigênio, que a quebra da cadeia polimérica acontece como consequência da formação do radical peróxila no açúcar, pela abstração de H^[11].

A partir dos dados apresentados surge a necessidade de aprofundamento dos estudos físico-químicos de polímeros em solução, para poder estabelecer as características típicas da influência da temperatura nos valores da viscosidade. Torna-se necessária, contudo, a aplicação de simulações computadorizadas para estabelecer a dinâmica molecular atomística envolvida nessa interação^[12].

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com auxílio parcial da IAEA sob o Research Contract BRA 8/020.

Referências

1. SWALLOW, A.J.. Radiation Chemistry of Organic Compounds. Pergamon Press. Oxford. 1960. p. 148.

2. ROGERO, J. R.; DEL MASTRO - GARCIA AGUDO, N. L.; HIGA, O.; CASTAGNET, A. C. Influence of electron beam irradiation doses on the enzymatic hidrolisis of cellulosic materials. Anais da XIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica. Caxambú MG, abril, 1984.
3. HIGA, O.; DEL MASTRO - GARCIA AGUDO, N. L.; ROGERO, J. R.; CASTAGNET, A. C. Electron beam irradiation of wood. Effects on enzymatic hydrolisis. Anais da XIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica. Caxambú - MG, abril, 1984.
4. LEONHARD, J. M.; DAER, M.; HUEBNER, G.; HENNIG, A.; NEHRING, K. Gamma and electron radiation effects on straw. Radiat. Phys. Chem. 21(24):397-400, 1983.
5. GENNARI, S. M.; DEL MASTRO, N. L.; CASTAGNET, A. C. Efeito da amônia e irradiação com feixe de elétrons sobre materiais lignocelulósicos. Anais do I Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, março, 1986.
6. CAPUTO, A. Depolymerization of hyaluronic acid by X-rays. Nature, 179:1133-1134, 1957.
7. Encyclopaedia Britannica Inc. The New Encyclopaedia Britannica. Chicago, p. 459, 1979
8. WINDHOLZ, M. Ed. The Merck Index. Merck & Co., Inc. Rhaway, 1976.
9. LEACH, S. J., ed. Physical Principles and Techniques of Protein Chemistry. Academic Press, New York, p. 122, 1970.
10. BOURNE, R.J.; STACEY, M & VAUGHAN, G. The action of gamma-radiation on dilute aqueous solutions of amylase. Chem & Ind.: 573-574, 1956.
11. JONES, C.D.D.; O'NEIL, P. The kinetics of radiation-induced strand breakage in polynucleotides in the presence of oxygen: a time-resolved light-scattering study. Int. J. Radiat. Biol. 57(6):1123-1139, 1990.
12. HOOVER, W. G. Flow and plasticity via nonequilibrium molecular dynamics, UCRL-90804, CONF 8405247-3, p. 23, 11 Jun, 1984.

Tabela I. Valores da viscosidade em centipoise a diferentes temperaturas, de amostras de 1% CMC irradiadas com feixe de elétrons. a) 5h; b) 30h; c) 54h; d) 144h após a irradiação.

Temp. (°C)		Doses ($\times 10^4$ Gy)		
		0	2,5	25
a)	5	27,70	2,40	2,35
b)	25	12,90	1,10	1,00
	50	7,31	0,88	0,80
	75	4,31	0,68	0,70
c)	25	10,80	1,08	0,95
	50	6,51	0,68	0,55
	75	4,78	0,65	0,88
d)	5	19,00	1,85	1,70
	25	11,70	1,20	1,15
	50	7,21	0,85	0,75
	75	5,41	0,60	0,85

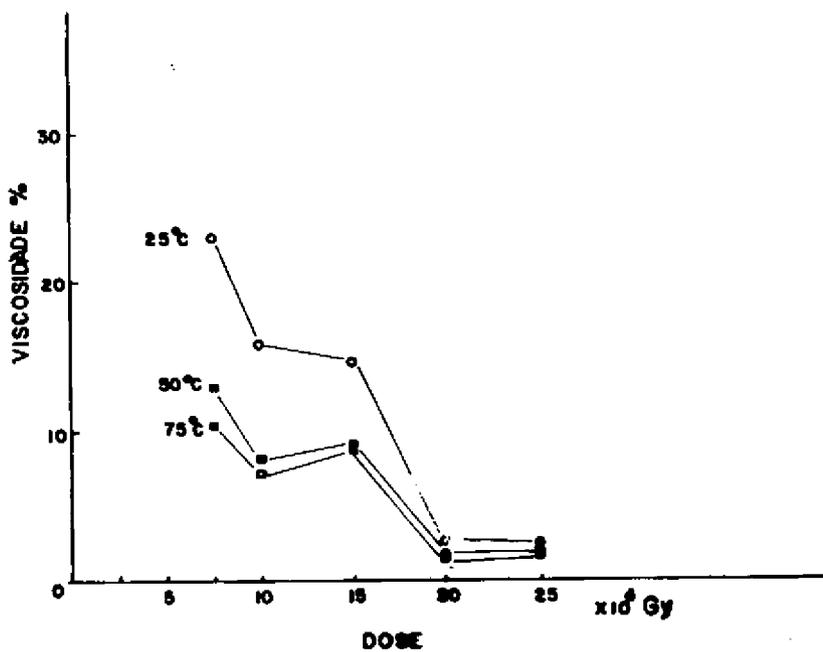


Fig.1 - Viscosidade % ("shear rate") em função da dose de radiação e da temperatura de 1% HECA.

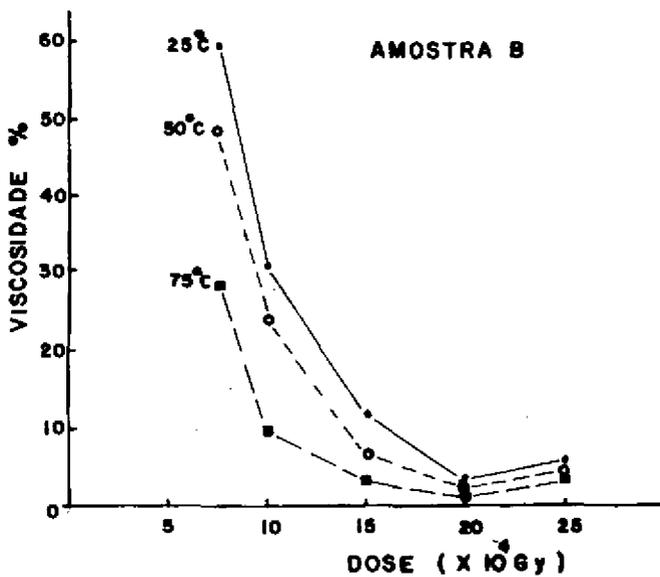
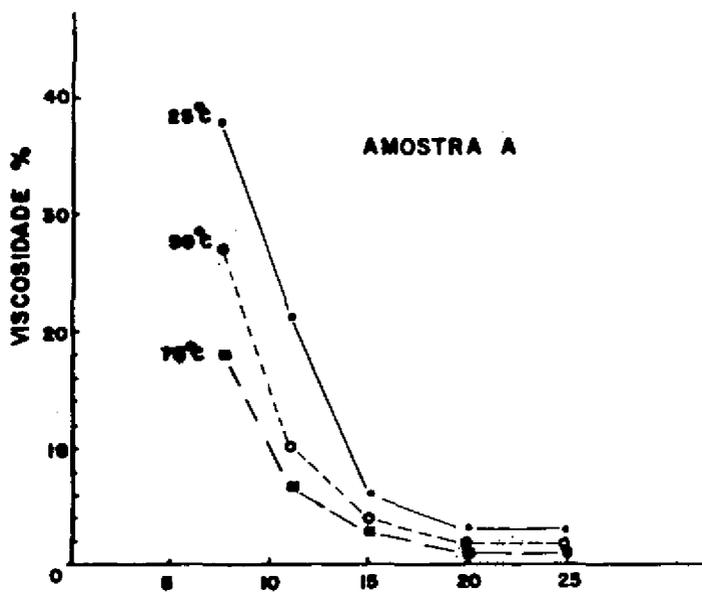


Fig.2 - Viscosidade % em função da dose de radiação e da temperatura de 1% HECM.

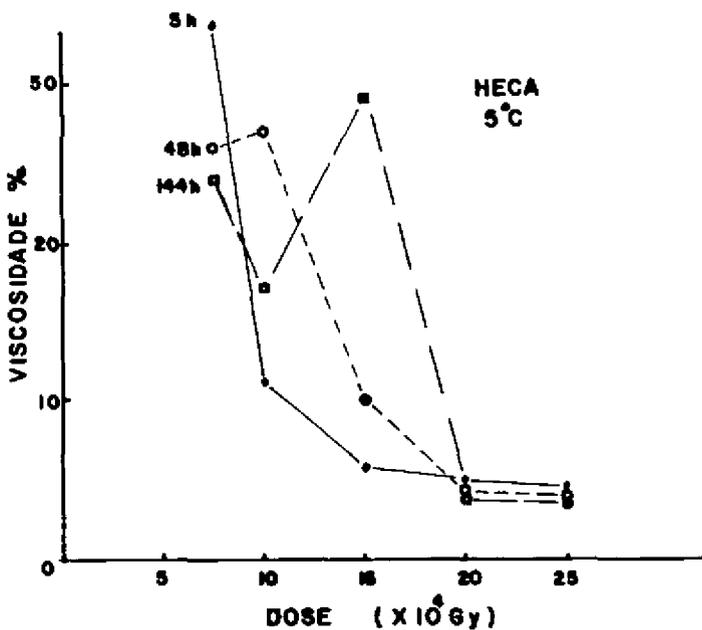
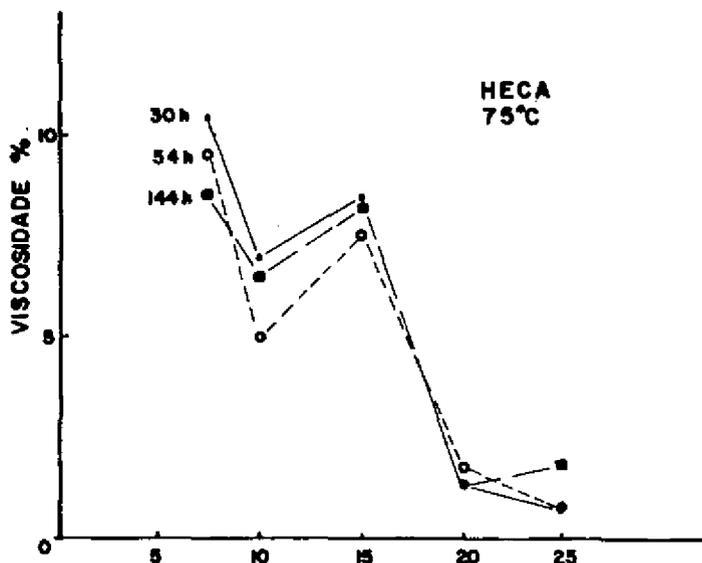


Fig.3 - Viscosidade % em função da dose de radiação e do tempo após irradiação a duas temperaturas, de amostras de 1% HECA.

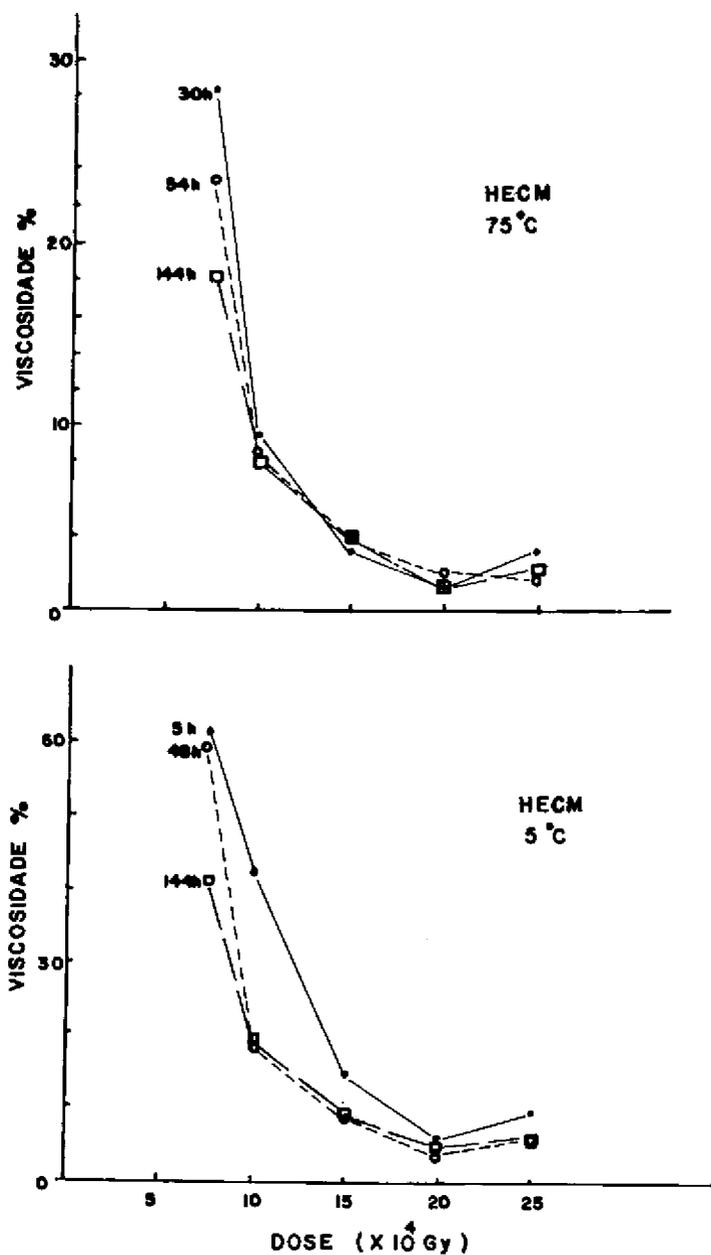


Fig.4 - Viscosidade % em função da dose de radiação e do tempo após a irradiação a duas temperaturas, de amostras de 1% de HECM.

de calibração podem ser vistos na tabela 1 expressos em coeficientes de atenuação para 195 keV. Na mesma tabela estão colocados os valores teóricos e as diferenças para cada coeficiente.

Na figura 3 é apresentada a curva de calibração onde é expressa a densidade em função do coeficiente de atenuação calculado, sendo a curva utilizada para a obtenção da densidade do calcâneo, que corresponde a um valor de $1,19 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$. A medida de densidade do osso através da Tomografia Computadorizada fornece uma densidade de $1,14 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$.

6.0 - COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

Analisando os resultados obtidos, verificamos uma precisão excelente para as medidas de alumínio (1,2%), e valores mais elevados para os ácidos orto-fosfórico (6%) e álcool iso-propílico e água (11%).

Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que o hidrogênio possui uma grande seção de espalhamento e com isso aumenta a taxa de contagens devido ao espalhamento múltiplo [7], que altera o valor do coeficiente de atenuação calculado pelo sistema.

Um resultado mais preciso só será obtido se for efetuada uma correção para esse fator, que depende do desenvolvimento de um modelo teórico que está sendo desenvolvido.

O valor de densidade obtido para a medida óssea fica bastante próximo do valor obtido por tomografia, o que confirma a eficiência do método para emprego em medida de densidade óssea "in vivo", desde que seja utilizada uma fonte de energia mais adequada para reduzir a dose aplicada ao paciente.

Espera-se também, que a correção do espalhamento múltiplo melhore a precisão do sistema na determinação de densidade em geral, e principalmente em caso de medidas ósseas.