

RADIOESTERILIZAÇÃO DO POLICARBONATO E DO POLIPROPILENO : EFEITO DA DOSE NA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Walter Musico Filho¹, Mauro Cesar Terence¹, Elmo¹, Silvano¹
de Araújo², Selma Matheus Loureiro Guedes¹
¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN -
CNEN/SP ²Departamento de Energia Nuclear - UFPE

RESUMO

O efeito da radiação γ na esterilização de polímeros utilizados na fabricação de artefatos médicos, polycarbonato e polipropileno nacionais, foi estudado em função da resistência à tração. Durante a irradiação ocorre a cisão da cadeia polimérica do polycarbonato e reticulação/cisão no polipropileno, mas na dose de esterilização, 25 kGy, não ocorre alterações significativas na resistência à tração. Após a esterilização do polipropileno a resistência à tração continua aumentando como consequência da reticulação. A partir do sexto dia prevalecem reações de oxidação.

INTRODUÇÃO

O polycarbonato (PC) e o polipropileno (PP) são polímeros termoplásticos com ampla utilização na fabricação de suprimentos médicos, tais como seringas, oxigenadores, catéteres, etc. Portanto, antes do uso esses suprimentos devem ser esterilizados pelo fabricante.

Os métodos mais utilizados atualmente para esterilizar materiais médicos são: em autoclave, com radiação ionizante e com óxido de etileno (ETO). Em muitos casos, materiais plásticos não podem ser esterilizados pela técnica que requeira calor. Por ETO, apesar de ser geralmente um processo eficiente, requer um período de contaminação gasosa exterior, podendo deixar resíduos indesejáveis no produto, que deve ser empacotado em embalagens permeáveis ao ETO [1]. O ETO é um gás tóxico, carcinogênico, poluente, que permanece retido no material em forma de traços, provocando assim riscos aos trabalhadores e aos pacientes que usam estes suprimentos médicos. Além disso, o método de esterilização por ETO é cerca de 46 vezes mais caro do que o método de esterilização com radiação ionizante.

A radiação ionizante (feixe de elétrons ou raios γ) é muito efetiva para altos níveis de penetração garantindo uma perfeita esterilização, inclusive em artefatos com formas geométricas complicadas, porém causa alterações estruturais nos polímeros, tais como, reticulação e cisão da cadeia principal, trazendo como principal consequência o amarelamento do material e a alteração de suas propriedades mecânicas [2].

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa que pretende auxiliar na introdução da radioesterilização de suprimentos médicos no Brasil, estabilizando o PC, PP, e o PVC nacionais radioliticamente, os quais são os mais empregados na fabricação desses materiais. Estuda-se as alterações físico-químicas provocadas pela radiação γ , o

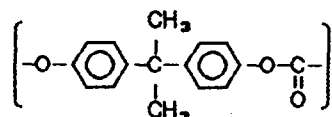
mecanismo de interação radiolítica e o desenvolvimento de métodos de estabilização utilizando aditivos existentes no mercado nacional. O PC nacional da série antiga já foi estabilizado e o sistema de aditivos utilizados protege 98% contra a cisão [3].

Com este trabalho se inicia o estudo de um novo tipo de PC lançado no mercado nacional com melhores propriedades térmicas, e do PP. Embora resultados sobre o PVC nacional esterilizados com raios γ não estão sendo apresentados neste trabalho as pesquisas já foram iniciadas.

METODOLOGIA

Polycarbonato

O Polycarbonato (PC) estudado, pertence a uma nova série de polycarbonatos de fabricação nacional, os quais são fabricados a partir de reagentes de alta pureza o que garante uma melhor estabilidade do produto final com uma consequente diminuição na concentração de aditivos de processamento. O PC da nova série, de massa molecular 22000 g/mol, usado em aplicações médicas, apresenta a seguinte unidade estrutural:



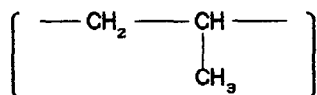
Os corpos de prova e os ensaios de resistência à tração foram feitos segundo a norma ASTM-D638, os ensaios foram realizados em um dinamômetro INSTRON, modelo 1125. Esses corpos de prova foram irradiados com doses variando entre 0 - 300 kGy com raios γ provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co comercial da EMBRAD (Taxa de dose = 3,3 kGy/h).

¹IPEN-CNEN/SP: Cx.P. 11049, CEP 05499-870, São Paulo/SP. DEN-UFPE: Av. Prof. Luiz Freire, 1000, CEP: 50740-540, Recife/PE.

* Enviar correspondência

Polipropileno

O PP é um polímero termoplástico com a seguinte unidade estrutural:



É obtido por polimerização do propeno utilizando um catalizador tipo Ziegler, que produz três diferentes configurações: atático, sindiotático e isotático (figura 1). O PP isotático apresenta a configuração com maior organização molecular, é de grande interesse prático, é altamente cristalino, com alto ponto de fusão (220°C), é rígido e insolúvel a temperatura ambiente [4].

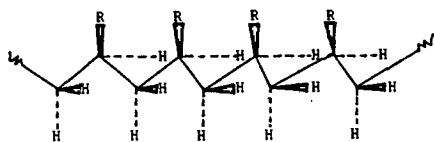


Figura 1 - Polipropileno isotático.

O PP-isotático utilizado neste trabalho foi fornecido pela Polibrasil. Os corpos de prova para ensaios mecânicos foram obtidos por injeção a 180°C em moldes de 3 mm de espessura [5] em uma injetora PAVAN-ZANETTI modelo NFN 150P e testados em dinamômetro INSTRON-modelo 1115. Foram realizados ensaios de resistência à tração no escoamento (R_{Te}) em amostras de PP não irradiadas e irradiadas com raios γ , proveniente de uma fonte de ^{60}Co , tipo panorâmica, taxa de dose = 1,1 kGy/h, com doses de 5, 10, 20, 30, 60, 90, e 100 kGy. Como o PP sofre alterações em suas propriedades após a irradiação efetuou-se medidas de R_{Te} com tempos variando de 0 até 90 dias após a irradiação.

Todas as irradiações e ensaios, tanto para o PC quanto para o PP, foram realizadas na presença do ar, e na temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Polycarbonato

A interação da radiação ionizante com o sistema polimérico causa cisões na cadeia principal, proporcionais à energia absorvida. Essas cisões, no PC, ocorrem nos grupos carbonila da cadeia principal com a formação de radicais fenóxi e fenil [6]. A principal consequência é a diminuição da massa molecular e o amarelamento do polímero.

As figuras 2 e 3 mostram a variação da resistência à tração na ruptura (R_{Tr}) e resistência à tração no escoamento (R_{Te}), respectivamente, em função da dose de irradiação.

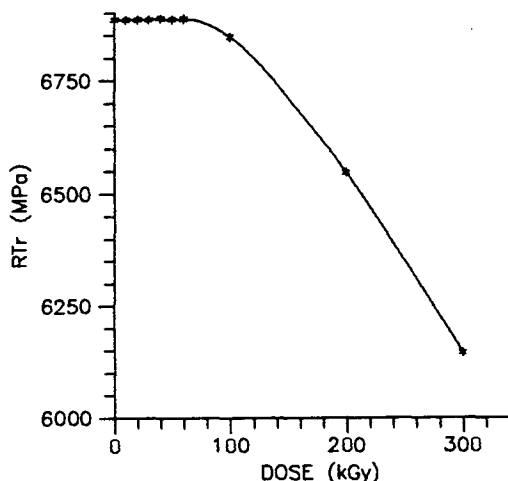


Figura 2 - Efeito da dose na R_{Tr} do PC.

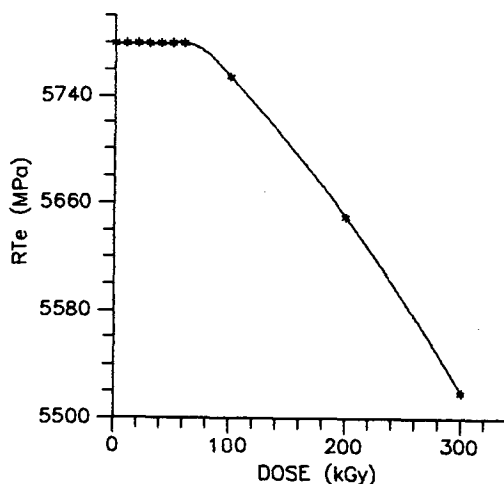


Figura 3 - Efeito da dose na R_{Te} do PC.

Como se pode observar até aproximadamente 80 kGy não há alteração da RT. No entanto, a partir desta dose ocorre uma acentuada diminuição da RT, evidenciando a ocorrência da cisão da cadeia polimérica que, embora fragiliza o artefato não inviabiliza o seu uso em aplicações médicas, porque a dose de esterilização é 25 kGy. Do ponto de vista de RT o PC pode ser esterilizado cerca de 3 vezes.

Polipropileno

A figura 4 mostra o efeito pós-irradiação do PP irradiado com 35 kGy na R_{Te}. Nesta figura observa-se que a R_{Te} logo após a irradiação é de 2709 MPa, porém com o decorrer do tempo de estocagem eleva-se até 2901 MPa, indicando a reticulação da cadeia polimérica do PP. A partir do sexto dia de estocagem a R_{Te} sofre um decréscimo, como consequência da cisão da cadeia polimérica.

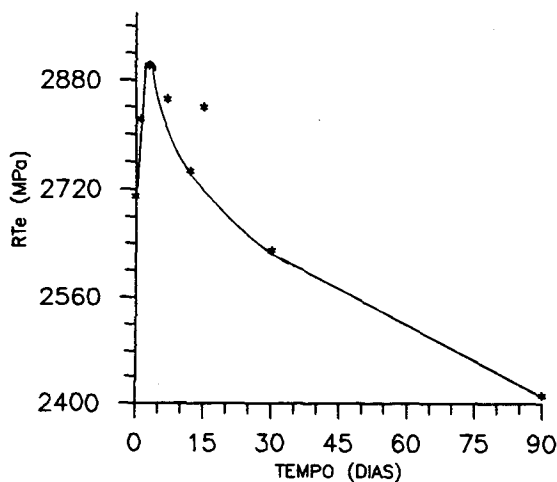
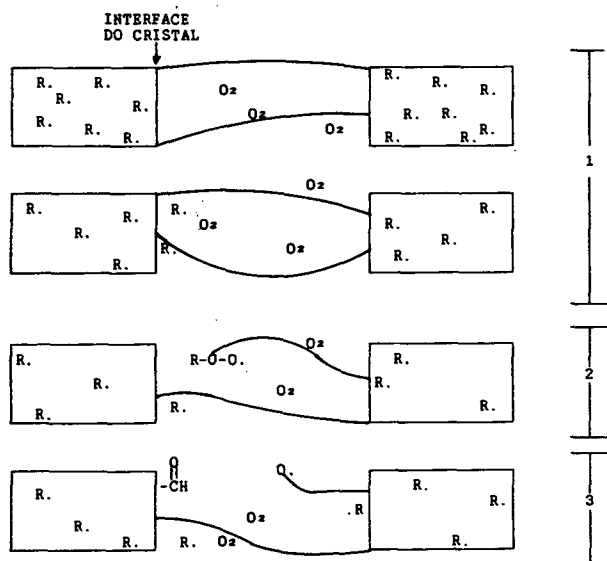


Figura 4 - Efeito do tempo pós-irradiação na Rte do PP irradiado a 35 kGy.

A degradação do polímero deve-se à presença do oxigênio do ar que reage com os radicais radiolíticos formados na região cristalina que migram para a região amorfa do PP. Este efeito pode ser melhor visualizado na figura 5 [7].



Onde 1 refere-se à migração do radical para a superfície do polímero; 2 é a formação do radical peróxido na superfície e 3 é a quebra da cadeia.

Figura 5 - Migração dos radicais e oxidação do polipropileno.

O efeito da dose na Rte do PP é mostrado na Figura 6. Os ensaios de RT foram realizados entre 5 e 7 dias após a irradiação. Observa-se nesta figura que a Rte aumenta ligeiramente de 2970 MPa para 3080 MPa, 4%, quando a dose aumenta de 0 a 55 kGy. A partir de 50 kGy a Rte decresce lentamente até 2970 MPa com 100 kGy, indicando a predominância das reações de cisão. Doses maiores que 100 kGy a Rte decresce acentuadamente.

O PP nacional contém aditivos que conseguem manter a Rte do PP irradiado com doses até 100 kGy igual ou superior à do PP não irradiado.

Nos dois polímeros foi observado o amarelamento após a irradiação. Este amarelamento para o PC irradiado foi atribuído ao radical fenóxi formado durante a irradiação, que é estável na matriz polimérica [6]. O amarelamento também ocorre no PP e é progressivo em relação a dose. Radicais ou compostos provenientes do polímero ou dos aditivos, que absorvem luz na região do amarelo, são formados.

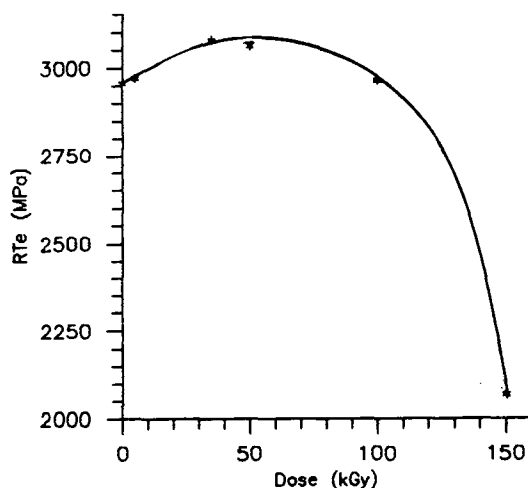


Figura 6 - Efeito da dose na Rte do PP irradiado.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o efeito da dose na resistência à tração (RT) do PC e do PP, observando-se uma predominância da cisão no PC e no PP reticulação seguida de cisão. Doses até 80 kGy para o PC e até 100 kGy para o PP não alteram significativamente a Rte.

É importante ressaltar que após a esterilização do PP nacional, a Rte aumenta de 4 % até o sexto dia, indicando que radicais poliméricos continuam reticulando. A partir do sexto dia a Rte decai, indicando a ocorrência da migração lenta dos radicais para a região amorfa e, consequentemente ocorre a oxidação degradativa. Após 90 dias a Rte decai de 2700 MPa para 2400 MPa, 10 %.

Ambos os polímeros amarelam quando são irradiados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Telebrás pela confecção dos corpos de prova, à Embrarad pela irradiação das amostras, à Policarbonato do Brasil S.A e Polibrasil S.A. pelo fornecimento de amostras, ao CNPq e à CNEN pela concessão de bolsas de estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] SKIENS, W.E., Radiat. Phys. Chem. 15:47-57, 1980.
- [2] ARAÚJO, E. S. Estudo dos Efeitos da Radiação Gama nas Propriedades Mecânicas e Ópticas dos Policarbonatos, Recife, 1991 (Dissertação de Mestrado, DEN-UFPE/PE).
- [3] ARAÚJO, E. S. Degradação e Estabilidade Radiolítica do Policarbonato, São Paulo, 1993 (Tese de Doutorado, IPEN-CNEN/SP).
- [4] BRYDSON, J. A. Plastics Materials. London. Butterworth & Co (Publishers) Ltd. 1975, 182-247.
- [5] POLIBRASIL, Informações técnicas Polibrasil. PB-01/CS-1187, 1989
- [6] HAMA, Y. & SHINOHARA, X. Journal of Polymer Science. 15:47-57, 1980.
- [7] DUNN, T.S.; EPPERSON, B.J.; SUGG, H.W.; STANNETT, V.T.; WILLIAMS, J. L. Radiat. Phys. Chem., 14:625-634, 1979.

ABSTRACT

The γ radiation effect on polymer sterilization used in the fabrication of medical supplies, national polycarbonate and polypropylene, was studied in function of the tensile strength. During the polycarbonate irradiation occur the scission of polymer chain and the crosslinking/scission of the polypropylene, but in the sterilization dose, 25 kGy, does not occur expressive changes in the tensile strength. After the polypropylene sterilization the tensile strength continues increasing as consequence of the crosslinking. Since the sixth day the oxidation reaction predominates as consequence of the radical migration to the amorphous region.