

PROCESSO ALTERNATIVO DE VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL INDUZIDO POR RADIAÇÃO IONIZANTE

SELMA MATHEUS LOUREIRO GUEDES (Palestrante)

Chefe do Grupo de Química das Radiações
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP

ANGELINA MARIA CONTIM

Gerente de Produção e Desenvolvimento
Fábrica de Artefatos de Látex São Roque S.A.

RESUMO

O látex de borracha natural, concentrado a 60%, foi vulcanizado com feixe de elétrons e com raios gama, na presença de radio-sensibilizadores (CCl_4 e acrilato de n-butila), ao invés de ser vulcanizado pelo processo térmico convencional, na presença de enxofre.

A eficiência dos radio-sensibilizadores foi estudada na ausência e na presença de um agente oxidante (H_2O_2), e também, em função da concentração relativa entre ambos, na faixa de 0 a 10 pbs.

O efeito da dose nas propriedades mecânicas do látex vulcanizado mostrou que o acrilato de n-butila (volátil) pode substituir o CCl_4 (tóxico) na aplicação industrial deste processo.

O estudo comparativo dos produtos fabricados (luvas cirúrgicas e bexigas coloridas) pelos dois processos de vulcanização do látex (com enxofre e induzida por radiação ionizante), mostrou a necessidade de pequenas modificações nos parâmetros que envolvem o processo alternativo induzido por raios gama. No processo alternativo induzido por feixe de elétrons há necessidade de maiores modificações, especialmente na etapa de irradiação.

I - INTRODUÇÃO

O processo de vulcanização do látex de borracha natural (LBN), na presença de enxofre

é o mais empregado mundialmente, embora já exista um processo alternativo de vulcanização, com vantagens econômicas e produzindo artefatos com melhores qualidades. Esse processo alternativo é a vulcanização do látex de borracha natural induzida por radiação ionizante (VLBNR)^(1,3). Consiste em um método de reticular o 1-4 cispoliisopreno, disperso em fase aquosa, que acontece como consequência da interação da radiação ionizante (feixes de elétrons ou raios gama) com as moléculas poliméricas da borracha⁽⁴⁾.

Os produtos obtidos pelo processo VLBNR apresentam melhores propriedades relativas aos aspectos de saúde, toxicológicos e ambientais do que aqueles obtidos pelo processo térmico convencional, porque:

a) não contém S, ZnO e nem nitrosaminas, portanto quando incinerados não produzem poluentes.

b) apresentam baixa citotoxicidade. Por isso encontram aplicações na fabricação de suprimentos médicos, artefatos que estarão em contato com alimentos e brinquedos que poderão ser colocados na boca;

c) alta transparência (98% contra 75% pelo processo convencional) e maciez. Por isso encontram muitas aplicações médicas, como balões óticos a LASER, drenos, luvas, cateteres etc.

Na década de 60, muitas pesquisas sobre

VLBNR foram realizadas na Inglaterra, na Rússia e em outros países (5). Entretanto, na década de 70, o interesse por esse processo foi insignificante devido à inviabilidade econômica e à baixa qualidade dos artefatos. Porém, em 1982, a IAEA retoma essas pesquisas, juntamente com o Japão e outros países asiáticos, com o objetivo de tornar esse processo comercial (6).

Recentemente, as pesquisas para tornar o processo VLBNR economicamente vantajoso tem-se acentuado, em três aspectos básicos: melhorar a qualidade dos artefatos, desenvolver irradiadores de baixo custo e estudar o processo propriamente dito que inclui a influência de radio-sensibilizadores (7-8). Cálculos realizados indicam que doses menores que 10 kGy tornam o processo competitivo com o convencional (7).

Hoje em dia, alguns países europeus e asiáticos já fabricam artefatos pelo processo VLBNR (3,4), tais como luvas, balões óticos a LASER, drenos, preservativos etc.

II - O PROCESSO VLBNR

No Brasil, o processo VLBNR é praticamente desconhecido e o processo térmico convencional é o único utilizado. Desta forma pretende-se iniciar a divulgação e o estudo desse processo alternativo no Brasil.

No processo VLBNR, a etapa de vulcanização é única e ocorre à temperatura ambiente, quando as partículas de borracha natural, dispersas na água, são irradiadas. A Figura 1 e a Figura 2 mostram, respectivamente, as etapas gerais do processo térmico convencional e do processo VLBNR, para a obtenção de artefatos por imersão. Enquanto que no processo térmico convencional existem três etapas de aquecimento, no processo VLBNR tanto a vulcanização como a secagem são feitas à temperatura ambiente. As vantagens que o processo VLBNR apresentam sobre o convencional são:

- a) maior estabilidade química quando o látex é irradiado (9 meses);
- b) menor consumo de produtos químicos;
- c) simplicidade do processo e facilidade de controle;
- d) menor consumo de energia.

Um esquema do processo VLBNR é apresentado na Figura 3 (2). Na unidade de emulsificação [1] o radio-sensibilizador é emulsionado em água durante a agitação vigorosa, promovida por um agitador elétrico. Essa emulsão e o LBN são transferidos para a unidade de mistura [2], onde a mistura é agora agitada lentamente. A mistura, amadurecida por várias horas, é transferida para o reator de vulcanização [3], localizado na sala de irradiação [4], através de ar comprimido.

A mistura é irradiada com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co [5], que é acionada do fundo da piscina, por controles externos à sala de irradiação. O tempo de vulcanização requerido é de várias horas e depende de alguns fatores, tais como dose, taxa de dose, tipo e concentração do radio-sensibilizador. Para se obter homogeneidade na dose absorvida pelo látex, a mistura é agitada lentamente durante a irradiação. Após o térmico da etapa de irradiação, a fonte de ^{60}Co é transferida para o fundo da piscina e o látex irradiado é transferido, por gravidade, para recipientes adequados [7].

Na vulcanização induzida por feixe de elétrons (8), o esquema do processo VLBNR é praticamente o mesmo, apenas que o reator de vulcanização [3] é uma bandeja fechada e fixa, instalada sob o feixe de elétrons, produzidos por um acelerador de elétrons. O fluxo do LBN passa sob o feixe de elétrons com uma espessura e velocidade adequadas, em função da dose de vulcanização desejada e das características do acelerador de elétrons.

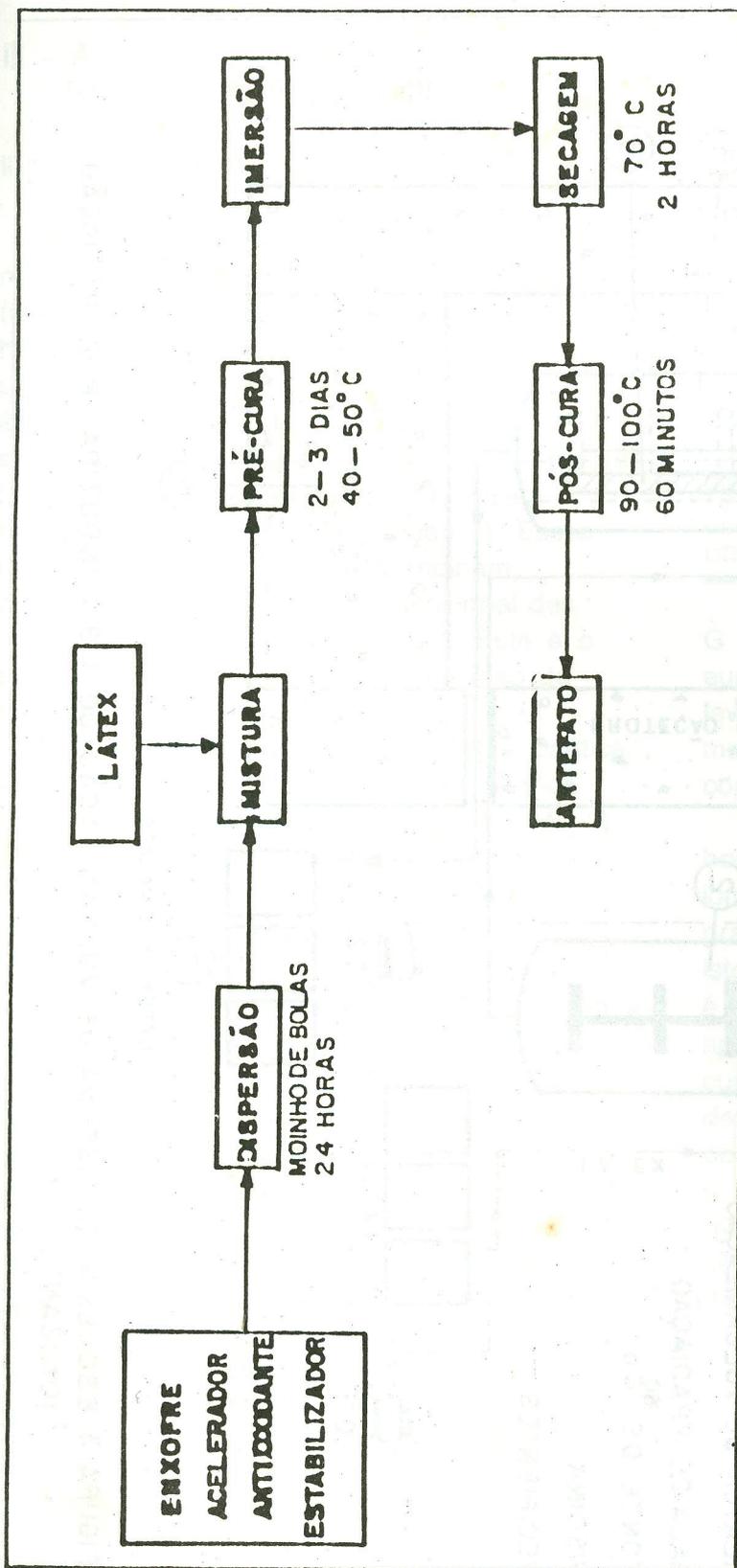


FIGURA. 1. PROCESSO TÉRMICO CONVENCIONAL DE VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL.

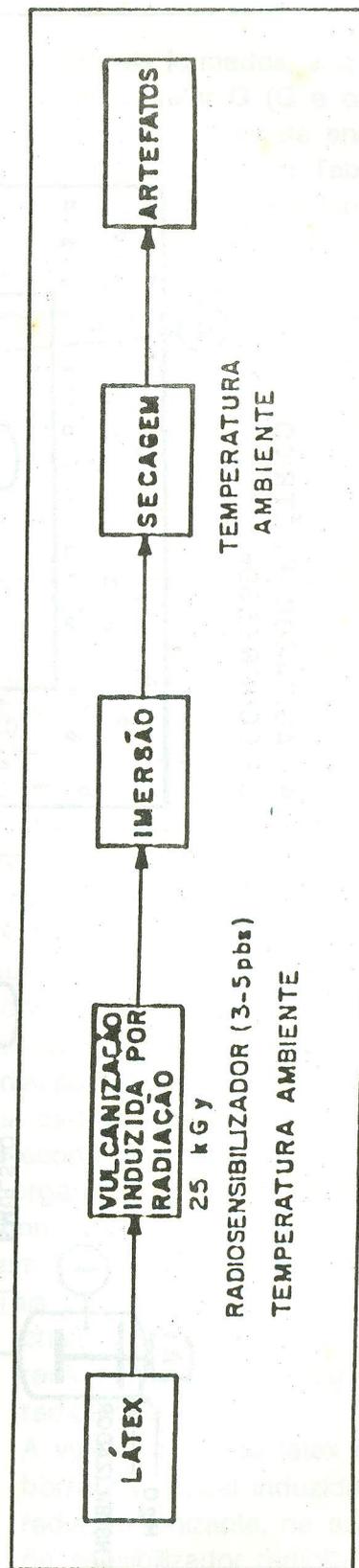


FIGURA. 2. PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL INDUZIDA POR RADIAÇÃO IONIZANTE.

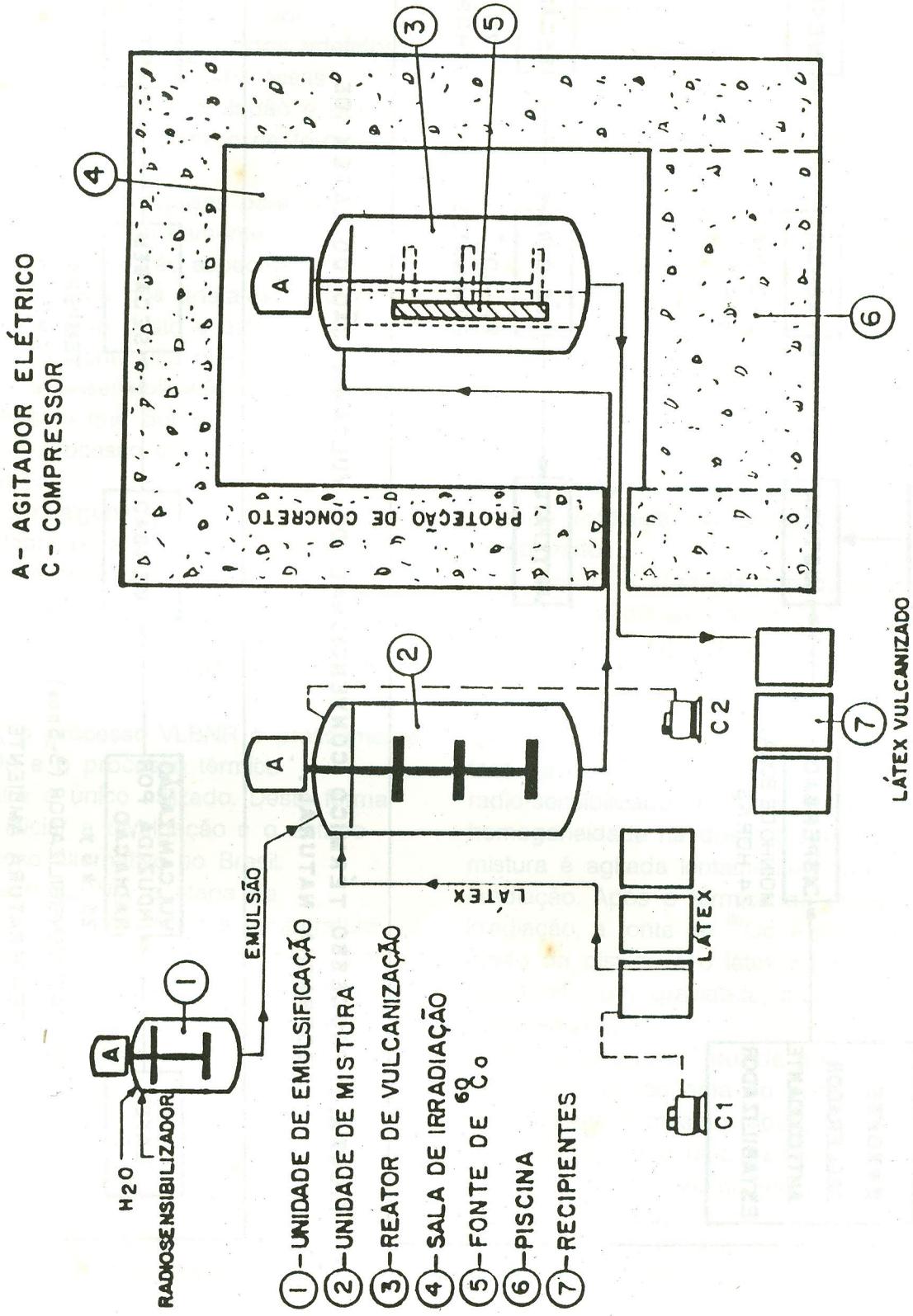


FIGURA 3. ESQUEMA DO SISTEMA DE VULCANIZAÇÃO DO LBN INDUZIDA POR RADIAÇÃO IONIZANTE

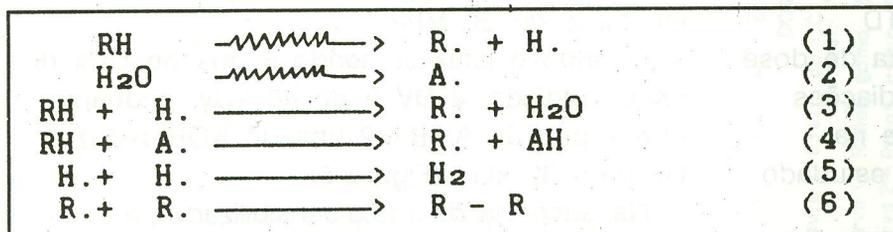
III - A INFLUÊNCIA DO RADIO-SENSIBILIZADOR

III.1 - Introdução

Quando as moléculas de borracha, contidas no látex são irradiadas com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons), átomos de hidrogênio (H.) da cadeia principal, preferencialmente do grupo metileno ligado ao átomo de carbono da dupla ligação, são ejetados da molécula e radicais poliméricos são formados, como consequência da cisão homolítica da ligação C-H (reação 1). Esses radicais intermoleculares se combinam produzindo a reticulação tridimensional das moléculas de borracha (reação 6). Este é o efeito direto da radiação na reticulação da borracha.

O H. formado com elevada energia cinética, reage com outro H. (reação 5) ou arranca outro H. da molécula da borracha (reação 3), produzindo radicais poliméricos que também são responsáveis pela reticulação. Este é o efeito indireto da radiação na reticulação da borracha.

A radiação ionizante também interage com a molécula de água produzindo inúmeras espécies (reação 2), altamente reativas, que também podem atacar as moléculas da borracha, produzindo radicais poliméricos (reação 4) responsáveis pela reticulação. Também é um efeito indireto da radiação na reticulação da borracha. Assim, o mecanismo geral de reações pode ser o seguinte:



onde RH representa a molécula de borracha, A. o radical formado na radiólise da água, R. o radical polimérico e R-R a borracha reticulada. Nota-se que o grau de reticulação depende da

concentração de radicais formados, a qual depende da dose e do valor G (G é o número de radicais formados por 100 ev de energia absorvida) de cada composto. Pela Tabela 1 pode-se observar a importância e a função do radio-sensibilizador na vulcanização do látex de borracha natural induzida pela radiação.

TABELA 1. Valor G para alguns compostos contendo átomos de cloro.

COMPOSTO	G
borracha natural	0,5
1,2 dicloroetano	41,0
clorofórmio	59,5
CCl ₄	70,00

Pela adição de compostos com alto valor de G ao látex, a velocidade de reticulação aumenta. A presença de átomos de cloro favorece a reticulação. CCl₄ produz 140 vezes mais radicais que a borracha natural, irradiada com a mesma dose.

Quando a borracha seca ou o látex de borracha natural é submetido à radiação ionizante, o tempo de exposição para obter um grau satisfatório de reticulação é muito longo. Isto significa que a dose de vulcanização (DV) é elevada e constitui um obstáculo para a sua aplicação industrial. Portanto, a redução de custos de irradiação é importante. DV abaixo de 10kGy torna este processo vantajoso do ponto de vista econômico (7).

Compostos orgânicos podem produzir radicais livres com doses de irradiação baixas, os quais reagem facilmente com as moléculas de borracha. Tais compostos orgânicos são chamados de radio-sensibilizadores ou agentes radio-sensíveis. A vulcanização do látex de borracha natural induzida por radiação ionizante, na ausência de sensibilizador radiolítico,

requer uma dose da ordem de 200kGy (8). Na presença de CCl₄ que é tóxico, requer 40kGy (10). Quando um acrílico monofuncional é usado, pode reduzir a dose até 10-15kGy (7).

III.2 - Metodologia

O látex de borracha natural, concentrado a 60% da Win, com alto teor de amônia e contendo 61,84% em borracha seca e 63,24% em sólidos totais, foi vulcanizado por radiação ionizante, na ausência e na presença dos seguintes sensibilizadores radiolíticos: CCl_4 e acrilato de n-butila (An-B), como também na ausência e na presença de H_2O_2 . O CCl_4 , KOH, o ácido láurico e H_2O_2 foram utilizados sem qualquer purificação. Todos esses reagentes são de grau analítico, exceto a H_2O_2 , que é de grau técnico.

A emulsão de CCl_4 foi preparada de forma que a concentração de CCl_4 corresponda a 5% em peso de borracha seca (5 pbs) e a concentração do laurato de potássio (LK) a 0,5 pbs. O látex foi diluído a 50% em total de sólidos e deixado amadurecer, à temperatura ambiente, antes de ser irradiado.

O An-B foi adicionado ao látex na presença de 0,2 pbs de KOH a 10%, e diluído a 50% em total de sólidos. Foi deixado em repouso, à temperatura ambiente, antes de ser pré-vulcanizado pela radiação.

A influência do H_2O_2 foi estudada na presença de 1 pbs CCl_4 /1 pbs An-B. A concentração das soluções de H_2O_2 foram de 1% e 30% em H_2O_2 . As quantidades de H_2O_2 variaram de 0 a 40 pbs.

As irradiações foram realizadas com feixe de elétrons provenientes de um acelerador de elétrons Dynamitron ($E = 1,5\text{Mev}$; $I = 25\text{mA}$), taxa de dose de $22,4\text{ kGy/s}$ e com raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co , tipo panorâmica da Yoshizawa Kiko Co LTD (atividade inicial de 5000 Ci), com taxa de dose de $0,4\text{ kGy/h}$, a 10cm . Todas as irradiações foram feitas à temperatura ambiente e na presença de ar. O intervalo de dose estudado foi de 0 a 200 kGy e o intervalo de concentração dos radio-sensibilizadores foi de 0 a 20 pbs.

O látex irradiado foi coagulado em molde de vidro pyrex à temperatura ambiente.

As placas de látex foram lavadas e secas à temperatura ambiente, ao ar. Para os ensaios de tração, essas placas foram aquecidas a 70°C por 5 horas e cortadas, manualmente, com estampa tipo C da norma ASTM D-412-80. As espessuras foram obtidas com um medidor de espessura da Osaki Seisakuho Co LTD ($0,001 \times 2\text{mm}$).

Os ensaios de tração foram realizados com um dinamômetro da Instron, modelo 1125.

A viscosidade do látex irradiado foi obtido com um viscosímetro da Brookfield, utilizando o spindle nº 1 ou nº 2.

III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 mostra claramente o efeito da radiação ionizante (raios gama e feixe de elétrons) no látex de borracha natural, contendo 5 pbs de CCl_4 e 0,5 pbs de LK (curvas 3 e 4). A resistência à tração na ruptura (RT) aumenta com a dose de irradiação, indicando a predominância da reação de reticulação, até um valor máximo que corresponde à DV. Doses acima de DV fazem com que a RT decresça como consequência da predominância da reação de cisão molecular. Quando o látex é irradiado com raios gama, na ausência do radio-sensibilizador, a DV é de 120 kGy (curva 1). Quando se adiciona 5 pbs de CCl_4 a DV diminui para 60 kGy e na presença de 0,5 pbs de LK a DV é reduzida para 40 kGy (curvas 2 e 3). Também as curvas 3 e 4 mostram que é possível vulcanizar o látex tanto com feixe de elétrons como com raios gama. As DV foram próximas de 37 kGy e as RT máximas foram em torno de 20 MPa .

Quando o látex contendo 5 pbs de CCl_4 de LK é irradiado, a DV é de 40 kGy , enquanto que 1 pbs de An-B/0,2 pbs de KOH reduz a DV para 32 kGy (Figura 5).

Na ausência de radio-sensibilizador, a viscosidade do látex não irradiado é em torno de 25 cPs . Quando se adiciona o CCl_4 ou An-B, a viscosidade aumenta para, aproximadamente, 45 cPs , indicando que o

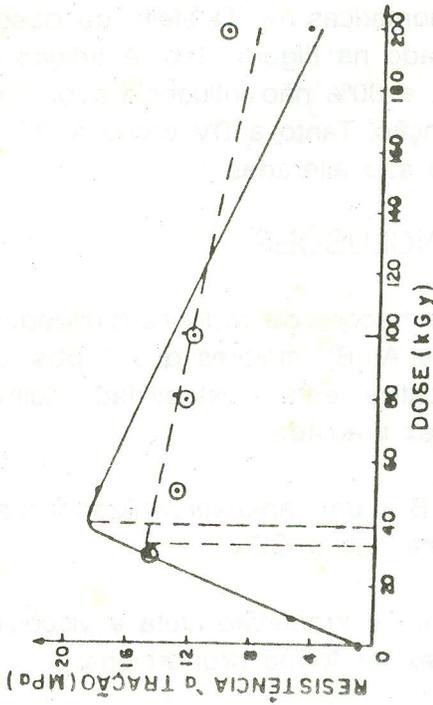


Figura 5. Influência do CCl₄ e do An-B na vulcanização do látex induzida por raios gama.
 — 5 pbs de CCl₄ / 0,5 pbs de LK
 - - - 1 pbs de An-B / 0,2 pbs de KOH

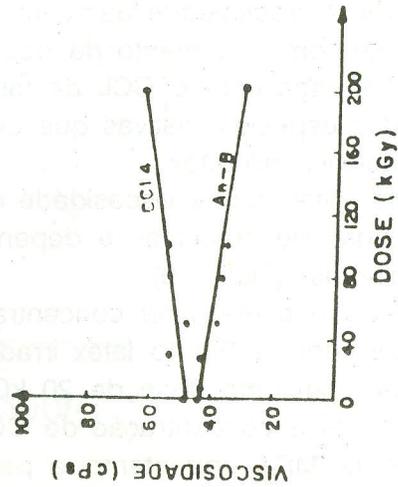


Figura 6. Efeito da dose na viscosidade do látex irradiado com raios gama.

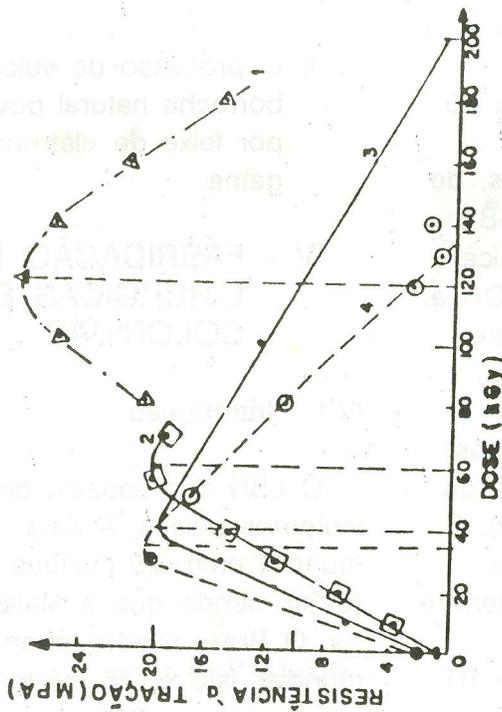


Figura 4. Efeito do CCl₄ na vulcanização do látex de borracha natural.
 Curva 1 - Raios gama. Sem radiosensibilizador
 Curva 2 - Raios gama. 5 pbs de CCl₄
 Curva 3 - Raios gama. 5 pbs de CCl₄ / 0,5 pbs de L.K.
 Curva 4 - Elétrons. 5 pbs de CCl₄ / 0,5 pbs de L.K.

radio-sensibilizador afeta a estabilidade química do látex. Quando o látex é irradiado na presença de An-B, a estabilidade química aumenta com a dose. Raios gama interagem com o An-B, diminuindo a sua concentração residual. Quando o látex é irradiado na presença de CCl_4 , a viscosidade aumenta proporcionalmente com o aumento da dose. A radiação gama interage com o CCl_4 de tal forma que produz espécies reativas que afetam a estabilidade química do látex.

É interessante notar que a viscosidade é proporcional à dose de irradiação e depende do radio-sensibilizador (Figura 6).

A Figura 7 mostra o efeito da concentração do radio-sensibilizador na RT do látex irradiado com raios gama, com uma dose de 20 kGy. Quando se aumenta a concentração de CCl_4 a RT aumenta até 12 MPa, entretanto, a partir de 3 pbs de CCl_4 a RT é constante.

Embora radicais livres sejam formados, eles não participam da reticulação, mas afetam a estabilidade química do látex (Figura 8). Quando se aumenta a concentração do An-B, a RT aumenta até um máximo de 22 MPa e, a partir de 4 pbs de An-B, a RT decresce acentuadamente, indicando que a dose de 20 kGy não é suficiente para interagir com concentrações de An-B maiores que 4 pbs, de forma que a concentração residual de An-B afeta significativamente a estabilidade química do látex irradiado. Também 0,2 pbs de KOH a 10% não é suficiente para estabilizar o látex contendo concentrações de An-B maior que 4 pbs.

A Figura 9 mostra o efeito da mistura dos radio-sensibilizadores (CCl_4 + An-B), na RT do látex vulcanizado com raios gama (20 kGy). É interessante notar que 1 pbs An-B altera a eficiência do CCl_4 mas 1 pbs CCl_4 não interfere na eficiência do An-B.

A Figura 10 mostra o efeito do H_2O_2 na RT do látex vulcanizado com raios gama, na presença de 1 pbs CCl_4 pbs An-B. O aumento da quantidade de H_2O_2 (0 a 40 pbs) decresce a RT acentuadamente (Figura 10.a),

indicando que o excesso de H_2O_2 inibe o processo de reticulação, devido a formação de pontes monoméricas (11). O efeito da dose na RT é mostrado na Figura 10.b. A adição de 2, 5 pbs H_2O_2 a 30% não influencia o processo de vulcanização. Tanto a DV como a RT máxima não são alteradas.

III.4 - CONCLUSÕES

- a) Concentrações de radio-sensibilizadores (CCl_4 e An-B), maiores que 5 pbs, afetam significativamente a estabilidade química do látex irradiado.
- b) O An-B é um radio-sensibilizador mais eficiente que o CCl_4 .
- c) A dose de irradiação afeta a viscosidade do látex de forma proporcional.
- d) A adição de 2,5 pbs H_2O_2 não influencia o processo de vulcanização do LBN, na presença de 1 pbs CCl_4 / 1 pbs An-B.
- e) O processo de vulcanização do látex de borracha natural pode ser induzido tanto por feixe de elétrons como por raios gama.

IV - FABRICAÇÃO DE LUVAS CIRÚRGICAS E BEXIGAS COLORIDAS

IV.1 - Introdução

O LBN é produzido em larga escala por inúmeros países. A Ásia domina a produção mundial com 3,5 milhões de toneladas/ano (92%), sendo que a Malásia contribui com 75% (12). O Brasil produz apenas 1% da produção mundial, isto é, 35 mil toneladas/ano, que corresponde a 30% do consumo interno (12).

Dentre os cinco métodos empregados na fabricação de artefatos de borracha, a partir do látex de borracha natural concentrado a 60%, o

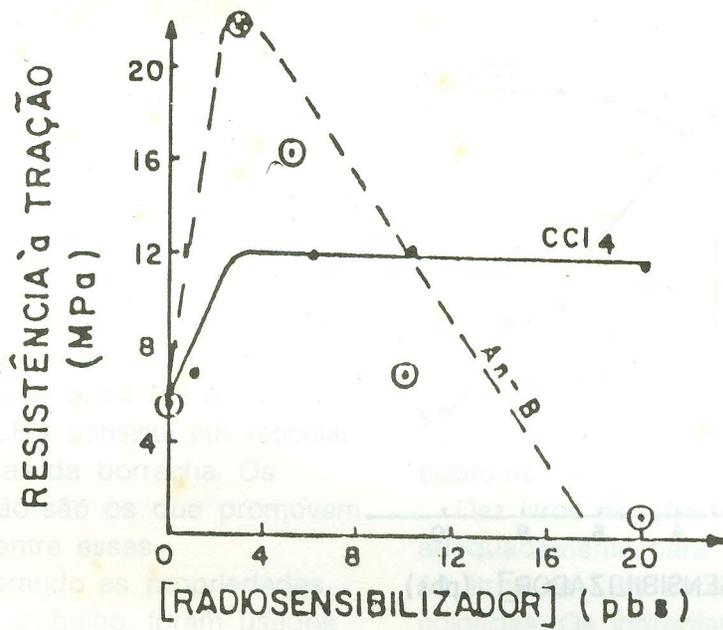


Figura 7 Efeito da concentração do radiosensibilizador na vulcanização do látex irradiado com raios gama (20 kGy).

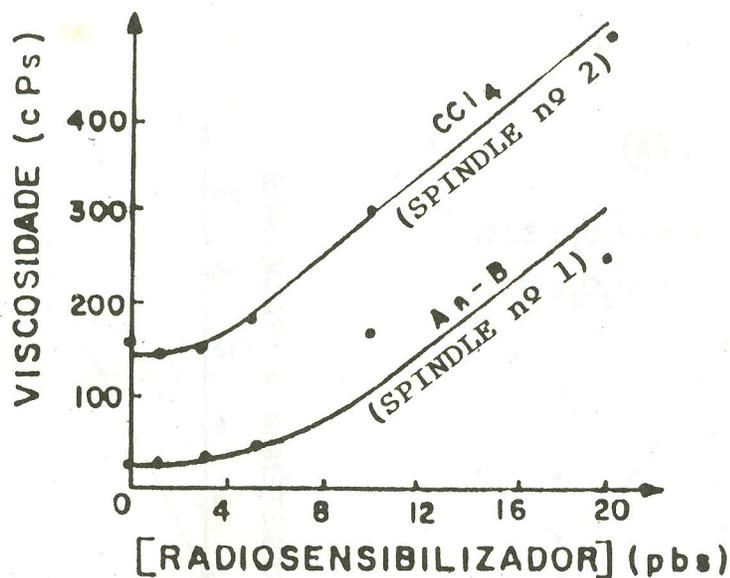


Figura 8. Efeito da concentração da radiosensibilizador na vulcanização do látex irradiado com raios gama (20kGy).

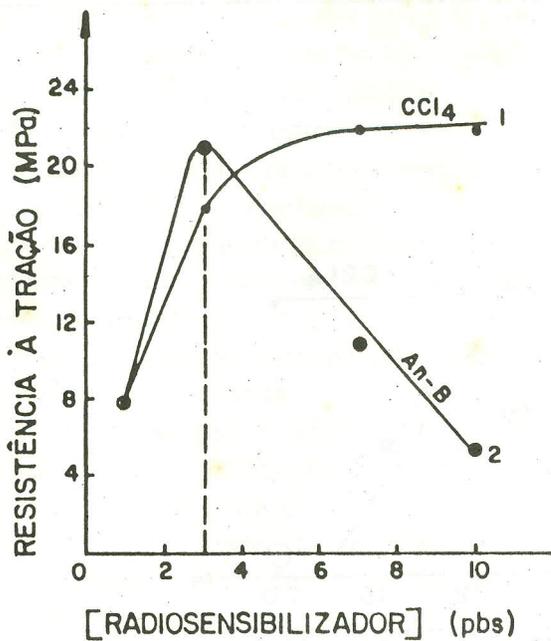


Figura 9 - Efeito da concentração relativa dos radiosensibilizadores.

Dose 20kGy:

Curva 1 - $[\text{CCl}_4]$ variada e $[\text{An-B}] = 1\text{pbs}$

Curva 2 - $[\text{An-B}]$ variada e $[\text{CCl}_4] = 1\text{pbs}$

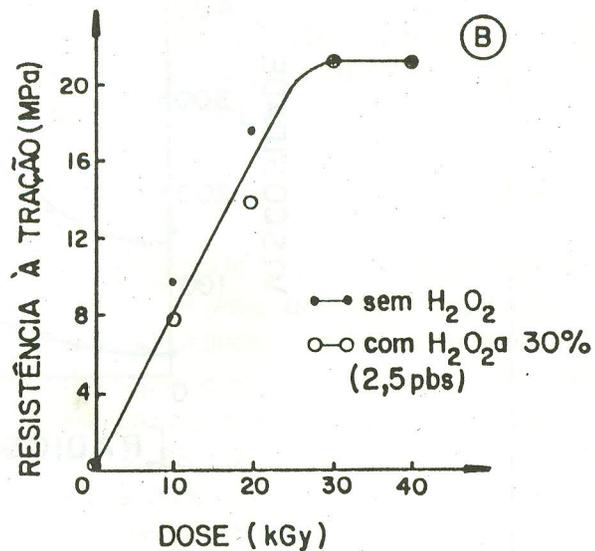
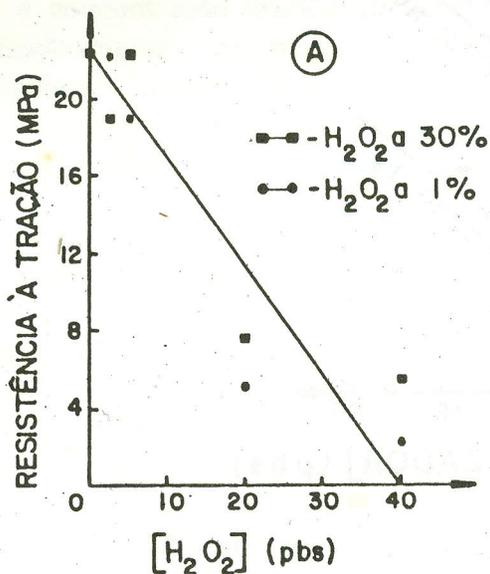


Figura 10 - Efeito da H_2O_2 na vulcanização do látex contendo 1pbs CCl_4 / 1pbs An-B:

(A) Efeito da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, dose = 20 kGy

(B) Efeito da dose

método de imersão é o mais utilizado. Sessenta por cento da produção mundial é transformada em artefatos obtidos por imersão. Luvas (85%) e balões (10%) são os artefatos mais fabricados pela técnica de imersão (2). O método de imersão com coagulantes, que é o mais empregado na indústria, consiste na imersão do molde em uma solução coagulante, secagem parcial e imersão no látex por um tempo adequado. Por esse método, que consiste de uma única imersão no látex, conseguem-se espessuras entre 0,2 e 0,8 mm.

A vulcanização do LBN consiste em reticular as moléculas poliméricas da borracha. Os agentes de vulcanização são os que promovem as ligações cruzadas entre essas macromoléculas, melhorando as propriedades físico-mecânicas. Neste trabalho, foram usados dois tipos de agentes de vulcanização: a) enxofre na forma rômica, que é empregado na vulcanização de polímeros insaturados; b) radiação ionizante que produz radicais poliméricos (raios gama e elétrons).

O LBN, concentrado a 60%, da Win, com alto teor de amônia (Tabela 2), foi vulcanizado pelo processo térmico convencional, na FÁBRICA DE ARTEFATOS DE LÁTEX SÃO ROQUE S.A. e pelo processo alternativo induzido por radiação ionizante. O LBN foi irradiado com raios gama na EMBRARAD e com feixe de elétrons no IPN/CNEN-SP. As luvas cirúrgicas e as bexigas coloridas foram fabricadas na FÁBRICA DE ARTEFATOS DE LÁTEX SÃO ROQUE S.A., pela técnica de imersão.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas do LBN.*

Teor de borracha seca (DRC): 61,84%
Sólidos totais: 63,239
Alcalinidade: 0,45%
pH: 10,52
Ácidos graxos voláteis: 0,019
Número de KOH: 0,44
Estabilidade mecânica: 870 s
Teor de Mg: 38,0 ppm
Viscosidade 12: 165,0 cPs
Teor de coágulos: 0,002%
Densidade: 0,90 g/ml

* - Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D-1076-99. A viscosidade foi obtida com o viscosímetro Brookfield.

Em seguida, serão descritos a metodologia envolvida em cada processo de vulcanização e o método de imersão.

Processo térmico convencional - Consiste em vulcanizar o LBN na presença de enxofre e calor. Quando uma formulação (enxofre, aceleradores, ativadores, antioxidante etc.) é aquecida a 140°C, por exemplo, por um determinado tempo (3-5 horas), as reações de reticulação entre o enxofre e as moléculas poliméricas ocorrem em função do tempo de aquecimento, de maneira que as propriedades elastoméricas se acentuam.

Dez litros de LBN foram formulados adequadamente para fabricar luvas cirúrgicas e 10 litros de LBN para fabricar bexigas coloridas. Os ingredientes solúveis em água foram adicionados ao látex sob a forma de solução aquosa e os ingredientes insolúveis sob a forma de dispersão (sólidos) ou sob a forma de emulsão (líquidos). O látex formulado foi pré-vulcanizado na presença de enxofre e calor, até a obtenção do grau de reticulação desejado. Em seguida, foi filtrado e processado pela técnica de imersão por coagulação.

As formulações utilizadas foram as seguintes:

- a) para a fabricação de *luvas cirúrgicas*:
- | | |
|------------------------------------|--------|
| 62% látex natural..... | 162,0g |
| 50% dispersão de acelerador..... | 1,0g |
| 10% solução de KOH..... | 1,0g |
| 20% solução estabilizante..... | 1,0g |
| 50% dispersão de enxofre..... | 0,4g |
| 50% dispersão de ZnO..... | 0,5g |
| 50% dispersão de antioxidante..... | 1,0g |
| água até [sólidos totais] desejada | |
- b) para a fabricação de *bexigas coloridas*:
- | | |
|------------------------------------|------------|
| 62% látex natural..... | 162,0g |
| 10% solução de KOH..... | 2,0g |
| 50% dispersão de acelerador..... | 1,0g |
| 50% dispersão de enxofre..... | 0,5g |
| 50% dispersão de antioxidante..... | 2,0g |
| 20% solução estabilizante..... | 1,0g |
| dispersão de pigmentos..... | necessária |
| água até [sólidos totais] desejada | |

Processo alternativo - Consiste na vulcanização do LBN induzida por radiação ionizante. A radiação, ao interagir com as moléculas de borracha, produz radicais poliméricos responsáveis pela reticulação.

No látex formulado da seguinte maneira:

62% látex natural.....	162,0g
50% emulsão de CCl ₄	5,0g
10% solução de LK.....	0,5g
água /diluir sólidos totais até 50%,	

a vulcanização foi induzida tanto por raios gama como por feixe de elétrons, na presença de radio-sensibilizador. As irradiações foram realizadas à temperatura ambiente e na presença de ar. É interessante ressaltar que o látex irradiado é um látex pré-vulcanizado que não requer vulcanização.

Vinte litros de látex formulado foram armazenados em um recipiente de plástico fechado e irradiados com raios gama (dose = 25 kGy), provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co (taxa de dose = 40 kGy/h), tipo esteira para fins comerciais (atividade de 76 x 10⁴ Ci), instalada na EMBRARAD.

Vinte litros de látex formulado foram irradiados com feixe de elétrons, provenientes de um acelerador de elétrons Dynamitron (E=1.5 Mev; I=25mA), instalado no IPEN, com uma dose de 80 kGy (taxa de dose = 10 kGy / passada). O látex irradiado foi armazenado em um recipiente de plástico fechado.

Ambos látices irradiados foram enviados à FÁBRICA DE ARTEFATOS DE LÁTEX SÃO ROQUE S.A., a qual adicionou 1 pbs de antioxidante na forma de dispersão (5%), antes de processá-lo.

Método de imersão com coagulante - Os látices com formulações diferentes conforme o processo de vulcanização, descritas anteriormente, foram processados pela FÁBRICA DE ARTEFATOS DE LÁTEX SÃO ROQUE S.A., pelo método de imersão com coagulante. A formulação da solução coagulante utilizada na fabricação de luvas cirúrgicas e bexigas coloridas foi a seguinte:

nitrato de cálcio.....	35,0%
água.....	30,0%
álcool.....	30,0%
talco.....	5,0%

Os tempos de imersão e secagem com a respectiva temperatura foram mantidos constantes para os dois diferentes processos de vulcanização. Entretanto, para fabricar luvas cirúrgicas e bexigas coloridas, esses parâmetros foram diferentes (Tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros experimentais na fabricação de luvas cirúrgicas e bexigas coloridas, pelo método de imersão com coagulante.

Parâmetros	Luva cirúrgica	Bexiga colorida
Tempo de imersão	30s	20s
Tempo de secagem	30min	15min
Temperatura de secagem	120°C	100°C

IV.3 - Resultados e Discussão

Quando o processo térmico convencional consiste de um sistema de vulcanização com acelerador (1 pbs) e baixo teor de enxofre (0,4 pbs), como o utilizado neste trabalho, obtêm-se artefatos de látex com maior estabilidade termoquímica onde as ligações são do tipo C-S-C (14).

Quando o látex de borracha natural é irradiado com irradiação ionizante (raios gama ou elétrons), as ligações entre as moléculas de borracha são do tipo C-C ou C-R-C, onde R é o radio-sensibilizador.

Por outro lado, a reação de degradação predomina em doses acima da DV, acarretando a perda da qualidade do artefato (7). O processo alternativo foi experimentado, neste trabalho, sem o estudo do tipo e da concentração do melhor radio-sensibilizar e do antioxidante, como também da DV. Sabe-se da literatura que o CCl₄ não é o melhor radio-sensibilizador (15), mas pode ser usado. A concentração e as doses escolhidas foram baseadas em experimentos obtidos na literatura (7).

As propriedades físico-químicas dos látices

pré-vulcanizados, que são importantes na fabricação de artefatos de látex pelo método de imersão são apresentados na Tabela 4. A concentração de sólidos totais e as viscosidades dos látices, pré-vulcanizados com a radiação ionizante, diminuem como consequência da diluição.

Conforme procedimento adotado durante a irradiação do látex com feixe de elétrons, ocorreu evaporação de água e de amônia. Para evitar a coagulação prematura e a instabilidade química do látex, foi adicionado uma solução de NH_4OH a 30%. Por isso, as propriedades que dependem de diluição e da $[\text{OH}^-]$, são diferentes das do látex pré-vulcanizado com raios gama.

O grau de reticulação é um fator importante na fabricação de artefatos de látex e pode ser facilmente controlado, no processo alternativo, em função da dose de irradiação. Os graus de reticulação obtidos em ambos os processos alternativos, na ausência de enxofre, foram da mesma ordem que o obtido no processo térmico convencional. Para o látex pré-vulcanizado com feixe de elétrons, o grau de reticulação foi maior porque a dose de irradiação também foi maior (80 kGy), da ordem de 4 vezes.

O látex irradiado também pode ser facilmente formulado segundo o processo de fabricação. É interessante observar que as propriedades físico-químicas dos látices pré-vulcanizados com radiação ionizante e formulados adequadamente, são semelhantes às obtidas no processo convencional.

A Tabela 5 mostra as propriedades físico-mecânicas das luvas cirúrgicas fabricadas pelos dois processos. As propriedades físicas das luvas cirúrgicas foram as mesmas para ambos os processos. Mas as propriedades mecânicas mostram que as luvas cirúrgicas, fabricadas pelo processo alternativo, são ligeiramente inferiores às fabricadas pelo processo convencional. São ligeiramente menos resistentes. Porém, as luvas fabricadas com látex vulcanizado por raios gama apresentam

propriedades mecânicas melhores que as fabricadas com látex vulcanizado com feixe de elétrons. Os testes de envelhecimento, realizados a 70°C durante 7 dias, conforme norma da ASTM 573-81, mostram, também, que as luvas fabricadas pelo processo alternativo são ligeiramente inferiores que as obtidas pelo processo convencional.

Na Tabela 8 são apresentadas as propriedades físicas específicas para as bexigas coloridas fabricadas pelos dois processos. Observa-se que as propriedades são semelhantes. Com o látex pré-vulcanizado com feixe de elétrons não foi possível retirar as bexigas do molde e, conseqüentemente, avaliar as respectivas propriedades.

Na Tabela 7, as propriedades dos artefatos fabricados pelo processo alternativo estão expressas em porcentagem relativa às propriedades dos artefatos fabricados pelo processo convencional. É interessante observar que as luvas fabricadas pelo processo alternativo (raios gama), apresentam propriedades relativas à tensão ligeiramente inferiores e são menos resistentes ao rasgo e à perfuração. Entretanto, as luvas fabricadas com látex vulcanizado por feixe de elétrons apresentam propriedades físico-mecânicas muito inferiores e são facilmente danificadas. As bexigas coloridas fabricadas pelo processo alternativo (raios gama) apresentam propriedades físicas semelhantes. Portanto, através do processo alternativo de vulcanização do látex de borracha natural, induzido por raios gama, pode-se fabricar artefatos com propriedades físico-mecânicas próximas às obtidas pelo processo térmico convencional. Outros experimentos se fazem necessários, a fim de se estudar os melhores parâmetros envolvidos na etapa de irradiação e na etapa de imersão.

IV.4 - Conclusões

- 1 - O grau de reticulação pode ser facilmente controlado em função da dose

Tabela 4. Propriedades físico-químicas do látex pré-vulcanizado pelo processo convencional (Enxofre) e alternativo (raios gama e elétrons).

PROPRIEDADES	ORIGINAIS	ENXOFRE				RAIOS GAMA (20kGy)				ELÉTRONS (20kGy)			
		Após Formulado		Pré-vulcanizado	Após Formulado		Pré-vulcanizado	Após Formulado		Pré-vulcanizado	Após Formulado		
		Luva	Bexiga		Luva	Bexiga		Luva	Bexiga				
% de Sólidos Totais	63,2	35,6	55,7	50,1	35,5	55,2	46,7	35,6	55,1	46,7	35,6	55,1	
pH	10,52	10,24	10,90	10,27	10,27	10,27	10,91	10,91	10,91	10,91	10,91	10,91	
Grau de Reticulação	--	4,35	3,70	4,10	4,10	4,10	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	
Viscosidade 12rpm (cps)	165,0	5,40	75,0	55,0	50,0	75,0	60,0	65,0	42,5	60,0	65,0	42,5	
Viscosidade 60rpm (cps)	102,0	5,24	50,0	26,0	30,0	50,0	42,0	50,0	35,0	42,0	50,0	35,0	
Alcalinidade	0,45	--	--	0,44	--	--	1,03	--	--	1,03	--	--	

Tabela 5. Propriedades físico-mecânicas das luvas cirúrgicas fabricadas pelo processo convencional e pelo processo alternativo.

Propriedades	Enxofre		Radiação	
	Gama	Elétron	Gama	Elétron
Peso (g)	14,36	14,02	14,02	13,92
Espessura (mm):punho	0,16	0,16	0,16	0,15
palma	0,20	0,20	0,20	0,21
dedo	0,23	0,24	0,24	0,24
Comprimento (cm)	31,5	31,7	31,7	31,3
Largura (cm)	10,5	10,5	10,5	10,4
Umidade (%)	0,07	0,06	0,06	0,04
Perfuração (kgf/mm)	3,36	2,33	2,33	1,5
Deformação Permanente (%)	7,0	6,5	6,5	1,0
Alongamento na ruptura (%)	950	1025	1025	750
	950*	1000*	1000*	
Tensão na ruptura (MPa)	39,73	37,77	37,77	33,75
	43,56*	34,34*	34,34*	
Módulo a 700% (MPa)	27,27	22,46	22,46	31,88
	27,37*	18,34*	18,34*	
Rasgo Angular kgf/cm	126	95	95	30
	116*	40*	40*	

* Propriedades obtidas após o processo de envelhecimento a 70°C durante 7 dias.

Tabela 6. Propriedades físicas das bexigas coloridas fabricadas pelo processo convencional e pelo processo alternativo*.

Propriedades	Enxofre	Raios Gama
Peso (g)	1,42	1,2
Espessura (mm)	0,60	0,56
Pressão (coluna de H ₂ O)(cm)	19,75	22,5
Volume (cm ³)	8,50	6,60
Diâmetro (cm)	19,5	16,75

* Foi impossível retirar do molde as bexigas fabricadas com látex vulcanizado com feixe de elétrons.

Tabela 7. Comparação entre o processo alternativo e o processo convencional (a).

Propriedades	LUVAS CIRÚRGICAS		BEXIGAS COLORIDAS (b)	
	Raios Gama	Elétrons	Propriedades	Raios Gama
Perfuração	69%	45%	Peso	85%
Rasgo Angular	75%	24%	Espessura	93%
Deformação Permanente	93%	14%	Pressão (coluna de água)	114%
Alongamento de Ruptura	108%	79%	Volume	75%
Tensão de Ruptura	95%	85%	Diâmetro	86%
Módulo a 700%	82%	117%		

(a) As propriedades dos artefatos fabricados pelo processo alternativo estão expressas em % relativas às propriedades dos artefatos fabricados pelo processo convencional.

(b) Os ensaios não foram possíveis com as bexigas vulcanizadas com feixe de elétrons.

de irradiação e o látex pré-vulcanizado pode ser facilmente formulado;

- 2 - Luvas cirúrgicas, fabricadas pelo processo alternativo, apresentaram propriedades físicas iguais e propriedades mecânicas ligeiramente inferiores às propriedades das luvas cirúrgicas fabricadas pelo processo convencional;
- 3 - As bexigas fabricadas pelo processo alternativo apresentaram propriedades semelhantes às fabricadas pelo processo convencional. No entanto, as fabricadas pelo processo alternativo induzidas por feixes de elétrons não puderam ser avaliadas pela impossibilidade de retirá-las do molde;
- 4 - Faz-se necessário aperfeiçoar o processo alternativo de vulcanização do látex, induzido por radiação ionizante, especialmente a etapa de irradiação com feixe de elétrons.

V - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à EMBRARAD pelas irradiações realizadas na fonte ^{60}Co , a TINTAS CORAL S.A., pela doação do An-B e à HENKEL S.A., pela doação do ácido láurico.

VI - REFERÊNCIAS

- (1) MAKUUCHI, K. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228). (pag. 91-99).
- (2) RIDWAN, M. Radiat. Phys. Chem., 25(4-6): 887-92, 1985.
- (3) TSHUSHIMA, K.; MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; ISHIGAKI, I. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228). (pag. 127-131).
- (4) UTAMA, M. Viena, International Atomic Energy, Agency, 18/1/90. (IAEA-RU-2080). (Final Report)
- (5) TODOROV, M. I. The mechanism of radiation vulcanization of latex. In Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry. DOBO, J. & HEDVIG, P. (ed.). Akademiaia Kiado, Budapest, (1967), pag. 749-756.
- (6) MACHII, S. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228).
- (7) DEVENDRA, R. & MAKUUCHI, K. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228). (pag. 368-377).
- (8) ZHONGAI, C. & MAKUUCHI, K. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228) (pag. 358-367).
- (9) CHEN, Y. & MAKUUCHI, K. Radiation vulcanization of natural rubber latex with electrons beams. Relatório final para IAEA (1981).
- (10) LAMM, A. & LAMM, B. Applications des rayonnements en France, 1:139-147, 1966.
- (11) SABARINAH, Y. S. & SUNDARDI, F. Takasaki, Japan Atomic Energy Inst., 1989. (JAERI-M-89-228). (pag. 319-325).
- (12) O ESTADO DE SÃO PAULO. 29/05/91. Suplemento Agrícola, ano 34, nº 1855, pag. 4-6.
- (13) PENDLE, T. D. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228). (pag. 27-41).
- (14) CURSO BÁSICO EM TECNOLOGIA DE ELASTÔMEROS, volume I, pag. 139, Min. da Ind. e Com., Superintendência da Borracha.

