

OXIDAÇÃO RADIOLÍTICA DO POLIPROPILENO NACIONAL

Selma M.L. Guedes & Walter Musico Filho

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

O polipropileno nacional utilizado neste trabalho é isotático, termoplástico, parcialmente cristalino. É utilizado na fabricação de artefatos médicos, os quais devem ser esterilizados antes do uso. A radioesterilização é um processo comercial estabelecido mundialmente que ocorre à temperatura ambiente na presença de ar, provocando oxidação radiolítica, entre outros processos de degradação, se o polímero não estiver adequadamente protegido. A oxidação radiolítica foi investigada por espectroscopia na região do infravermelho. As amostras de polipropileno foram irradiadas com raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co , com doses de 0 - 255kGy. As bandas dos espectros na região do infravermelho mostram a presença de um antioxidante primário fenólico e a ocorrência da oxidação radiolítica a partir de 100kGy, com formação da carbonila e de água.

I. INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um polímero ramificado obtido por polimerização estereoespecífica do propeno utilizando um catalisador do tipo Ziegler-Natta [1], que apresenta como principal vantagem o controle estereoquímico. O PP pode polimerizar-se em qualquer um dos três arranjos seguintes: isotático, em que todos os grupos metila apresentam a mesma orientação relativa; sindiotático, em que os grupos metila se orientam, alternadamente, para trás e para a frente do perfil da cadeia; e atático, em que os grupos metila se distribuem ao acaso. Por escolha apropriada das condições experimentais, consegue-se preparar cada um destes polímeros isoméricos. As características principais de cada um deles são:

- PP atático é um material amorfo, dúctil, com pouca ou nenhuma resistência mecânica, sendo considerado um subproduto da reação de polimerização Ziegler-Natta.
- PP sindiotático, que é facilmente cristalizado, é também um subproduto da reação de polimerização Ziegler-Natta, entretanto tem densidade, temperatura de fusão e solubilidade menores que as do PP isotático.
- PP isotático (PP_i) é o de maior interesse prático. É altamente cristalino, apresenta alto ponto de fusão (220°C), é rígido e insolúvel à temperatura ambiente, tendo boa solubilidade acima de 80 °C em solventes como o xileno, a decalina e outros hidrocarbonetos [2].

O PP_i tem uso bastante difundido na fabricação de artefatos médicos, tais como seringas, cateteres,

embalagens, kits de transfusão de sangue e de hemodiálise, tubos de soro, suturas cirúrgicas [3], os quais devem ser esterilizados antes do uso. O PP_i é, em vários aspectos, um material ideal para a fabricação de artefatos médicos. É biologicamente inerte, naturalmente translúcido, elástico, flexível e pode ser processado por sopro ou moldado por injeção. Estas propriedades fazem do PP_i o material mais amplamente usado na fabricação de seringas hipodérmicas que devem ser esterilizadas, e que constituem a porção principal da produção mundial de artigos médicos de baixo custo desde a década de 50. Contudo, a conveniência da radioesterilização de artigos de PP_i foi, até a década de 80, severamente restrita pelo amarelecimento e a fragilização após a irradiação, como consequência do elevado grau de reticulação, que para determinados usos inviabiliza o material [4].

Tipos de esterilização - Suprimentos médicos devem ser esterilizados antes do uso. A esterilidade pode ser definida como a completa destruição ou remoção de todas as formas de vida. Na prática o significado não é absoluto, esterilidade é uma probabilidade. A esterilização deve produzir esterilidade em artefatos com o mínimo de variação das suas propriedades [5].

Os agentes mais amplamente utilizados são: calor, que pode ser úmido (vapor) ou seco; químicos, por exemplo, formaldeído, óxido de etileno (ETO), plasma de H_2O_2 , e radiação ionizante.

Calor: A elevação da temperatura em autoclaves ou estufa, que são equipamentos relativamente baratos, extermina a grande maioria dos microorganismos (MO). Por isso é muito utilizado em hospitais. Calor, particularmente vapor úmido, é o método de esterilização mais efetivo e seguro, entretanto é inadequado devido aos seguintes fatores [5]: aprisionamento de ar, que favorece a sobrevivência de MO aeróbicos; empacotamento impróprio e/ou impermeável que favorece a contaminação posterior; tempo insuficiente para alcançar a temperatura desejada, não eliminando os MO; impróprio para plásticos com baixo ponto de amolecimento porque altera as suas propriedades.

Óxido de etileno Quando se trata de um agente químico os seguintes fatores são importantes: concentração adequada; difusão no material, tempo, umidade e temperatura apropriados. O ETO é utilizado pelo fabricante e em hospitais melhores aparelhados. Os plásticos não sofrem nenhuma alteração em suas propriedades químicas e físicas, porém o ETO é um gás tóxico, carcinogênico, mutagênico, que causa poluição ambiental, e provoca riscos aos trabalhadores e aos pacientes que usam suprlmentos médicos esterilizados por este método, porque traços do gás permanecem retidos no material.

Radiação: Na década de 50 iniciou-se um grande desenvolvimento com as primeiras aplicações industriais da radiação, e desde a década de 60 a esterilização por radiação é um processo estabelecido mundialmente. Permite maior controle dos parâmetros experimentais e da segurança operacional, não torna o material radioativo. É o método mais seguro e mais facilmente controlado. É cerca de 46% mais barato do que o ETO.

A confiabilidade dos processos de radiação com fontes isotópicas supera a de todos os outros métodos de esterilização, porque é muito efetiva, apresentando alto poder de penetração, além disso o material é embalado antes da esterilização, garantido assim a esterilidade.

Os limites das doses de irradiação, ainda que variem significativamente de processo para processo ou dispositivo para dispositivo, geralmente encontram-se entre 10 e 50kGy com 25kGy sendo o valor mais amplamente aceito. Os altos valores poderiam também aplicar-se a situações onde repetidas esterilizações do material plástico poderiam ocorrer. Os efeitos da radiação em polímeros são supostamente cumulativos, enquanto que os sistemas biológicos podem se recuperar [6].

Todos os polímeros, em maior ou menor grau, são afetados pela radiação, que causa mudança de coloração e das propriedades mecânicas. Outros requerem técnicas especiais de estabilização para protegê-los da degradação, que pode continuar após a irradiação,

Efeito da radiação em sistemas biológicos: Sistemas biológicos possuem vida ou participam, direta ou indiretamente, de organismos vivos. São exemplos de sistemas biológicos as células ou vegetais, assim como os MO (vírus, bactérias, fungos).

A interação da radiação com sistemas biológicos difere da interação com polímeros basicamente sobre dois

aspectos: a) em sistemas biológicos a água está presente e ocorre a formação de espécies radiolíticas reativas (redutores e oxidantes) que afetam os sistemas biológicos, como os radicais; b) o sistema biológico vivo é capaz de reparar o dano celular.

O dano radiolítico depende do ciclo celular, que é uma sequência de eventos que ocorrem em uma célula no período de divisões celulares. Esse ciclo celular é dividido em 4 fases principais: pré síntese, síntese, pós síntese do DNA e a mitose que é o processo de divisão celular propriamente dito onde os cromossomos são replicados. Para a maioria das células a mitose dura cerca de 30 minutos [7]. Uma população normal de células inclui células em todas as fases do ciclo celular. A célula é mais resistente à radiação na fase de síntese do DNA.

A maioria dos MO são radioresistentes especialmente nos estágios vegetativos. As doses letais também depende das condições experimentais e do ciclo de crescimento. Quando se compara as resistências radiolíticas considerando DL_{50} , que é a dose necessária para matar 50% da população exposta à radiação, obtém-se a seguinte ordem geral crescente: células humanas, insetos, bactérias Gram-negativas, bactérias Gram-positivas, fungos e esporos de fungos, esporos de bactérias e vírus (Figura 1) [8].

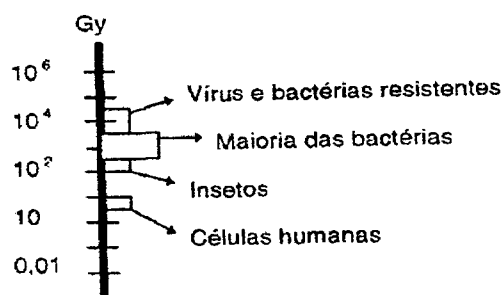


Figura 1 - Inativação em função da Dose Absorvida para vários Organismos Vivos [8].

Oxidação radiolítica: O oxigênio frequentemente afeta em considerável extensão o processo de reticulação e cisão. Charlesby [9] notou, por espectroscopia na região do infravermelho (IV), que quando filmes finos de polietileno são irradiados na presença de ar, são formados éster, grupos carbonila e hidroxila, mas na ausência de ar não se formam. Tem sido mostrado que a dose necessária para a ocorrência de reticulação é muito maior na presença de oxigênio do que no vácuo.

O efeito do oxigênio pode ser explicado por suas reações com os radicais poliméricos, formando radicais peróxidos. Radicais peróxidos se decompõem resultando em decréscimo da taxa de reticulação ou promovendo a oxidação das moléculas poliméricas.

A oxidação radiolítica de materiais parcialmente cristalinos continuam a ocorrer mesmo após o término da irradiação, por isso tem sido frequentemente discutida em termos de migração dos radicais das regiões cristalinas

para as regiões amorfas, onde podem então reagir com o oxigênio [4]. Nishito et al. [4] propuseram que a deterioração das propriedades mecânicas do PP_i irradiado é principalmente o resultado de reações na interface das regiões cristalinas e amorfa, envolvendo quebras de cadeias que ligam os cristalitos às regiões amorfas.

Neste trabalho foi estudado apenas a oxidação radiolítica durante a irradiação e os espectros IV foram obtidos logo após o término da irradiação.

II. PARTE EXPERIMENTAL

O PP_i do tipo MGE 054 utilizado nos experimentos, fornecido pela Polibrasil em forma de grãos, é um homopolímero utilizado em moldagem por injeção, para fabricação de seringas descartáveis. As suas propriedades são mostradas na Tabela 1 [10]. Os Filmes de PP_i foram fabricados na empresa Sonni Ind & Com De Embalagens S.A., por injeção e calandragem dos grãos, com espessura de 0,03mm.

Todas as irradiações foram efetuadas com raios gama provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co, tipo panorâmica, com taxa de dose de 1,1 kGy/h, na presença de ar e à temperatura ambiente. O intervalo de dose foi de 0 - 255kGy.

Os espectros IV foram obtidos logo após o término da irradiação, com um espectrofotômetro de duplo feixe na região do IV da PERKIN ELMER, modelo 1310, com intervalo de 4000 - 600cm⁻¹.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra o espectro de absorção na região do IV do PP_i não irradiado. As principais bandas de absorção deste polímero ocorrem a 810cm⁻¹ que corresponde à deformação angular do C-H fora do plano, a 840cm⁻¹ e 1160cm⁻¹ que correspondem ao estiramento C-C do grupo isopropil (-HC(CH₃)-C-), a 970 e 1000cm⁻¹ que correspondem ao estiramento C-C do grupo CH₂ e do CH₃, respectivamente. A altura relativa destas bandas indica o grau de isotacidade do PP_i [11]. As bandas em 1370 e 1450cm⁻¹ correspondem às deformações simétricas e assimétricas, respectivamente dos grupos CH₂ e CH₃. As bandas mais intensas na região de 2780 - 2980cm⁻¹ correspondem ao estiramento C-H alifático [12]. Este espectro na região do IV é característico do PP_i onde há ligações C-C e C-H. Mas além destas bandas surgem 3 bandas de baixa intensidade que são atribuídas ao aditivo adicionado pelo fabricante para a proteção termo-oxidativa do polímero, que são: uma banda larga em 1650 - 1710cm⁻¹ atribuída ao C=O do aditivo e ao estiramento C-C do anel aromático; uma banda em 3180cm⁻¹ correspondente ao estiramento C-H do anel aromático que permanece constante com o aumento da dose de radiação, e uma outra banda larga em 3350cm⁻¹ correspondente ao estiramento O-H do fenol.

Polímeros reagem com o oxigênio molecular em um processo chamado autooxidação, que pode ser iniciado pelo calor, luz, esforço mecânico, radiação ionizante, etc. Esse

processo gera radicais livres que podem levar à degradação do polímero [10].

TABELA 1- Propriedades do PP_i [10].

Propriedades	Valores	
Índice de fluidez (g/10 min) - ASTM-D1238L	30,0	
Tensão de deformação (MPa) - ASTM-D638	31,0	
Módulo de flexão (GPa) - ASTM-D790B	1,55	
Impacto IZOD (J/m) - ASTM-D256A	a 23°C	50
	a 0°C	35
	a -20°C	25
Ponto de amolecimento VICAT (°C) - ASTM-D1525	149	
Temperatura de distorção térmica (°C) - ASTM-D648	0,45 MN/m ²	100
	1,8 MN/m ²	57
Dureza Shore D - ASTM-D2240	70	

O fabricante de polímeros adiciona, durante a fabricação, inibidores deste processo de oxidação. Estes aditivos podem ser de dois tipos: os antioxidantes primários, que são fenóis estericamente impedidos, e antioxidantes secundários que podem ser fosfitos ou tioésteres. Os antioxidantes interrompem o processo de degradação de diferentes maneiras, de acordo com suas estruturas.

O IRGANOX 1010® é um dos antioxidantes primários utilizados pelo fabricante de PP [10] e tem em sua estrutura um grupo fenol. Os antioxidantes primários que são bloqueadores de radicais, são fenóis estericamente bloqueados e representam mais de 60% dos antioxidantes comercialmente disponíveis. O IRGANOX 1010® age também como um estabilizante térmico [11].

Exemplos de antioxidantes secundários utilizados no processamento do PP são o IRGAFOS 168®, o IRGAFOS P-EP®, o IRGANOX-PS 800® e o IRGANOX PS 802®. O IRGAFOS 168® e o IRGAFOS P-EPQ® são fosfitos orgânicos que agem como estabilizantes térmico e de processo. O IRGANOX -PS 800® e o IRGANOX PS 802® são tioésteres que também agem como estabilizantes térmicos e provocam o efeito sinérgico [10]. Todos estes aditivos são adicionados ao PP_i em quantidades mínimas, da ordem de 0,5% em massa.

No espectro de absorção na região do IV do PP_i não irradiado não se observa bandas características de fosfitos e/ou tioésteres na região de 1250 - 1300 e 1700 - 1750cm⁻¹, respectivamente, indicando que não foram adicionados antioxidantes secundários na fabricação do PP_i utilizado neste trabalho, ou então a quantidade destes antioxidantes é tão reduzida que a espectroscopia na região do IV não consegue detectá-los.

A Figura 3 mostra os espectros na região do IV do PP_i irradiado com doses de 0 - 225kGy. A única alteração que se observa visualmente, a partir de 100kGy, é o aumento simultâneo das bandas em 1700 e 3360cm⁻¹ correspondentes ao C=O e ao O-H, respectivamente.

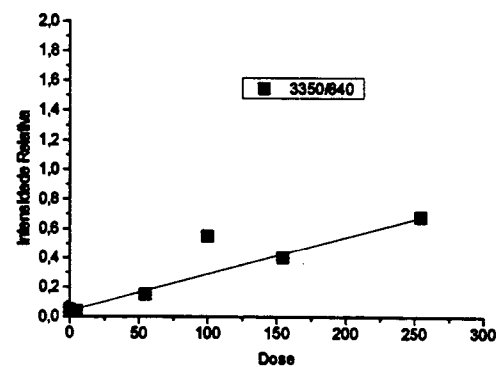
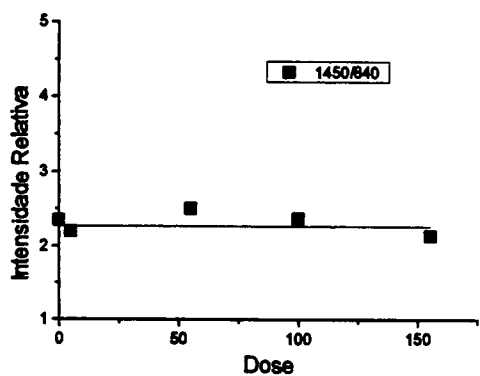
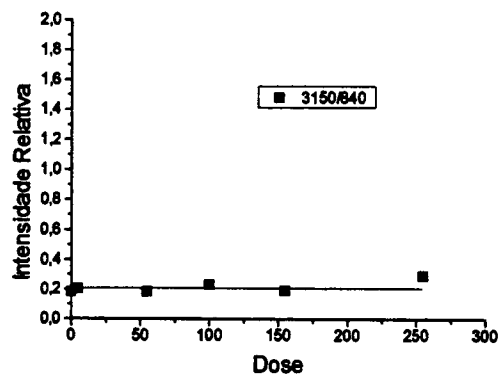
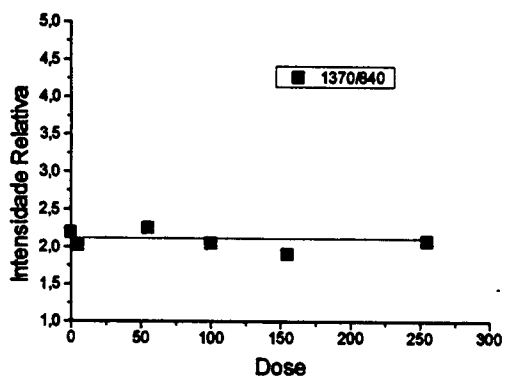
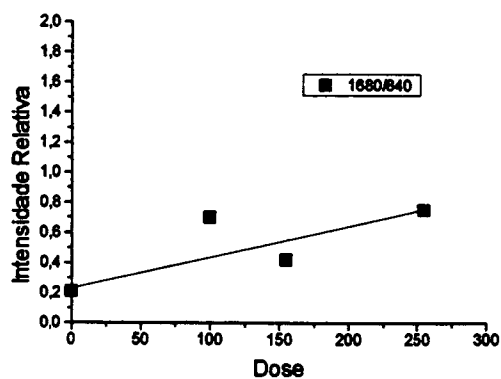
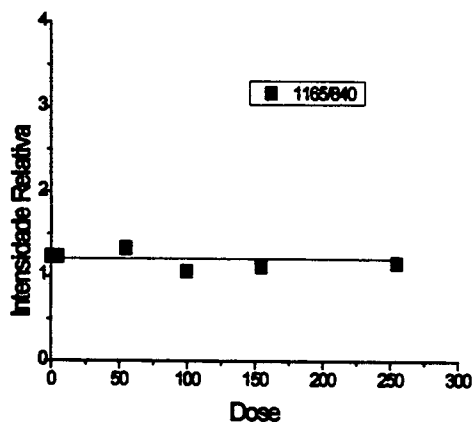
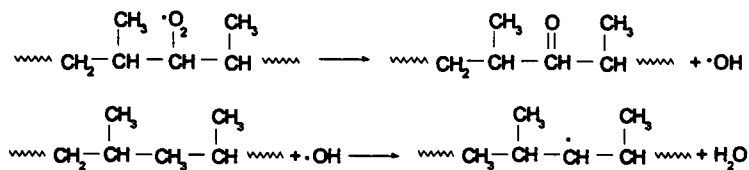


Figura 4 - Efeito da Dose nas Intensidades Relativas das Bandas de Absorção no IV do PP_i.

Segundo Kerin e colaboradores [10] as bandas a 970 e 1000 cm^{-1} estão relacionadas com a isotaticidade do PP_i. Intensidades iguais o polímero é 100% isotático e quanto menos intensa for a banda a 1000 cm^{-1} mais atático é o PP_i. A Figura 5 mostra que a intensidade relativa entre essas bandas é constante, indicando que doses até 155kGy não provocam mudanças na isotaticidade que possa ser detectada por espectroscopia na região do IV.

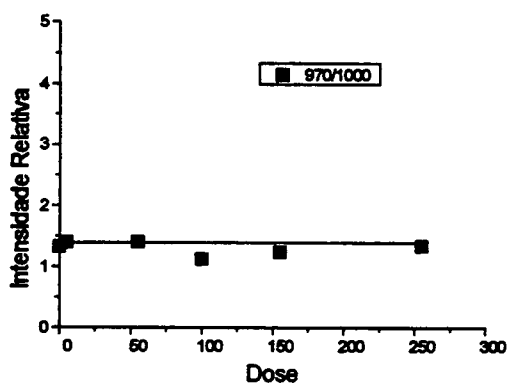


Figura 5 - Efeito da Dose na Isotaticidade do PP_i.

IV. CONCLUSÃO

A espectroscopia na região do IV mostra que em doses de esterilização o PP_i em estudo não sofre oxidação radiolítica, não é alterada a isotaticidade e nem os grupos funcionais e é detectada a presença do antioxidante IRGANOX 1010®. A oxidação radiolítica é observada somente a partir de 100kGy, com formação da carbonila e de água. O PP_i nacional estudado está adequadamente protegido contra a oxidação radiolítica durante a radioesterilização (25kGy).

AGRADECIMENTOS

À Polibrasil S.A. pela doação dos grãos de PP_i e à Sonni Ind & Com De Embalagens S.A. pela confecção dos filmes.

REFERÊNCIAS

- [1] CLOUGH, R. *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2 ed., p 464-531, 1988.
- [2] BRYDSON, J.A. *Plastics Materials*. London: Butterworth & Co. Ltda.; p 182-247, 1975.
- [3] ISHIGAKI, I.; YOSHII, F. *Radiation Effects on Polymers Materials in Radiation Sterilization of Medical Supplies*. Radiat. Phys. Chem. v 39, N 6, p 527-533, 1992.
- [4] CLOUGH, R.L.; GILLEN, K.T.; DOLE, M. *Radiation Resistance and Composites*. Apud in: Clegg, D.W; Collyer, A.A. *Irradiation Effects on Polymers*. London: Elsevier Applied Science (Publishers), 1991.
- [5] LENTLE, B.; SINGH, H. *Radiation and Medicine: Introduction*. Radiat. Phys. Chem. v 24, p 267-272, 1974.
- [6] SKIENS, W.E. *Sterilizing Radiation Effects on Selected Polymers*. Radiat. Phys. Chem. v 15, p 47-57, 1980.
- [7] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Report of a panel Budapest, 16-20 June 1969. Sterilization and Preservation of Biological Tissues by Ionizing Radiation*. Vienna, 1970.
- [8] LEHNINGER, A.L., *Princípios da Bioquímica*. São Paulo: Sarvier Editora de Livros Médicos Ltda., 1989.
- [9] CHARLESBY, A. *Radiation Processings of Polymers*. Progress in Rubber and Plastics Tecnology. Silver Spring, v 1, p 51-63, 1985.
- [10] CIBA-GEIGY S.A. *Publicação Técnica*
- [11] KERIM, A.F.M.; ELGRAMI, A.M.; EL-KALLA, E.H. *Study of the Effect of Gamma Irradiation on the IR Spectra of Polypropylene*, Isotopenpraxis, v 21, p 23-25, 1985.
- [12] SOCRATES, G. *Infrared Characterics Group Frequencies*. A. Wiley - Interscience Publication, 1980.
- [13] YOUSEFI, A.; KATBAB, A.A. *Post Irradiation Degradation of Polypropylene Radiation Durability of Polypropylene Stabilized with Phenolic Stabilizer (II)*, Radiat. Phys. Chem., v 44, p 645-649, 1994.

ABSTRACT

National polypropylene studied in this paper is isotatic, thermoplastic and partially crystalline. It is used in the medical supplies fabrication which must be sterilized before using. The radiosterilization is a commercial process employed word-widely. It happens at room temperature and in the air presence taking effect of the radiolytic oxidation besides another degradation process specially if the polymer was not protected adequately. The radiolytic oxidation was investigated by infrared spectroscopy. The polypropylene samples were irradiated by gamma rays from ⁶⁰Co source at doses up to 255kGy. The infrared spectra showed the presence of phenolic antioxidant and the occurrence of the radiolytic oxidation from 100kGy and the formation of carbonyl group and water.