

RADIOESTERILIZAÇÃO DE POLÍMEROS NACIONAIS

Selma Matheus Loureiro Guedes*, Elmo Silvano de Araújo **,
Mauro Cesar Terence*, Walter Músico Filho*, Luz Consuelo Gonzalez Alonso Panzarini*.

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN/CNEN-SP
05499-970, Caixa Postal 11049, São Paulo, SP, Brasil

**Universidade Federal de Pernambuco -
Departamento de Engenharia Nuclear - DEN-UFPE
Av. Prof. Luiz Freire, 1000
50740-540, Recife, PE, Brasil

ABSTRACT

The radiosterilization is a commercial process world-wide established in 60's. In Brazil, the radiosterilization begun at 1985, when EMBRARAD was installed in Cotia/SP, and it renders irradiation services. The IPEN is developed degradation and radiolytical stabilization studies of national polymers, wich are used on the medical supplies manufacture, of wich purpose is to allow the radiosterilization. Molecular radiolytical degradation grade are got through the viscosity molecular weight (\bar{M}_v). Macroscopic degradation are got through the mechanical and optical properties, such as: tensile strenght and transmittance. The kind of degradation such as main chain scission and crosslinking is investigated through viscosity, EPR, NMR, FTIR, DSC, etc. Among of national polymers wich are employed in the medical supplies manufacture, the polypropylene and PVC are degraded and the optical properties of polycarbonate are changed when they are irradiated at the sterilyzation dose. The national polycarbonate was already stabilized radiolytically using commercial additives. The studies of the radiolytical degradation and stabilization of national PVC and polypropylene have been continued.

INTRODUÇÃO

Suprimentos médicos devem ser esterilizados antes do uso. Os métodos mais empregados atualmente são: exposição ao óxido de etileno (ETO), à radiação ionizante e ao calor [1]. Muitos artefatos plásticos não suportam a esterilização em autoclave [1,2]. A esterilização com ETO é um processo utilizado industrialmente, embora este gás seja tóxico, carcinogênico, com efeitos mutagênicos em seres vivos, produzindo poluição ambiental e, riscos para a saúde de trabalhadores e pacientes. Traços do gás permanecem nos artefatos [2]. Além disso esse processo é cerca de 46 vezes mais caro que a radioesterilização.

A radioesterilização de suprimentos médicos é um processo comercial estabelecido mundialmente desde a década de 1960. Oferece maior segurança operacional, facilidade no controle do processo, não deixa resíduos, não torna o material radioativo, tem alto poder de penetração, sua eficiência não é afetada pela forma geométrica e, a esterilização ocorre após o artefato ser embalado hermeticamente [2,3].

Entretanto, a irradiação de materiais poliméricos causa alterações estruturais, em maior ou menor grau, conforme a constituição molecular [4,5]. Em geral, polímeros contendo no máximo um grupo diferente do H, ligado ao C da cadeia principal, reticulam quando irradiados. Um exemplo é o polietileno [4]. Quando há mais grupos funcionais ligados ao C ocorre a cisão da cadeia principal. Um exemplo típico é o policarbonato [6]. Como a cisão diminui o peso molecular médio polimérico e a reticulação aumenta, os polímeros irradiados sofrem alterações em suas propriedades mecânicas, físicas, químicas e óticas. A irradiação pode provocar o amarelamento além de alterações na solubilidade e na reatividade química do polímero. Polímeros altamente cristalinos podem continuar sofrendo modificações estruturais e, conseqüentemente, as suas propriedades são alteradas mesmo após o término da irradiação. O grau de modificações radiolíticas não depende somente do polímero, mas também do seu processo de fabricação, da presença de aditivos e do processo de fabricação do artefato.

No Brasil, somente a EMBRARAD presta serviços de irradiação. Os polímeros nacionais empregados na fabricação de artefatos médicos, não são estabilizados adequadamente para suportar a radioesterilização. Por isso, o IPEN está estudando a degradação e a estabilização radiolítica de polímeros nacionais, empregados na fabricação de suprimentos médicos. A degradação radiolítica é quantificada a nível molecular e a nível macroscópico em função das propriedades de interesse: mecânicas, óticas, químicas, etc. A estabilização radiolítica foi estudada na presença de aditivos nacionais, empregados na indústria automobilística.

METODOLOGIA

Três polímeros nacionais estão sendo estudados: o policarbonato (PC, tipo I e tipo II), o polipropileno (PP) e o PVC. O PC é um polímero termoplástico amorfo. O PP também é termoplástico com alto grau de cristalinidade. O PVC é termoplástico, amorfo, que contém aditivos e 20 % de plastificante (PVC-C). O PVC puro (PVC-P) não contém nenhum tipo de aditivo.

Esses polímeros foram irradiados com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co , panorâmica, taxa de dose (TD) = 1,5-2,5 kGy/h, ou de uma fonte comercial, TD = 4,5 kGy/h, na presença de ar e à temperatura ambiente. As doses foram de 0-300 kGy.

A degradação radiolítica molecular foi quantificada através de uma metodologia simples e barata, que envolve medidas de viscosidade em um viscosímetro Ubbelohde. O PC foi dissolvido em cloreto de metileno e o PP em decalina. As medidas foram obtidas a 25 °C e 135 °C respectivamente.

As modificações estruturais foram investigadas pela viscosidade, por técnicas espectroscópicas como: RMN, RPE, FTIR e, por DSC.

Os filmes foram obtidos em uma estufa a vácuo, a partir das soluções de cada polímero, obtidas com os respectivos solventes.

Os corpos de prova adequados para os ensaios mecânicos, foram obtidos a partir da resina pelo processo de injeção térmica. Os ensaios de tração foram realizados em um dinamômetro da INSTRON, modelo, 1125, conforme a norma ASTM D638.

As propriedades óticas foram investigadas por transmitância ($\lambda = 555 \text{ nm}$) e pelo índice de amarelamento.

O efeito radiolítico de aditivos nacionais foi investigado somente para o PC. Dois aditivos foram incorporados: um desativador de estados excitados e um capturador de radicais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

POLICARBONATO [6,7]. O principal efeito radiolítico é a cisão da cadeia principal, que ocorre no grupo carbonila, porque o índice de carbonila diminui com o aumento da dose (Figura 1). Consequentemente há a formação de radicais (Figura 2) que são responsáveis pelo amarelamento.

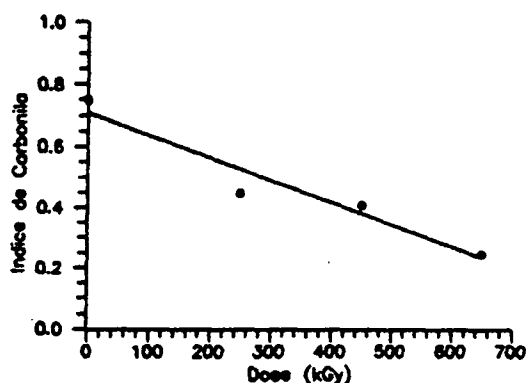


FIGURA 1 - Efeito da Dose no Índice de Carbonila.

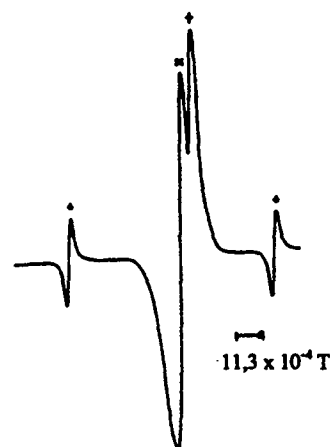


FIGURA 2 - Espectro RPE do PC Irradiado.

A recombinação geminada entre esses radicais é o mecanismo preferencial observado por RMN, além do decaimento com os aditivos de processamento.

O grau de degradação molecular, provocado pelas cisões, pode ser determinado através da relação entre G (número de cisões por 100 eV de energia absorvida), \bar{M}_v' (massa molecular inicial), \bar{M}_v (massa molecular após a irradiação) e R (dose absorvida), desenvolvida por Araújo [6]:

$$10^6/\bar{M}_v = 10^6/\bar{M}_v' + 0,054 G R \quad (1)$$

O valor de $G = 16,7$ foi obtido para o tipo I, e o de $G = 0,73$ para o tipo II [6].

As propriedades mecânicas não são alteradas significativamente em doses de esterilização, mas o índice de amarelamento mostrou que doses acima de 1 kGy o PC sofre alterações acentuadas em suas propriedades óticas (Figura 3). Também os ensaios de transmitância mostraram que o tipo I necessita de proteção radiolítica, a qual foi obtida em 98 % a nível molecular e 92 % óticamente (Figura 4).

POLIPROPILENO [8]. O PP quando irradiado cinde a sua cadeia principal como também reticula (Figura 5). Até doses de 60 kGy o \bar{M}_v decresce, indicando a cisão. Entre 60-150 kGy ocorre a reticulação, porque a 150 kGy o PP não se dissolve devido à elevada massa molecular.

Em esterilizações comerciais ocorreu uma redução do \bar{M}_v em 10 %, após 30 dias da esterilização, como consequência da cisão (Figura 6). Ocorre a migração lenta dos radicais, formados na região cristalina, para a região amorfa, onde reagem com o oxigênio do ar [9]. O efeito da dose na resistência à tração (RT) mostra que a radioesterilização produz um pequeno decréscimo de 8 % na RT, mas após 30 dias este decréscimo desaparece.

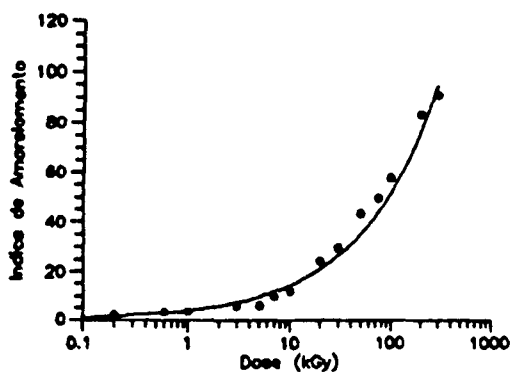


FIGURA 3 - Efeito da Dose no Índice de Amarelamento.

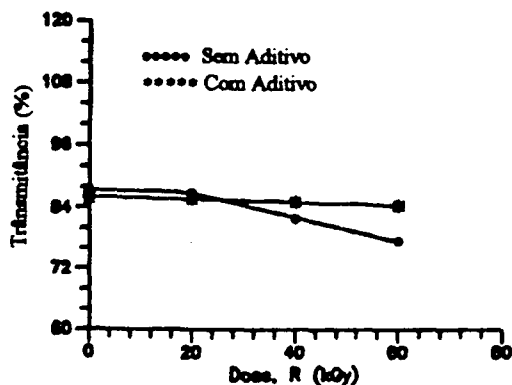


FIGURA 4 - Efeito da Dose na Transmittância.

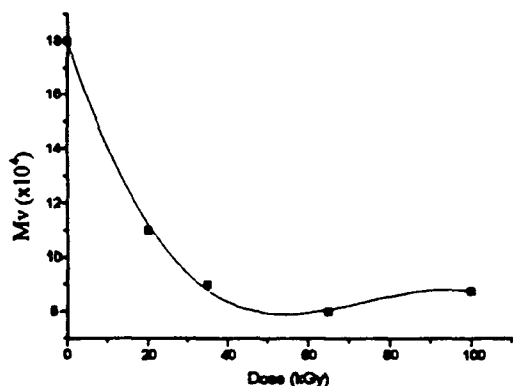


FIGURA 5 - Efeito da Dose no \bar{M}_v do PP

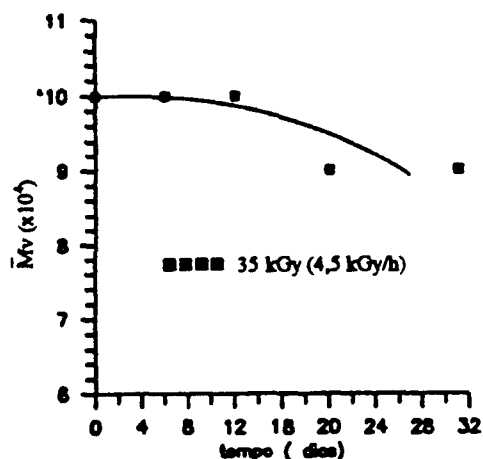


FIGURA 6 - Efeito Pós-Irradiação no \bar{M}_v do PP

PVC [10]. Quando o PVC-C é irradiado na presença de ar, observa-se por FTIR, comparativamente com o PVC-P, um aumento dos grupos carbonila. A oxidação forma grupos cetoalil, com a saída de HCl e, formação de polienos conjugados, responsáveis pela cor. Os plastificantes presentes, que são ésteres, também absorvem em 1770 cm^{-1} .

A energia necessária para romper a ligação C-Cl é 20 kcal/mol menor que a necessária para romper a ligação C-H (80 kcal/mol). Entretanto, não se observou alteração significativa na intensidade da banda em 690 cm^{-1} , até doses de 100 kGy.

A Figura 7 mostra a variação da temperatura de transição vítrea (T_g) em função da dose de irradiação para o PVC-P e para o PVC-C. Ocorre um decréscimo de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ na T_g do PVC-C, devido ao aumento de mobilidade provocado pela presença de plastificante. Enquanto a T_g do PVC-C permanece constante com o aumento da dose, a T_g do PVC-P decresce $7 \text{ }^\circ\text{C}$ a 50 kGy e permanece constante até 100 kGy. Isto mostra que os aditivos conferem uma boa proteção radiolítica ao PVC-C.

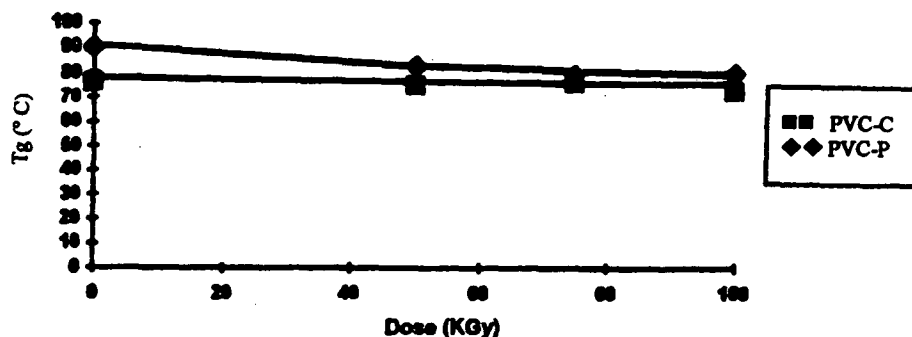


FIGURA 7 - Efeito da Dose na Tg do PVC.

CONCLUSÕES

Em doses de esterilização, o PC nacional tipo II, é estável radioliticamente e, o tipo I foi estabilizado com aditivos nacionais. O PP sofre degradação radiolítica a nível molecular, além do efeito pós-irradiação que não é significativo até 30 dias de estocagem. O PVC mostra oxidação radiolítica com formação de HCl e intenso amarelamento.

AGRADECIMENTOS

À Policarbonato do Brasil. À PPH. À Solvay.

REFERÊNCIAS

- [1] LANDFIELD, H. The effects of radiation on various materials and the qualification tests required for their use in medical devices. Radiat. Phys. Chem., v. 15, p. 34-45, 1980.
- [2] ISHIGAKI, I. & YOSHII, F. Radiation effects on polymer materials in radiation sterilization of medical supplies. Radiat. Phys. Chem., v. 39, n. 6, p. 527-533, 1992.
- [3] FROHNSDORFF, R.S.M. Sterilisation of medical products in Europe. Radiat. Phys. Chem., v. 17, p. 95-106, 1981.
- [4] CHARLESBY, A. Radiation mechanism polymers. Irradiation of polymers, In: Ad. Chem. Ser., v. 66, 1967.
- [5] CHAPIRO, A. Radiation mechanism polymers. Irradiation of polymers, In: Ad. Chem. Ser., v. 66, 1967.
- [6] ARAÚJO, E.S. Degradação e estabilidade radiolítica do policarbonato, São Paulo, 1993. (Tese de Doutorado - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES).
- [7] TERENCE, M.C.; ARAÚJO, E.S.; GUEDES, S.M.L. Molecular radiolytic degradation of national polycarbonates. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLÍMEROS: anais do 20 SIAP, 40 SLAP, 60 international macromolecular colloquium, realizado em Gramado, 5-10 de setembro de 1994. v.2, p. 792-794.

- [8] MUSICO F^o, W. & GUEDES, S.M.L. Dose effect on the tensile strength of national polypropylene. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLÍMEROS: anais do 20 SIAP, 40 SLAP, 60 international macromolecular colloquium, realizado em Gramado, 5-10 de setembro de 1994. v.2, p. 792-794.
- [9] DUNN, T.S.; EPPERSON, B.J.; SUGG, H.W.; STANETT, V.T.; WILLIAMS, J.L. Radical structure and its role in the oxidative degradation of gamma-irradited polypropylene. Radiat. Phys. Chem., v. 14, p. 625-634, 1979.
- [10] PANZARINI, L.C.G.A. & GUEDES, S.M.L. Efeito da radiação ionizante no PVC nacional. In: ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO: anais do XI CBECMAT, realizado em São Paulo, 11-14 de dezembro de 1994. v.