



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# **IMOBILIZAÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA EM POLÍMEROS**

**LIU CHUN HUNG**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Reatores Nucleares de Potência e  
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:  
Dr. Humberto Gracher Riella**

**São Paulo  
1994**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**IMOBILIZAÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA EM POLÍMEROS**

**LIU CHUN HUNG**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

**Orientador: Dr. Humberto Gracher Riella**



**SÃO PAULO  
1994**

Aos  
meus pais  
Hsiang Sui e  
Chang Ching

dedico.

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Humberto Gracher Riella, pela orientação deste trabalho.

À Dra. Selma M. L. Guedes, pelas valiosas discussões e sugestões.

À COPESP pela concessão do uso de equipamentos e da oportunidade para realização deste trabalho.

Ao IPEN pela concessão do uso de equipamentos de análise.

Ao IPT pelos ensaios mecânicos de tração realizados.

Às empresas: Politeno S.A. e Rhom & Haas do Brasil pela doação do polietileno e de resinas de troca iônica, respectivamente.

À empresa Ciba Geigy S.A. pela doação das resinas epoxi e éster-vinílica, e pela concessão do uso de seus equipamentos para confecção de corpos de prova.

À empresa Cromex S.A. pela concessão do uso de máquinas extrusora e injetora na confecção de corpos de prova.

À empresa EMBRARAD S.A. pela irradiação das amostras de altas doses.

Aos engenheiros Carlos e Elizabeth, pela irradiação das amostras.

Aos colegas do LACAM pela realização dos ensaios de análise, FTIR, DSC, dureza.

Aos colegas do Departamento 40, às Divisões 41,45 e 47, pelos ensaios realizados neste trabalho.

Aos colegas da secção 471, pelos incentivos e ajudas nos momentos difíceis.

Aos amigos André, Marilene, Antônio, Nanami, Alfredo pelas sugestões construtivas para a realização deste trabalho.

A todas as bibliotecárias do IPEN e da COPESP pelo pronto atendimento no acesso às referências.

E a todos aqueles que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

# IMOBILIZAÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA EM POLÍMEROS

Liu Chun Hung

## RESUMO

As resinas de troca iônica são amplamente utilizadas nas instalações nucleares, principalmente, no tratamento de água de resfriamento do reator, onde são facilmente contaminadas por radionuclídeos existentes na água. Quando as resinas de troca iônica são exauridas, para garantir a segurança em relação ao meio ambiente durante as etapas de estocagem intermediária, transporte e disposição final, a forma mais apropriada de acondicioná-las é a imobilização em uma matriz sólida monolítica, na qual a mobilidade dos radionuclídeos é reduzida e, portanto diminuir o potencial de liberação para o meio ambiente. Além do processo de solidificação é preciso assegurar a integridade da matriz imobilizada quanto às propriedades físicas, químicas, radiológicas, etc., no mínimo, durante as etapas mencionadas.

Neste trabalho foram utilizados polímeros, um termoplástico: polietileno de baixa densidade (PEBD) e dois termofixos: resina epoxi e resina éster-vinílica, como agentes imobilizadores no propósito alternativo de substituir agentes tradicionalmente utilizados (cimento e betume). Foram feitas várias misturas de proporções diferentes entre resina e polímero. Foi possível incorporar até 60% em peso de resina no PEBD e 50% em peso de resina nos termofixos. As misturas obtidas foram expostas à radiação gama de uma fonte de cobalto 60 em diversas doses. Em seguida foram caracterizadas através dos ensaios mecânicos de tração, dureza Shore D e densidade. A degradação radiolítica dos polímeros foi avaliada por espectrometria de absorção na região de infravermelho. A variação do grau de cristalinidade do PEBD e a variação da temperatura de transição vítrea dos termofixos, em função da dose de irradiação, foram avaliadas por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC). A homogeneidade da mistura e a aderência entre polímeros e resinas foram mostradas pelas micrografias obtidas através de um microscópio eletrônico

de varredura e estereoscópio.

Os resultados mostraram que os três polímeros estudados foram compatíveis com a resina de troca iônica desde que a água livre fosse removida previamente. Os processos utilizados mostraram boa homogeneidade das misturas e boa aderência entre polímeros e resinas. As propriedades mecânicas foram equiparáveis para os três polímeros quando incorporados com teor de resina de troca iônica igual ou superior a 50% em peso. Os três polímeros apresentaram boa estabilidade radiolítica até 1 MGy. Considerando as propriedades estudadas, o epoxi apresentou melhor comportamento quando incorporado com 50% de resina.

## IMMOBILIZATION OF ION EXCHANGE RESINS IN POLYMERS

Liu Chun Hung

### ABSTRACT

The ion exchange resins are largely used in nuclear facilities, mainly in treatment unit of reactor cooling water, where they are easily contaminated by radio nuclides present in the water. When the ion exchange resins are spent, for assure the security relative environment, during intermediate storage, transportation and final disposal steps, the more appropriate form to condition ion exchange resins is the immobilization of them in a solid monolithic matrix which reduce mobility of radio nuclides and reducing their potential leasing to environment. Besides the solidification process it is necessary to assure the integrity of waste form according to physical, chemical, radiological and others properties at least during the steps mentioned above.

In this work a thermoplastic, low density polyethylene (LDPE), and two kinds thermosetting, epoxy and vinyl-ester resins, were used as binders in alternative purpose to replace the binders traditionally employed (cement and bitumen). Several mixtures were prepared with different proportions between polymer and ion exchange resin. It was possible to burn 60%wt of resin in LDPE and 50%wt in thermosettings. The mixtures were exposed to gamma radiation from the cobalt-60 source in several doses. After that they were characterized by mechanical tests, such as tensile strength, Shore D hardness and density. The radiolitic degradation of polymers was evaluated by absorption of spectroscopy in infra red region. The changes of LDPE crystallinity degree and glass transition temperature of thermosettings were evaluated by the Differential Scan Calorimeter (DSC), in regard to irradiation dose. The homogeneity and adherence between polymers and resins were showed by micrographys from Scan Electronic Microscope (SEM) and stereoscope.

The results showed that the three studied polymers were compatible with ion-exchange resins since the free water was removed previously. The used processes showed good homogeneity of mixtures and good adherence between polymer and ion exchange resins. The mechanical properties of polymers were comparable for the three polymers when they were burned with 50%wt or more of resin. The three polymers presented good radiolytic stability up to 1 MGy. Considering the studied properties, the epoxy presented the best behavior when 50%wt of resin was burned.

# SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
1. INTRODUÇÃO	01
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	05
2.1. RESINAS DE TROCA IÔNICA	05
2.2. AGENTES IMOBILIZADORES DE REJEITOS RADIOATIVOS	08
2.2.1. ASPECTOS GERAIS	08
2.2.2. POLÍMEROS	12
2.2.2.1. RADIÓLISE DOS POLÍMEROS	14
2.2.2.2. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS ESTUDADOS	20
2.2.2.2.1. PEBD	20
2.2.2.2.2. RESINA EPOXI	21
2.2.2.2.3. RESINA ÉSTER-VINÍLICA	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. PREPARAÇÃO DE CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS MECÂNICOS	28
3.1.1. PEBD	28
3.1.2. RESINA EPOXI	30
3.1.3. RESINA ÉSTER-VINÍLICA	33
3.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ IMOBILIZADA	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. COLORAÇÃO	42
4.2. DENSIDADE	45
4.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS	48

4.3.1. DUREZA SHORE D	48
4.3.2. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	55
4.3.3. ALONGAMENTO NA RUPTURA	62
4.4. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	73
4.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	79
4.5.1. PEBD	80
4.5.2. RESINA EPOXI	84
4.5.3. RESINA ÉSTER-VINÍLICA	87
5. CONCLUSÕES	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

## ABREVIATURAS:

AL: Alongamento.

ASTM: American Society for Testing Materials.

CEA: Comission de Énergie Atomic.

DMA: Dimetil anilina.

DSC: Differential Scanning Calorimeter.

DU: Dureza.

FTIR: Fourier Transforms Infrared.

HALS: Hindered Amine Light Stabilizer.

IV: Infravermelho.

MEKP: Peróxido etil metil cetona.

NRC: Nuclear Regulatory Commission.

PEBD: Polietileno de baixa densidade.

PWR: Pressurized water reactor

RT: Resistência à tração.

Tg: Temperatura de transição vítrea.

TG: Análise termogravimétrica.

## LISTA DAS FIGURAS

Figura 1: Etapas de gerenciamento de rejeitos radioativos	02
Figura 2: Curva termogravimétrica da resina de troca iônica mista.	27
Figura 3: Matriz de epoxi com 50% em peso de resina de troca iônica úmida.	32
Figura 4: Matriz de epoxi com 50% em peso de resina de troca iônica.	32
Figura 5: Moldes para confecção de corpos de prova do epoxi.	33
Figura 6: Matriz do éster-vinílico com 50% em peso de resina de troca iônica seca.	36
Figura 7: Matriz do éster-vinílico com 50% em peso de resina de troca iônica úmida.	36
Figura 8: Fenômeno de "estria" na matriz do éster-vinílico.	37
Figura 9: Micrografia da amostra de polietileno, com 4000 vezes de aumento.	39
Figura 10: Mistura homogênea da matriz polietileno com as resinas de troca iônica.	40
Figura 11: Mistura homogênea do epoxi com resinas de troca iônica seca.	40
Figura 12: Mistura homogênea do éster-vinílico com resinas de troca iônica.	41
Figura 13: Amostras de PEBD irradiadas, sem resina, (PEA00 = 0 MGy; PEA50 = 0,5 MGy; PEA100 = 1 MGy e PEA500 = 5 MGy).	43
Figura 14: Amostras do epoxi irradiadas ( PA00 = 0 MGy; PA25 = 0,25 MGy; PA50 = 0,5 MGy; PA75 = 0,75 MGy e PA100 = 1 MGy).	44
Figura 15: Amostras do éster-vinílico irradiadas (EA00 = 0 MGy; EA25 = 0,25 MGy; EA50 = 0,5 MGy; EA75 = 0,75 MGy e EA100 = 1,0 MGy).	44
Figura 16: Efeito da dose e da concentração da resina na dureza Shore D do PEBD.	51
Figura 17: Efeito da dose e da concentração da resina na dureza Shore D do epoxi.	53
Figura 18: Efeito da dose e da concentração da resina na dureza Shore D do éster-vinílico.	54
Figura 19: Efeito da dose e da concentração de resina de troca iônica na resistência à tração do PEBD.	57
Figura 20: Efeito da dose e da concentração da resina na resistência à tração do epoxi.	58

Figura 21: Efeito da dose e da concentração da resina na resistência à tração do éster-vinílico.	60
Figura 22: Efeito da dose e da concentração da resina no alongamento do PEBD.	64
Figura 23: Efeito da dose e da concentração da resina no alongamento do epoxi.	66
Figura 24: Efeito da dose e da concentração da resina no alongamento do éster-vinílico.	67
Figura 25: Gráfico típico de esforço x deformação de um material dúctil (PEBD).	65
Figura 26: Curvas DSC do PEBD irradiado na ausência da resina.	74
Figura 27: Curvas DSC do PEBD irradiado na presença de 60% em peso de resina.	75
Figura 28: Efeito da dose na temperatura de cristalização do PEBD.	78
Figura 29: Espectros FTIR do PEBD irradiados na ausência de resina.	81
Figura 30: Efeito da dose no índice de C-H do PEBD, sem resina.	83
Figura 31: Espectros FTIR do epoxi irradiado na ausência de resina.	85
Figura 32: Efeito da dose no índice de amina e de carbonila no epoxi irradiado na ausência de resina.	86
Figura 33: Espectros FTIR do éster-vinílico irradiado na ausência de resina.	88
Figura 34: Efeito da dose no índice de amina e de carbonila no éster-vinílico irradiado na ausência de resina.	89

## LISTA DAS TABELAS

Tabela 1: Volume anual de rejeitos sólidos.	02
Tabela 2: Volume anual de rejeitos gerados em um reator PWR.	03
Tabela 3: Instalações industriais do processo de imobilização em polímeros.	15
Tabela 4: Amostras de PEBD preparadas com a resina mista.	29
Tabela 5: Densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) dos polímeros em função da concentração da resina de troca iônica (% em peso).	45
Tabela 6: Densidade do epoxi, do éster-vinílico e do PEBD em função da dose.	46
Tabela 7: Densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) do PEBD em função da dose.	47
Tabela 8: Dureza Shore D do PEBD em função da dose e da concentração da resina.	49
Tabela 9: Dureza Shore D do epoxi em função da dose e da concentração da resina.	50
Tabela 10: Dureza Shore D do éster-vinílico em função da dose e da concentração da resina.	50
Tabela 11: Resistência à tração (MPa) do PEBD em função da dose e da concentração da resina.	55
Tabela 12: Resistência à tração (MPa) do epoxi em função da dose e da concentração da resina.	56
Tabela 13: Resistência à tração (MPa) do éster-vinílico em função da dose e da concentração da resina.	56
Tabela 14: Alongamento na ruptura (%) do PEBD em função da dose e da concentração da resina de troca iônica.	62
Tabela 15: Alongamento na ruptura (%) do epoxi em função da dose e da concentração da resina de troca iônica.	62
Tabela 16: Alongamento na ruptura (%) do éster-vinílico em função da dose e da concentração da resina de troca iônica.	63
Tabela 17: Variação das propriedades mecânicas do PEBD, epoxi e éster-vinílico, não irradiados, em função da concentração da resina.	69
Tabela 18: Variação, em %, das propriedades mecânicas do PEBD, epoxi e éster-vinílico em função da dose.	70
Tabela 19: Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do PEBD.	72
Tabela 20: Parâmetro de fusão e cristalização do PEBD.	76
Tabela 21: Temperatura de transição vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ ) dos termofixos em função da dose de irradiação.	79

Tabela 22: Efeito da dose no índice de C-H do PEBD	82
Tabela 23: Índice de amina e de carbonila do epoxi e éster-vinílico em função da dose.	86

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

As instalações nucleares geram diversos tipos de rejeitos procedentes de suas unidades que as compoem. Estes rejeitos quando não são adequadamente gerenciados [1,2], muitas vezes podem conter quantidade suficiente de radionuclídeos para apresentar riscos à saúde humana. O gerenciamento adequado envolve várias etapas de processo, as quais iniciam a partir da fonte geradora até a sua disposição final. Os processos compreendem operações físicas e químicas, as quais requerem técnicas apropriadas para cada operação necessária. A Figura 1 mostra, em forma de diagrama de blocos, as principais etapas tradicionais do gerenciamento de rejeitos radioativos [3].

Nos últimos anos a quantidade de rejeitos radioativos gerada nas instalações nucleares, principalmente a de resinas de troca iônica exauridas, está aumentando consideravelmente. Para garantir a segurança, em relação ao meio ambiente, durante a estocagem intermediária, transporte e a disposição final, é necessário que haja um tratamento apropriado dos rejeitos antes de serem enviados ao seu destino final.

Entre as etapas que compõem o gerenciamento adequado de rejeitos radioativos está a etapa de acondicionamento dos rejeitos radioativos. Nesta etapa destaca-se o processo de imobilização que é amplamente utilizado no mundo, principalmente para acondicionar as resinas de troca iônica exauridas para sua manipulação, transporte e disposição.

A Tabela 1 mostra a geração anual aproximada de volume de rejeitos sólidos nas unidades 1 e 2 cuja potência total é de aproximadamente 3.400 MW [4] do reator tipo PWR. A Tabela 2 mostra também para um reator genérico do tipo PWR de capacidade instalada de 1 MWe-ano, seus principais rejeitos gerados.

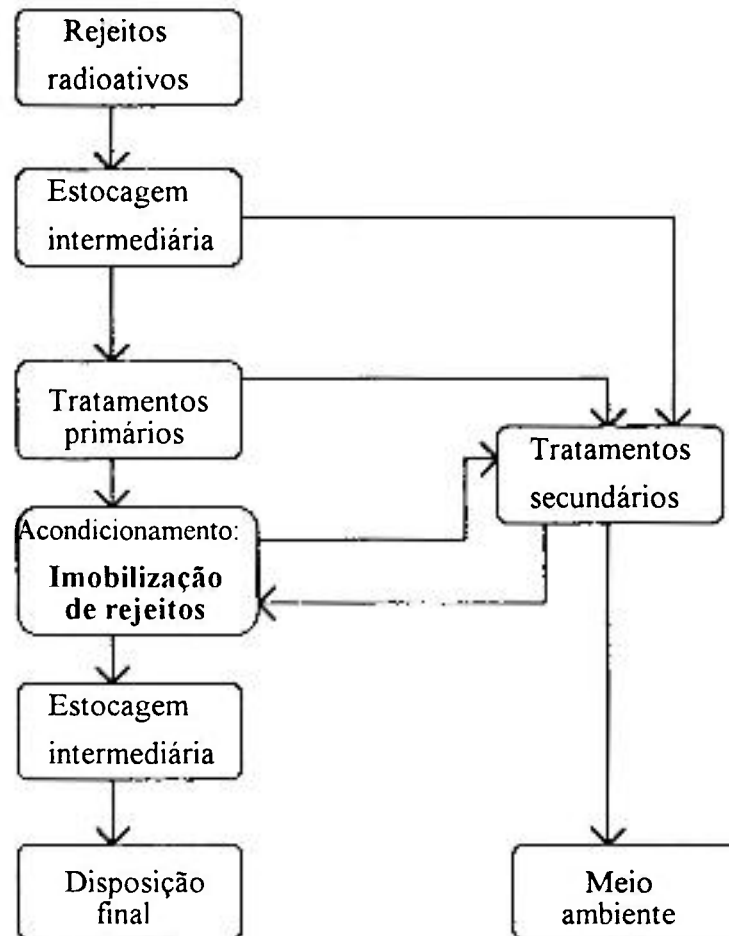


Figura 1: Etapas de gerenciamento de rejeitos radioativos

Tabela 1: Volume anual de rejeitos sólidos (\*) [4].

REJEITOS	VOLUME (m <sup>3</sup> )	
	SEM REDUÇÃO	COM REDUÇÃO
<b>Resinas de troca iônica</b>	43	43
Elementos de filtro	75	2,1
Rejeitos ativos secos(**)	889,3	1,3
Concentrados do evaporador	203,1	55,5
<b>Total</b>	<b>1.137,5</b>	<b>101,9</b>

(\*): volume não imobilizado.

(\*\*): volume do rejeito combustível: 821,3 m<sup>3</sup> e volume do rejeito não combustível: 67,9 m<sup>3</sup>.

Tabela 2: Volume anual de rejeitos gerados em um reator PWR [5,6]

REJEITOS	QUANTIDADE (m <sup>3</sup> /MWe/ano)
Resinas de troca iônica	2,26x10 <sup>-2</sup>
Lamas do filtro	8,16x10 <sup>-4</sup>
Cartuchos de filtro	6,41x10 <sup>-3</sup>
Concentrados do evaporador	3,46x10 <sup>-1</sup>
Rejeitos compactáveis	3,91x10 <sup>-1</sup>
Rejeitos não compactáveis	4,93x10 <sup>-2</sup>

O objetivo de solidificar rejeitos em uma matriz sólida monolítica, é o de reduzir a probabilidade de liberação de radionuclídeos para o meio ambiente durante a estocagem intermediária, transporte e a disposição final. Além desta propriedade, as propriedades físicas, químicas e radiológicas das estruturas imobilizadas devem apresentar estabilidade, de tal forma a garantir a integridade do produto durante o tempo necessário para o decaimento dos radionuclídeos contidos até o nível aceitável. As propriedades dos agentes imobilizadores são bem conhecidas, no entanto com a incorporação de resinas de troca iônica e a quantidade incorporada, que são fatores novos, são esperadas certas variações das propriedades [7].

O critério das propriedades aplicadas à estrutura imobilizada significa definir valores ou faixa de valores que a estrutura deve apresentar para propriedades particulares, a fim de serem aceitáveis em uma dada etapa de gerenciamento dos rejeitos. Os critérios geralmente são estabelecidos por um Órgão competente. Os ensaios padrões aplicados à matriz imobilizada, em relação às propriedades, são métodos sancionados internacionalmente (ASTM, ISO, DIN, etc) para medidas das propriedades. Existem discordâncias sobre qual ou quais propriedades são mais importantes. Além de não haver

normas oficiais estabelecidas que definam o melhor agente e o respectivo processo, como também propriedades e respectivos limites aceitáveis para as matrizes. As propriedades essenciais devem ser definidas conforme o tipo de rejeito imobilizado e das circunstâncias da filosofia para a disposição do produto final. A NRC (Nuclear Regulatory Commission) exige para licenciar as novas instalações nucleares de potência, que elas tenham capacidade para solidificar as resinas de troca iônica em determinada matriz [8, 9].

Como ainda não há normas oficiais internacionalmente estabelecidas que definam o melhor agente e o respectivo processo, como também as propriedades e os respectivos limites aceitáveis para as matrizes, torna-se necessário estudar e definir, para cada agente imobilizador escolhido o seu comportamento e a sua capacidade de carga.

Neste trabalho está sendo proposto agentes imobilizadores, facilmente encontrados no mercado, para imobilizar os rejeitos simulados (resinas de troca iônica) e garantir os valores ou faixa de valores das principais propriedades. Será simulada a incorporação de rejeitos radioativos, para estudar o comportamento radiolítico e físico-químico do polímero, incorporando a resina de troca iônica não contaminada e expondo essa mistura à radiação ionizante.

## CAPÍTULO 2

### CONSIDERAÇÕES GERAIS

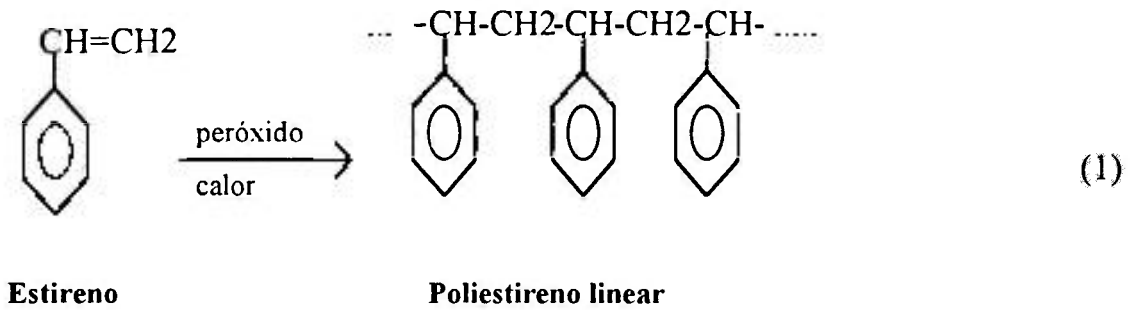
#### 2.1. RESINAS DE TROCA IÔNICA

As resinas de troca iônica são amplamente utilizadas nas instalações nucleares, principalmente no sistema de tratamento (purificação) da água de resfriamento do reator, onde são facilmente contaminadas por radionuclídeos existentes na água, provenientes dos produtos de corrosão do material estrutural do núcleo do reator e, às vezes, de algumas varetas danificadas do núcleo do reator, ou eventuais produtos de ativação dos aditivos adicionados à água.

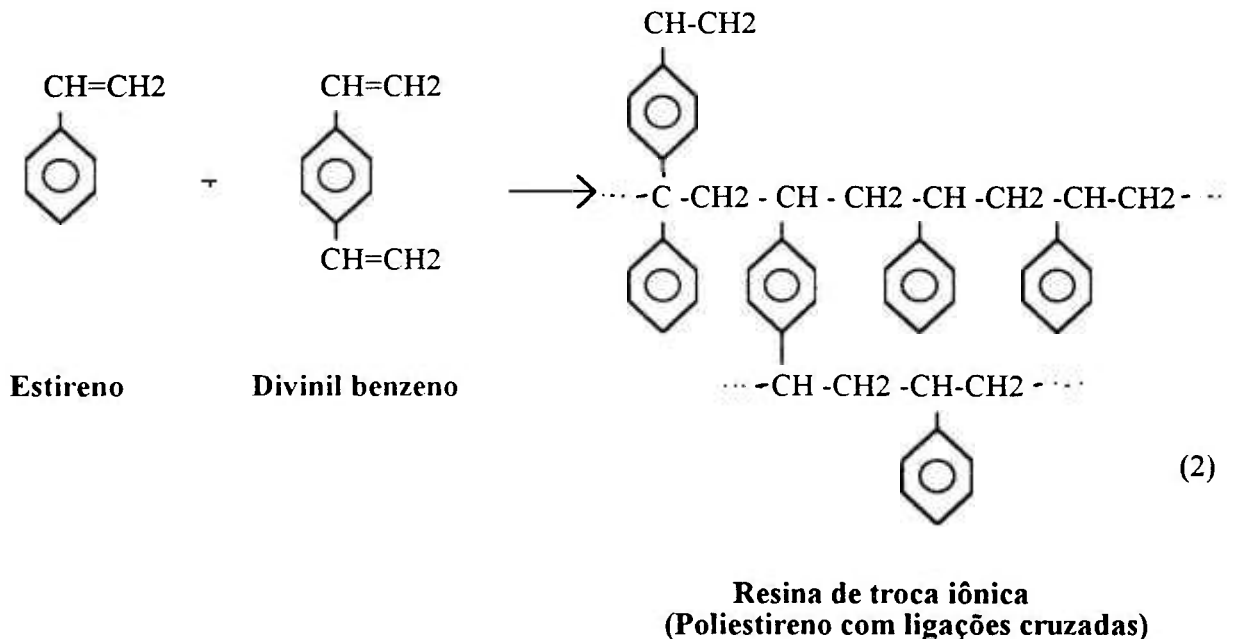
As resinas de troca iônica, tanto as aniônicas como as catiônicas, devem apresentar as seguintes principais funções, nas instalações nucleares [8,10]:

- a) desmineralizar a água;
- b) remover contaminantes radioativos, tais como produtos de corrosão ativados;
- c) remover oxigênio do refrigerante no sistema de reator;
- d) controlar as concentrações dos aditivos adicionados na água, tais como inibidor de corrosão e envenenador de neutrons;

A maioria das resinas de troca iônica, encontrada comercialmente, são resinas orgânicas sintéticas [8]. São formadas por uma cadeia de hidrocarbonetos, geralmente poliestireno linear, reticulada ("crosslinked") com o divinil-benzeno (DVB). A equação 1 mostra a reação química de obtenção do poliestireno linear a partir do estireno [10]:



A equação 2 mostra a reação de formação de ligações cruzadas (reticulações) na copolimerização do estireno com DVB.

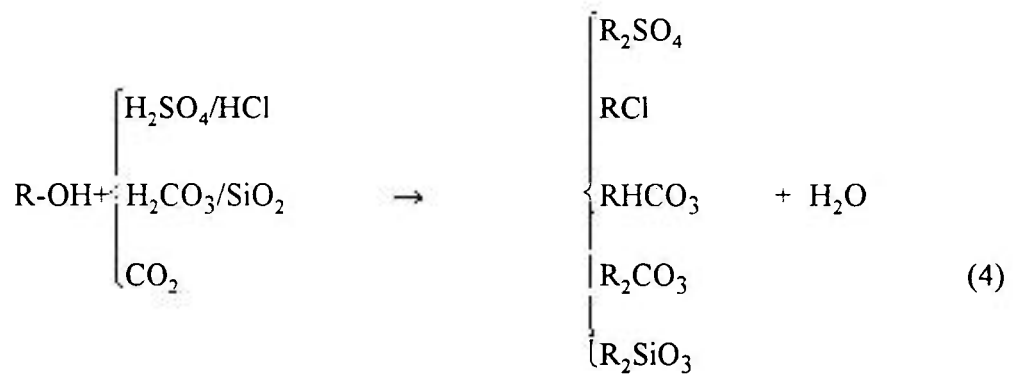
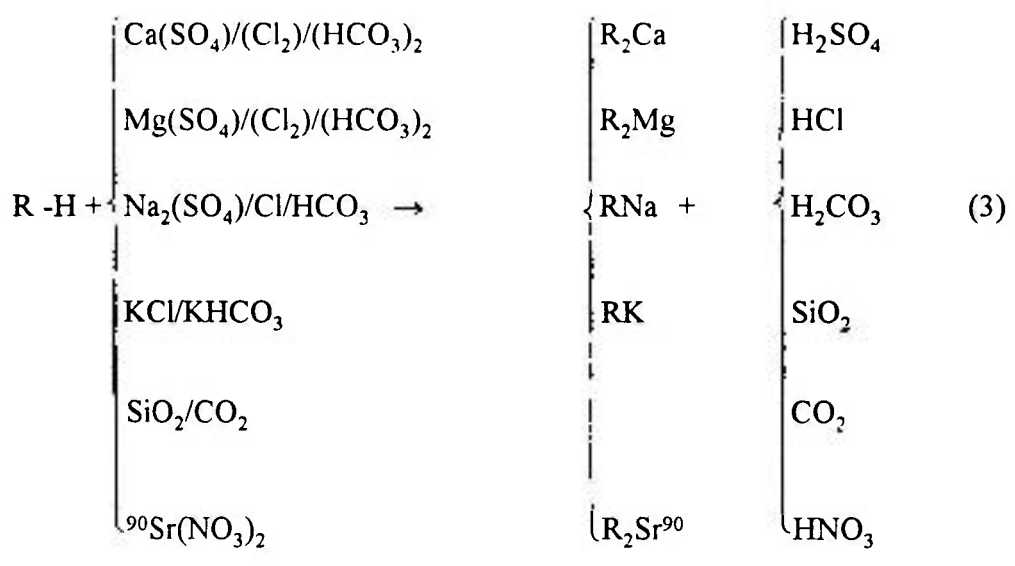


As ligações cruzadas são responsáveis pelas propriedades mecânicas e pela dureza da resina de troca iônica. A capacidade de troca iônica é determinada através dos grupos funcionais que são introduzidos na resina. Com o objetivo de maximizar a área superficial efetiva de troca iônica por adsorção, as resinas são produzidas na forma granular e em pó. Sendo que na forma pó apresenta área superficial até cem vezes maior do que a granulada [8,11]. As resinas granuladas geralmente são usadas em colunas e as soluções

iônicas passam por estas colunas para serem purificadas. As colunas podem conter resina aniônica ou catiônica operando em série, ou pode conter uma mistura homogênea de ambas, conhecida como leito misto.

Quando as resinas são saturadas, existem processos que as regeneram permitindo novamente o seu uso. A capacidade de regeneração geralmente é inferior a 100%. Após a sua vida útil, quando a capacidade de regeneração é reduzida significativamente, o poder de troca iônica diminui drasticamente. Neste caso as resinas são substituídas [12]. Nas instalações nucleares as resinas de troca iônica saturadas geralmente não são regeneradas porque o processo é caro, envolvendo diversos solventes que resultariam na formação de rejeitos líquidos contaminados, os quais exigiriam outros processos apropriados para tratá-los.

As reações gerais de troca iônica estão representadas nas equações 3 e 4, respectivamente reação para as resinas catiônica e aniônica [13], onde R-H representa catiônica e R-OH aniônica. O  $\text{Ca}(\text{SO}_4)/(\text{Cl}_2)/(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{SO}_4)/(\text{Cl}_2)/(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2(\text{SO}_4)/\text{Cl}/\text{HCO}_3$ ,  $\text{KCl}/\text{KHCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{CO}_2$  e  $^{90}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  são os principais contaminantes encontrados na água, que ao passar pelo leito catiônico os cátions são retidos na resina catiônica, sob a forma de  $\text{R}_2\text{Ca}$ ,  $\text{R}_2\text{Mg}$ ,  $\text{RNa}$ ,  $\text{RK}$ ,  $\text{R}_2\text{Sr}^{90}$ , e o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , permanecem na água na forma de ácido, de gás dissolvido ou de partículas, equação 3. Esses contaminantes que ainda permanecem na água passam pela resina aniônica R-OH, onde os sais são retidos na resina sob a forma de  $\text{R}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{RCl}$ ,  $\text{RHCO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SiO}_3$ , promovendo a desmineralização da água.



## 2.2. AGENTES IMOBILIZADORES DE REJEITOS RADIOATIVOS

### 2.2.1. ASPECTOS GERAIS

O processo de imobilização de rejeitos radioativos, na etapa de acondicionamento, é extremamente necessário para a segurança do meio ambiente. Entretanto devido a diversidade de rejeitos radioativos gerados nas instalações nucleares, os agentes imobilizadores comumente utilizados nem sempre são compatíveis, fisicamente ou quimicamente, com os rejeitos, tornando-se necessária a pesquisa e o desenvolvimento que visam melhorar a qualidade das matrizes de imobilização. Vários autores mostraram em seus trabalhos, que os diferentes métodos de imobilização utilizados foram todos satisfatórios para as respectivas condições específicas [8, 14, 15, 16, 17].

O acondicionamento de rejeitos por solidificação, visando obter uma forma estável, ou seja imobilizada, é uma etapa muito importante no gerenciamento de rejeitos. A técnica de imobilização dos rejeitos radioativos reduz a mobilidade dos radionuclídeos contidos nos rejeitos, que são resinas de troca iônica e, diminui sensivelmente a liberação de radionuclídeos para o meio ambiente. Além desta propriedade, a estrutura da forma imobilizada, contendo radionuclídeos, deve ser estável do ponto de vista mecânico, físico, químico e radiolítico, durante as operações de manuseio, transporte, estocagem intermediária e até a sua disposição final [1]. O processo de imobilização consiste em solidificar os rejeitos, em uma matriz sólida monolítica de material apropriado (agente imobilizador). Entretanto os rejeitos devem ser submetidos a certos tratamentos antes de serem imobilizados, tais como remoção do excesso de água existente nos rejeitos e/ou ajuste químico, etc. Os métodos de tratamento dependem do agente imobilizador a ser utilizado, com o objetivo de compatibilizar física e quimicamente os rejeitos com o agente.

Diversos materiais são utilizados para solidificar os rejeitos. Cada material apresenta suas vantagens e desvantagens na solidificação de diferentes tipos de rejeitos e, conseqüentemente, propriedades diferentes são encontradas nas formas imobilizadas obtidas. Atualmente o cimento é amplamente utilizado no processo de imobilização, no entanto, betume e polímeros orgânicos também estão sendo utilizados. Materiais e suas combinações como cimento/betume, cimento/polímero e vidros/materiais cerâmicos estão sendo pesquisados para este fim [18]. Em seguida serão apresentados os agentes de imobilização, comumente utilizados em escala industrial ou em fase de pesquisa.

### *Cimento*

O cimento hidráulico é largamente utilizado no processo de solidificação de rejeitos radioativos, principalmente o tipo Portland, porque apresenta boa resistência mecânica. O cimento pozolânico, que apresenta alto teor de alumínio, também está sendo estudado com a finalidade de ser utilizado nas instalações nucleares como agente

imobilizador de rejeitos radioativos [18]. O cimento, de uma maneira geral, é uma matéria prima de baixo custo quando se compara com outros agentes imobilizadores mencionados. A técnica utilizada é baseada na engenharia civil, onde as propriedades do cimento são bem conhecidas. Entretanto, o conhecimento do efeito da mistura do cimento com o rejeito radioativo é ainda limitado. Trabalhos experimentais são ainda necessários para se obter a formulação ótima entre rejeito/água/cimento/aditivo, objetivando um produto imobilizado dentro das condições aceitáveis, relativas às suas propriedades. A incorporação de resinas de troca iônica provoca o inchamento das mesmas, causando quebras ou trincas no bloco e aumentando a área superficial para lixívia [19,20]. Os fatores de inchamento das resinas são 1,4 mL/g e 1,2 mL/g para as aniônicas e as catiônicas, respectivamente, e a máxima carga a ser incorporada foi de até 15% em peso [21].

### *Betume*

Existem diversos tipos de betume que são utilizados para imobilizar rejeitos radioativos [19]. Entretanto, de maneira geral, a betumização é um processo razoavelmente simples e a matéria prima, betume, é barata. No entanto, como o betume é um termoplástico, a incorporação de rejeito é feita fundindo-o à temperatura acima de seu ponto de fusão ( $PF \cong 200^{\circ}C$ ), fato este que provoca facilmente a reação entre o agente imobilizador e o rejeito [22]. O produto imobilizado é altamente combustível [23], embora não seja fácil de se inflamar. Apresenta a tendência de expandir-se na presença de água, e desintegrar-se. Contudo, no trabalho de Moriyama [23] foi conseguido incorporar até 60% (em peso) de resina de troca iônica sem que ocorressem grandes variações nas propriedades avaliadas do produto.

Uma das recomendações para imobilizar resinas de troca iônica é incinerá-las previamente [24]. O betume apresenta certo problema em relação à resistência radiolítica, a longo prazo, quando as resinas de troca iônica radioativas são incorporadas [25].

### *Vidro*

A vitrificação é um processo caro, pois requer alta temperatura, aproximadamente 1200 °C, que deve ser mantida na fornalha durante o processo. Devido a esta elevada temperatura vários compostos presentes no rejeito são evaporados ou degradados gerando grande quantidade de gases que requer um sistema adicional apropriado de tratamento de gases. O produto imobilizado apresenta boa propriedade mecânica. Apesar de poder trincar, a estrutura possui a menor taxa de lixívia entre os agentes imobilizadores mencionados [12]. Vários projetos são direcionados para aproveitar a elevada temperatura do processo [26], como por exemplo incinerar o rejeito a ser imobilizado e em seguida vitrificá-lo. Desta maneira é possível incorporar até 70% (em peso) de rejeito, ou seja, ocorre uma alta redução do volume final. Com estas vantagens, o vidro é muito recomendado para imobilizar rejeitos de alto nível de radioatividade.

### *Polímeros*

Os polímeros foram utilizados como uma forma alternativa de substituir cimento e betume. A utilização deste material como agente imobilizador é extremamente recente, começou no início da década de 70 e a maioria dos tipos de polímeros pesquisada está em fase experimental. No item seguinte será discutido o emprego desse material como agente imobilizador de rejeitos radioativos, bem como a sua interação com a radiação ionizante e as principais características dos polímeros utilizados neste trabalho.

## 2.2.2. POLÍMEROS

Em 1981 a CEA (Comission de Énergie Atomic) desenvolveu um processo de imobilização [27] utilizando resinas termofixas como a epoxi e o poliéster. Os rejeitos utilizados foram: resinas de troca iônica, concentrados de evaporador e cartuchos de filtro. O processo foi implantado em escala industrial e os resultados mostraram que as propriedades dos produtos obtidos na escala industrial são equiparados com os obtidos no laboratório. Os resultados também confirmaram a alta qualidade esperada quando se considera o comportamento mecânico, a homogeneidade e a baixa taxa de lixívia.

A imobilização de resinas de troca iônica em poliéster é um processo simples. Segundo Fan [14] as resinas foram secas previamente e a carga máxima incorporada à matriz foi de até 50% em peso. O processo foi realizado à temperatura ambiente e os resultados mostraram que as propriedades mecânicas (resistência à compressão = 10 MPa ) foram aceitáveis para estocagem intermediária, transporte e a disposição final. Com dose de radiação até 10,6 kGy não foi observada alterações em suas propriedades.

Kim [15] utilizou também a resina poliéster para imobilizar as resinas de troca iônica secas e úmidas. Os resultados demonstraram que, na propriedade de expansibilidade, a matriz imobilizada com resinas úmidas foi mais estável do que aquela que continha resinas secas. As propriedades mecânicas diminuíram à medida que aumentou a concentração de resinas úmidas, ou seja, aumentou concentração de água. A taxa de lixívia aumentou à medida que a concentração das resinas úmidas foram maiores.

Entre 1970 e 1980 a resina uréia-formaldeído foi muito usada nos Estados Unidos para imobilizar as resinas de troca iônica [5]. Entretanto a excessiva geração de água livre durante a polimerização, fez com que a uréia-formaldeído fosse substituída por outros polímeros. Além deste problema, a reação é realizada em meio ácido, ou seja, os rejeitos foram acidificados com ácidos fracos, tais como  $\text{NaHSO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ou com ácidos fortes diluídos, tais como:  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Esse meio ácido favorece a corrosão do

material de contenção. O produto obtido apresentou baixas propriedades mecânicas e alta taxa de lixívia [12].

O trabalho de Moriyama [23] mostrou que é muito importante a remoção total da umidade da resina de troca iônica para evitar a formação de bolhas na matriz de polietileno. No seu trabalho foi colocado 50% em peso de resina de troca iônica e, a temperatura trabalhada foi de 160 °C. Temperaturas superiores a 160 °C não é recomendada devido a geração do gás SO<sub>2</sub> proveniente da resina aniônica. As propriedades mecânicas se mantiveram praticamente invariáveis entre as amostras com e sem resinas de troca iônica.

Hayase e outros [16] utilizaram polietileno como agente imobilizador, os rejeitos imobilizados foram: resinas de troca iônica, lamas de filtração, concentrados do evaporador. Obtiveram resultados de resistência à compressão igual ou maior do que os obtidos com produtos de cimentação. Os produtos apresentaram estrutura interna homogênea e isenta de fissuras. A taxa de lixívia foi próxima à da matriz de betume e, nenhum problema relativo à expansibilidade das resinas de troca iônica foi observado.

No trabalho de Ikladius [28] o poliéster insaturado foi utilizado para imobilizar 50% em peso de resina de troca iônica. No produto irradiado, com dose da ordem de 10 MGy, as resistências mecânicas diminuíram até cerca de 72%, em relação ao produto não irradiado. Com doses abaixo de 5 MGy as propriedades mecânicas melhoraram, porque ocorreu a formação de ligações cruzadas durante a irradiação. Em seu trabalho foi investigado também a influência do tipo, da concentração do iniciador utilizado e da concentração do estireno, que é um agente de ligação cruzada.

É interessante notar que no trabalho de Fitzgerald [17] o polietileno e o betume foram utilizados como agentes imobilizadores do rejeito orgânico fosfato de tri-n-butila (TBP), um dos rejeitos orgânicos gerados nas instalações nucleares. Com polietileno foi possível incorporar até 40% em peso do rejeito orgânico. Quando foi incorporado apenas 25% em peso de rejeito orgânico no betume, as propriedades mecânicas foram insatisfatórias. Seu trabalho mostrou também que não é recomendável imobilizar rejeitos que contêm elevada concentração de componentes oxidantes em agentes orgânicos,

principalmente no betume, pois suas propriedades são mais afetadas na presença desses componentes.

A Tabela 3 relaciona alguns países e as suas principais instalações conhecidas de imobilização de rejeitos com polímeros, os polímeros utilizados e a capacidade de cada instalação [5,12]. O uso alternativo do polímero tem como principais objetivos melhorar a estrutura imobilizada, reduzir acentuadamente o volume (em relação a cimento) e aumentar a possibilidade de imobilizar rejeitos incompatíveis com outros agentes imobilizadores. Sobretudo, a preocupação em relação à segurança do meio ambiente, que consiste em evitar a liberação de radionuclídeos para o meio, vem sendo considerada muito importante [5]. Quase todos os polímeros apresentam baixa permeação à água. Todos estes fatos vêm contribuindo para o aumento de interesse na utilização destes materiais poliméricos como agentes imobilizadores de rejeitos radioativos.

#### 2.2.2.1. RADIÓLISE DE POLÍMEROS

A radiação de alta energia (0,1 - 10 MeV) ou radiação ionizante é a radiação que é capaz de ionizar o meio onde é absorvida [29]. As radiações ionizantes podem ser classificadas em partículas carregadas leves ( $e^-$ ,  $\beta$ ) e pesadas ( $\alpha^{+2}$ ,  $p^+$ ,  $d^+$ ), partículas sem carga (neutrons), fragmentos de fissão e radiações eletromagnéticas (raio X, raios  $\gamma$ ). A radiação gama, com o comprimento de onda  $\lambda$  ( $3 \times 10^{-11} \text{ cm} < \lambda < 3 \times 10^{-13}$ ), proveniente do decaimento radioativo do núcleo de  $^{60}\text{Co}$ , constituída por ftons com energia de 1,17 e 1,33 MeV, foi utilizada neste trabalho.

A interação da radiação eletromagnética com a matéria ocorre através de três processos principais [30]: efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares. A ocorrência desses processos depende da energia de radiação e da densidade eletrônica do material. Para materiais orgânicos irradiados com raios gama, proveniente de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ , o efeito Compton é o processo predominante de transferência de energia [31].

Tabela 3: Instalações industriais do processo de imobilização em polímeros [5,12].

PAÍS	LOCAL	TIPO DE REJEITO	MATRIZ	CAPACIDADE
Argentina	Atucha	Rejeitos líquidos (gerais) da instalação nuclear	Polietileno	—
França	Grenoble	Concentrado do evaporador, lamas do filtro, resinas de troca iônica	Poliéster ou Epoxi	—
	Chooz (1981)(*)	Rejeitos(geral) da planta nuclear	Poliéster ou Epoxi	1 a 2 tambores/dia.(200 l)
	Sistema Móvel (COMETE 1, 2) (1982)(*)	Resina de troca iônica	Estireno-divinil benzeno	—
Alemanha	Sistema Móvel (Fama e Mowa (1976)(*))	Resina de troca iônica	Estireno-divinil benzeno	1 a 2 m <sup>3</sup> /dia
Japão	Fukushima Shimane, Kashiwazaki, Hamaoka	Rejeitos(geral) da planta nuclear	Poliéster	—
Holanda	Borssele	Rejeitos(geral) da planta nuclear	Polietileno	—
Suíça	Beznau (1978)(*)	Resina de troca iônica	Estireno-divinil benzeno	20 a 25 tambores/dia
Reino Unido	Trawsfynydd	Resina de troca iônica	Estireno-divinil benzeno	—
Estados Unidos	Sistema Móvel(DOW) (1980)(*)	Rejeitos (geral) da planta nuclear	Éster vinílica	6 tambores/hora.(200 l)

(\*) indica o ano de início de operação.

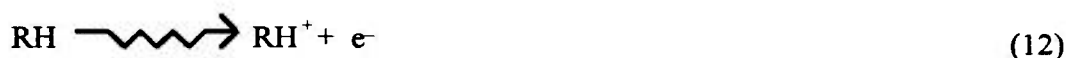
As radiações ionizantes podem alterar a estrutura molecular e conseqüentemente as propriedades dos materiais poliméricos. Os efeitos e os mecanismos foram estudados por Chapiro [32] e Charlesby [33]. Em geral, as doses absorvidas pelos polímeros para alterar suas propriedades, são menores do que as doses absorvidas pelos metais ou cerâmicas. No entanto, são inúmeras as aplicações essenciais deste material, por apresentar propriedades tais como elasticidade, menor peso, conformidade, resistência ao ataque químico e outras, que são praticamente características exclusivas dos polímeros orgânicos. Por isso são muito utilizados em ambientes onde são expostos à radiação, por exemplo, como imobilizadores de rejeitos radioativos.

Materiais poliméricos oferecem uma larga faixa de estabilidade diante da radiação. A resistência à radiação é fortemente influenciada pela estrutura macromolecular do material, presença de aditivos e as condições de exposição. Os dois principais ambientes utilizados para irradiação são: meio inerte e ar. Os resultados procedentes desses meios geralmente são muito diferentes. A degradação é fortemente acentuada quando a irradiação ocorre na presença de ar. Nesta condição o oxigênio também participa da degradação oxidativa do polímero, promovendo reações de cisão da cadeia polimérica. Desta maneira, os danos podem ocorrer em doses muito menores do que aquela exigida para causar mudança significativa sob condição inerte. As equações 5 a 11 mostram o mecanismo de reações da oxidação induzida por radiação.



- Polímero que apresenta muitas ramificações ao longo da cadeia, a cisão predomina sobre a reticulação.
- Polímero que apresenta predominantemente ligações C-O repetitivo, predomina a reação de cisão.

Quando uma molécula polimérica (RH) é irradiada com raios  $\gamma$ , o fóton transfere a sua energia para o elétron atômico, através do efeito Compton, que é maior do que o potencial de ionização do átomo, produzindo um cátion polimérico (RH<sup>+</sup>) e um elétron com alta energia cinética, equação 12. Esse elétron com alta energia cinética causa



também a ionização de outras moléculas, equação 13. Devido a força de atração de



natureza "Coulombiana", os ions de carga positiva produzidos combinam-se com os elétrons, gerando desta forma moléculas com estado eletrônico altamente excitado, equação 14. No entanto, existe uma fração da interação da radiação com o material que resulta na transferência de energia que é insuficiente para causar a ionização, mas suficiente para



produzir moléculas excitadas RH<sup>\*</sup>, equação 15. As moléculas no estado excitado podem



perder a sua energia de várias formas, entre elas por meio da reação química via cisão heterolítica da ligação, formando íons, ou via cisão homolítica, produzindo radicais

livres. Essa cisão homolítica quando ocorre na cadeia principal da molécula (RM) produz dois macrorradicais, com redução do peso molecular, equação 16.



Quando ocorre a cisão homolítica da ligação C-H é formado um macrorradical além do átomo de H com alta energia cinética, equação 17.



Embora ocorram reações com os íons e moléculas excitadas, as reações envolvendo os radicais são responsáveis pelas mudanças das propriedades, na radiólise de materiais orgânicos. A reação de reticulação, equação 19, promove aumento do peso molecular reduz a mobilidade das moléculas poliméricas e diminui a cristalinidade dos polímeros semi cristalinos. Na radiólise de polímeros orgânicos, os quais contêm alta fração atômica de hidrogênio, são formados átomos de H com alta energia cinética, equação 17, que são capazes de abstrair outro átomo de H da molécula polimérica, formando também um radical polimérico, equação 18.



Em 1953 Bopp e Sissman [37] determinaram uma escala de estabilidade relativa de várias estruturas poliméricas, de acordo com as estruturas químicas. Foi observado que as estruturas poliméricas que contêm o anel aromático figuram entre as mais estáveis, porque a energia absorvida é dissipada pela "nuvem eletrônica" existente no anel aromático.

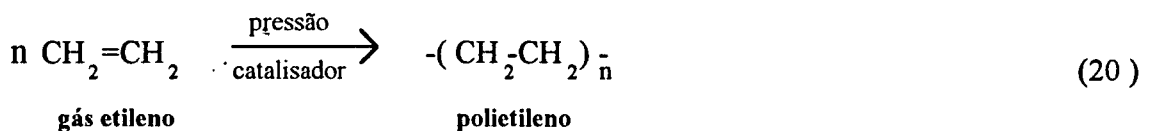
## 2.2.2.2. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS ESTUDADOS

É extremamente importante o processo de imobilização de rejeitos radioativos em uma matriz sólida monolítica, de forma a reduzir os riscos de liberação de radionuclídeos para o meio ambiente. Para isso tornou-se importante a escolha do agente imobilizador. Polímeros apresentam propriedades favoráveis para serem empregados como agente imobilizador.

Os polímeros, que foram objeto deste estudo, estão descritos abaixo, onde são discutidas algumas de suas principais características. A escolha desses polímeros foi baseada nos poucos dados técnicos da literatura, pois o processo de imobilização com polímeros é relativamente novo. As primeiras pesquisas iniciaram na década de 70. Polietileno de baixa densidade, PEBD ou LDPE (Low Density Polyethylene) que é um termoplástico e, resina epoxi e éster-vinílica, que são polímeros termofixos foram utilizados neste trabalho, como agentes imobilizadores de resinas de troca iônica.

### 2.2.2.2.1. PEBD

Polietileno é um material polimérico orgânico de estrutura cristalino-amorfa e é formado a partir do gás etileno sob certas pressões e catalisadores, como mostra a equação 20. É um termoplástico que funde em alta temperatura ( $\approx 110^{\circ}\text{C}$ ) e solidifica



quando resfriado, sem alterar suas propriedades iniciais. O grau de cristalinidade determina a densidade do material, que por sua vez afeta diretamente as propriedades físicas e químicas.

Dois processos básicos são utilizados na produção de polietileno. O PEBD é produzido pelo processo que se utiliza alta pressão nas reações obtendo, desta forma, moléculas poliméricas predominantemente ramificadas. Essas ramificações ocorrem na frequência de 10 a 20 por 1000 átomos carbono, criando uma estrutura relativamente aberta, cuja massa específica varia entre 0,910 e 0,925 g/cm<sup>3</sup>. Polietileno de alta densidade (PEAD) é produzido pelo processo de baixa pressão (< 1500 psi) na presença de catalisador. O processo permite a formação de cadeias longas lineares do etileno polimerizado. Poucas ramificações são observadas nas suas moléculas, permitindo melhor aproximação entre as cadeias, ou seja, apresenta uma estrutura ligeiramente mais densa. A sua massa específica varia entre 0,941 e 0,959 g/cm<sup>3</sup>.

#### 2.2.2.2.2. RESINA EPOXI

O termo resina epoxi é usado para denotar os componentes básicos contendo grupo epoxi e o produto final curado, desde que não apresentem grupo epoxi livre após a cura. A definição não está totalmente correta mas é muito utilizada atualmente.

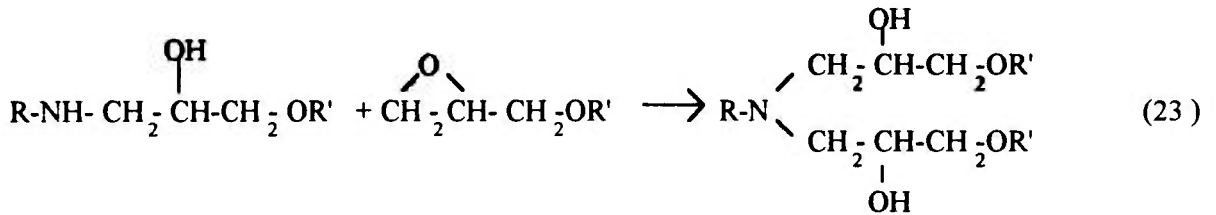
Entre as resinas epoxi as mais comuns são: resina epoxi bisfenol A, resina epoxi bisfenol F (uma modificação de bisfenol A), epoxi novolaks (obtida da reação entre fenol e formaldeído e epicloridrina), epoxi alifática (baseada na epoxidação de compostos não saturados), etc.

Em torno de 85% da produção das resinas epoxi no mundo consiste de produtos da reação de 2,2 bis (4 hidroxifenil) propano, usualmente conhecido como bisfenol-A, com a epicloridrina, equação 21 [9, 38].

O termo resina epoxi também é usado para designar moléculas cujo número de mero é relativamente baixo, da ordem de 10. Em geral cada molécula contém mais de um grupo 1,2-epoxi. Este grupo é extremamente reativo. A adição de componentes contendo átomos de hidrogênio ativos, tais como aminas, ácidos, fenóis, álcoois, rompem o anel do epoxi, formando desta maneira um grupo hidroxila. A cura da resina epoxi é feita



epoxi, resultando em uma molécula contendo grupo amina terciária e grupo hidroxila, equação 23. O último grupo hidroxila formado pode reagir com um epoxi ou com outro grupo reativo, resultando em ligações cruzadas. A amina terciária é extremamente inerte.

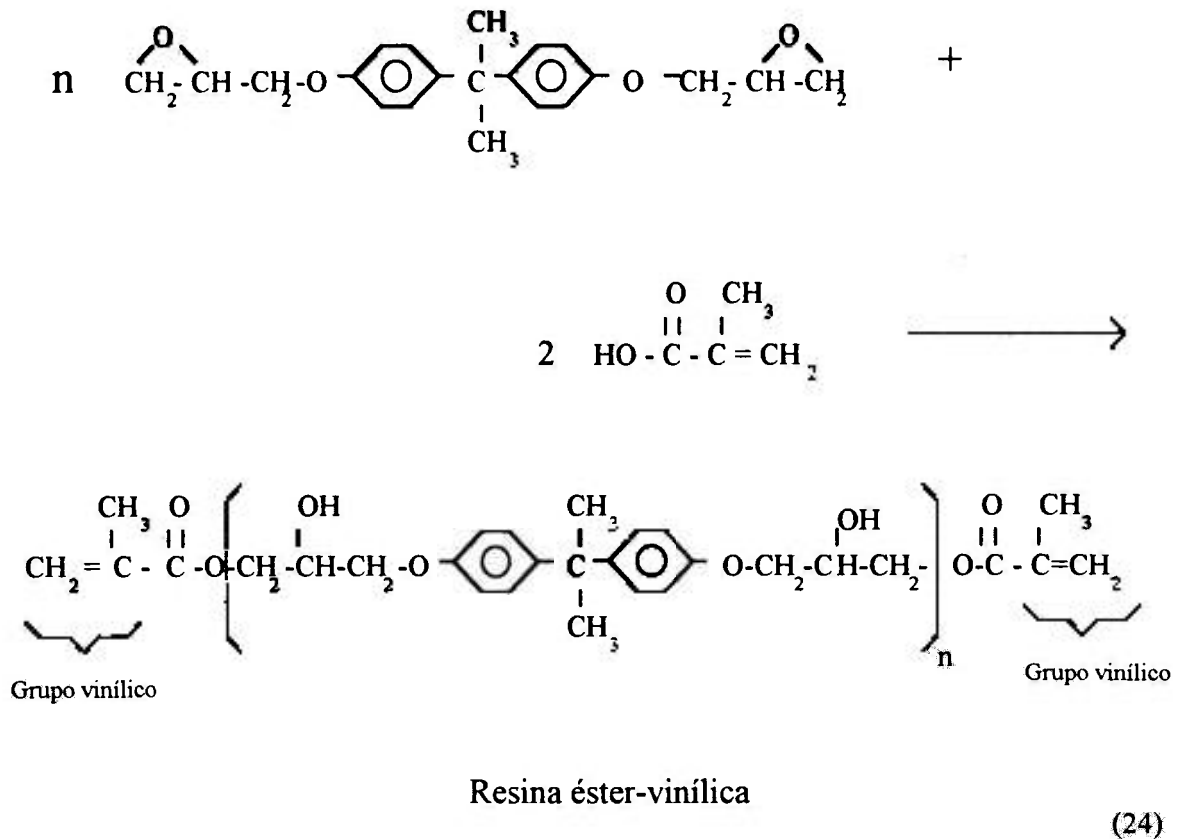


**Grupo amina terciária e hidroxila**

As resinas epoxi são bastante interessantes na química dos plásticos, porque apresentam, caráter polifuncional e são capazes de formar produtos com diversas substâncias, por adição, sem gerar produtos indesejáveis. A reação entre a resina epoxi e o agente endurecedor não gera substâncias voláteis nem água e o produto apresenta uma ligeira contração após a cura, no entanto esta pequena contração é muito menor do que a resina éster vinílica.

#### 2.2.2.2.3. RESINA ÉSTER-VINÍLICA

Embora as resinas éster vinílica muitas vezes são classificadas como poliéster, elas são, tipicamente, diésteres que contêm ligações de éter repetitivas. O componente básico das resinas éster vinílica pode ser proveniente das resinas epoxi ou resina poliéster ou resina uretana e outras. No entanto a resina éster vinílica baseada na resina epoxi é, particularmente, mais importante comercialmente. Esta resina é comumente produzida pela reação entre um ácido metacrílico com a resina epoxi (usualmente do tipo bisfenol A-epicloridrina) e, dissolvidos em monômeros de estireno. A equação 24 mostra a obtenção da resina éster vinílica a partir dos compostos mencionados acima.



As propriedades desta resina assemelham-se muito com as da resina epoxi. A introdução do grupo metacrilato permite que a resina cure como de um poliéster insaturado. A dissolução em monômeros de estireno permite abaixar a viscosidade da resina na temperatura ambiente e, ao mesmo tempo, funcionar como um agente de ligações cruzadas. A dupla ligação C=C do grupo vinílico, nas extremidades da cadeia faz com que a resina éster-vinílica seja mais estável quimicamente do que poliéster insaturado [39, 40].

A resina éster vinílica apresenta a propriedade de contração durante a cura, esta propriedade é aumentada quando tiver mais insaturações na molécula, desta forma comparativamente, a resina éster vinílica contrai menos do que poliéster, no entanto mais do que a resina epoxi [41]. A reação de reticulação ocorre geralmente entre os radicais gerados pela ruptura de insaturações causada por agente como radiação, energia térmica, etc. Os catalisadores desta resina são geralmente peróxidos orgânicos. O catalisador mais comumente usado para resina éster vinílica é o peróxido de metil-etil-cetona (MEKP). Este, geralmente, é fornecido como solução líquida de 50% de peróxido em dimetilftalato. O

MEKP não possui fórmula estrutural quimicamente definida, sendo fornecido comercialmente como uma mistura de vários peróxidos e hidroperóxidos. A proporção entre os peróxidos e hidroperóxidos varia conforme o fornecedor. Para aumentar a velocidade de se decompor, os peróxidos e hidroperóxidos requerem substâncias conhecidas como aceleradores. Diversos compostos químicos agem como aceleradores, tornando possível que a resina que contém catalisador seja curada sem uso do calor. As aminas terciárias, como dimetil-anilina (DMA) atua como acelerador, decompondo os catalisadores tipo peróxido, e os sais de cobalto, como naftenato ou octoato de cobalto, atuam como aceleradores, decompondo catalisadores tipo hidroperóxido [42].

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

A partir deste capítulo será utilizada a palavra resina para se referir à resina de troca iônica, e as palavras epoxi e éster-vinílico para se referir à resina epoxi e à resina éster-vinilica, respectivamente.

Na impossibilidade de se manipular materiais contaminados com elementos radioativos, durante os ensaios e, principalmente, a confecção de corpos de prova nas instalações convencionais (indústrias produtoras das matérias primas), utilizou-se então os corpos de prova com rejeitos "frios", não contaminados com materiais radioativos, e os mesmos foram irradiados simulando a contaminação das resinas de troca iônica com radionuclídeos.

Os polímeros utilizados foram PEBD do tipo PE G803 da Politen. S.A., cuja massa específica é  $0,919 \text{ g/cm}^3$  e o índice de fluidez é igual a 30 g/10 min. [43]; o epoxi G260 e seu endurecedor Hy830, ambos da Ciba-Geigy S.A., cujas massas específicas são 1,16 e  $1,26 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente [44]. O éster-vinílico Arakene XB 3051, também da Ciba-Geigy S.A., cuja massa específica é igual a  $1,15 \text{ g/cm}^3$ . As resinas de troca iônica utilizadas foram a catiônica IR-120 e a aniônica IRA-420, ambas são do tipo Amberlite "gel" da Rhom & Haas e, em forma de esferas com diâmetro variando entre 0,1 e 1,0 mm. Sua composição química básica é estireno-divinil benzeno e suas massas específicas são  $1,26$  e  $1,12 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente [45].

Nos ensaios iniciais de preparação dos corpos de prova, que serão descritos nos próximos itens, utilizou-se as resinas de troca iônica da forma que foram recebidas, ou seja, com elevada umidade. Entretanto, estes ensaios iniciais indicaram a necessidade de remover o excesso de água existente nas resinas para evitar a má formação de produto imobilizado.

As resinas de troca iônica foram colocadas em uma estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por um período de aproximadamente 24 horas, com o objetivo de reduzir a umidade existente.

Segundo a referência [45] o teor de umidade inicial das resinas de troca iônica é de aproximadamente 50% em peso, o qual é necessário para conservá-las. Após a remoção da água, as resinas catiônicas e aniônicas foram misturadas, homogeneamente, na proporção de 40 e 60% (em peso) respectivamente, formando uma resina mista, que foi utilizada em todas as amostras deste trabalho para preparar corpos de prova destinados aos ensaios de caracterização do produto imobilizado.

As resinas foram analisadas por meio da análise termogravimétrica (TG), cujos resultados indicaram um teor aproximadamente de 4% (em peso) de água. A Figura 2 mostra a curva TG da resina mista. As resinas de troca iônica são ligeiramente higroscópicas [46].

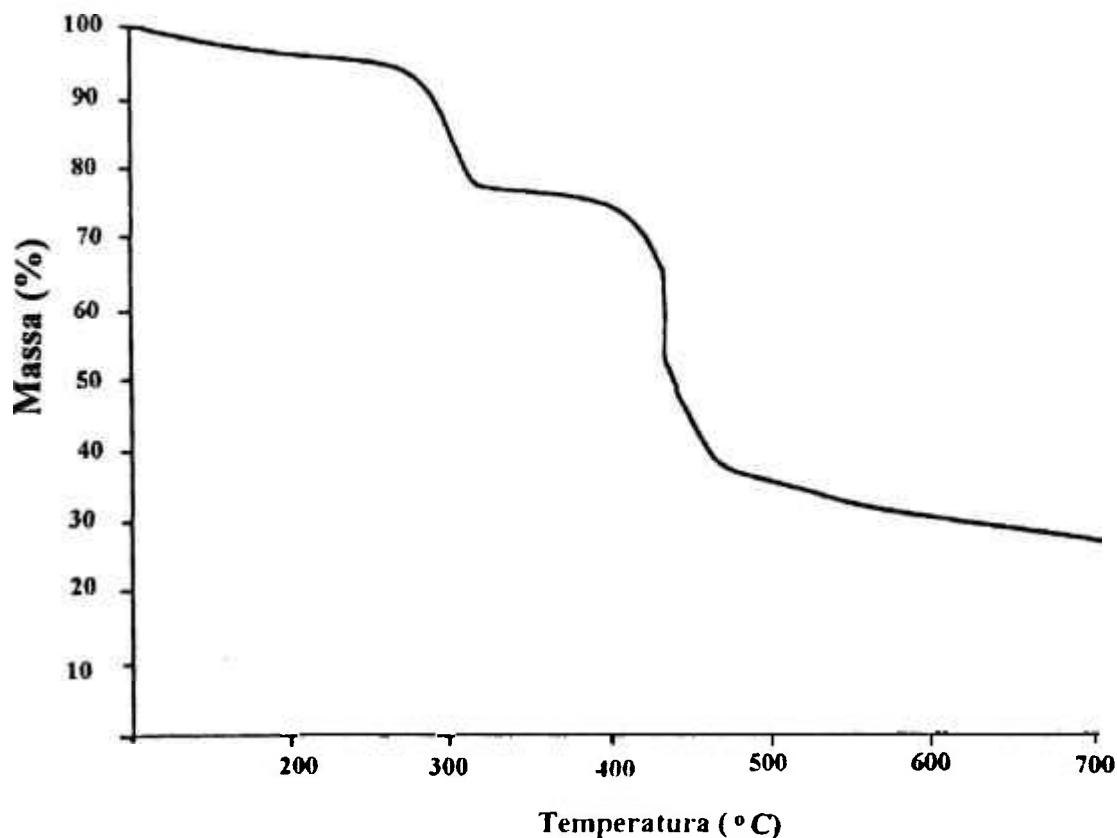


Figura 2: Curva termogravimétrica da resina de troca iônica mista.

### 3.1. PREPARAÇÃO DE CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS MECÂNICOS

As matrizes, que foram submetidas a ensaios mecânicos, são padronizadas pelas normas, no caso específico ASTM D638 [47], onde os procedimentos e dimensões dos corpos de prova são descritos. Por causa da restrição dos tipos de moldes conseguidos, foram confeccionados somente corpos de prova para ensaios de tração e dureza, num total de aproximadamente 600 unidades para cada polímero estudado, incluindo os corpos de prova com bolhas de ar, que foram excluídos dos ensaios.

#### 3.1.1. PEBD

A confecção dos corpos de prova com polietileno de baixa densidade foram realizados na empresa Cromex S.A.

Uma quantidade pré-determinada de PEBD foi colocado em um misturador "Drays" cuja capacidade, neste trabalho, foi de 500 mL. (existem misturadores de capacidades maiores). A mistura foi realizada sob agitação a alta rotação, no qual o polímero foi fundido pelo calor de atrito. O controle é feito através de um amperímetro acoplado ao motor de agitação, ou seja, quando a amostra dentro do misturador funde, a potência exigida do motor para agitação é menor. Após a fusão do polímero foi adicionada uma proporção pré definida de resina de troca iônica, e prosseguiu-se por alguns segundos a agitação para garantir a homogeneidade da mistura.

A mistura foi retirada, já em forma de pasta, e colocada em uma prensa aquecida a fim de reduzir a sua dimensão física, para que fosse triturada até a forma que permita ser alimentada numa máquina extrusora de rosca simples. Ao longo da rosca a amostra foi aquecida gradualmente da temperatura ambiente até aproximadamente 140 °C. O material saiu em forma de fios e foram tracionados, atravessando por um banho de água para serem resfriados e, em seguida passaram por uma cortadeira onde foram cortados na forma de grânulos. Os grânulos foram introduzidos numa máquina injetora e foram

aquecidos, gradualmente, até aproximadamente 140 °C na saída da mesma, onde existe um molde conectado, no qual o material foi injetado nas suas cavidades obtendo, desta forma, os corpos de prova necessários aos ensaios mecânicos. A temperatura na extrusora e na máquina injetora não pode ser superior a 140 °C, porque as resinas aniônicas na faixa de temperatura entre 160 e 180 °C geram gás amônia [39] e a temperatura acima de 160 °C as resinas catiônicas liberam o gás SO<sub>2</sub> [23].

A Tabela 4 mostra as proporções, em peso, entre o PEBD e a resina mista das amostras preparadas, que incluem 4% de umidade existente nas resinas.

Tabela 4: Amostras de PEBD preparadas com a resina mista.

AMOSTRA	PORCENTAGEM EM PESO				
	A	B	C	D	E
POLIETILENO	100	80	60	50	40
RESINA(*)	0	20	40	50	60

(\*) Resina mista com 4% de umidade.

As amostras foram expostas à radiação gama provenientes de uma fonte de <sup>60</sup>Co do IPEN, tipo "panorâmica", na presença de ar, numa distância de 10 cm da fonte, com uma taxa de dose de 1,27 kGy/hora. As doses foram: 0,01; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50 e 1,00 MGy. A dose de 5 MGy foi obtida na empresa EMBRARAD S.A, cuja taxa de dose da fonte de <sup>60</sup>Co foi aproximadamente 60 kGy/hora.

Foi tentada a incorporação de resinas úmidas no polietileno, no entanto, durante as operações de fusão do polímero, principalmente na máquina injetora, ocorreu a evaporação acentuada de água, provocando a formação de bolhas de ar no interior dos corpos de prova.

### 3.1.2. RESINA EPOXI

A preparação de corpos de prova com epoxi foi realizada nos laboratórios da indústria Ciba Geigy S.A. Inicialmente, foram utilizadas dois tipos de epoxi tidos como básico (Gy260 e My755), entre outros produzidos pela empresa e os endurecedores Hy830, Hy850 e Hy2969. O uso dessas matérias primas foi sugerido pelo fabricante e pela análise dos boletins técnicos dos correspondentes materiais, onde constam propriedades dos respectivos compostos na aplicação convencional. Inicialmente foram imobilizadas as resinas de troca iônica úmidas. Apesar da matriz ter se solidificado, a água foi aglutinada em forma de bolsões dentro da matriz. A mistura antes de solidificar ficou turva devido à ocorrência de hidrólise no epoxi [51].

Existe uma grande variedade de combinações possíveis entre epoxi e endurecedores. Primeiramente, fez-se várias misturas incorporando as resinas mistas em diversas proporções, inclusive as resinas úmidas. Todas as misturas foram efetuadas em um misturador mecânico com 2 litros de capacidade, ao qual está acoplada uma bomba de vácuo, necessária para evitar a formação de bolhas na matriz. As proporções foram previamente definidas e a agitação da mistura foi executada por um período de aproximadamente 30 minutos, sempre sob pressão de aproximadamente 0,9 bar. Todas as operações foram realizadas em temperatura ambiente, inclusive a cura por um período de aproximadamente 12 horas. É interessante notar que com a presença de resinas de troca iônica diminuiu o "pot-life" do epoxi, isto é, diminuiu o tempo que o polímero permite o seu manuseio no processo de moldagem. Mediu-se o pH da resina de troca iônica em água destilada, onde foi constatado o valor de aproximadamente 3,0. O meio ácido pode acelerar a reação de cura do epoxi, conforme informação do fabricante.

A Figura 3 mostra a matriz de imobilização do epoxi com 50% em peso de resina de troca iônica úmida ( $\approx$  50% em peso de água). Nela é possível observar certas lacunas vazias que eram ocupadas pela água. Apesar de toda a matriz ter solidificado, as

resinas se soltam facilmente dela. A mistura ficou turva, na cor embranquecida, devido à ocorrência da hidrólise entre o polímero e água.

A Figura 4 mostra a matriz de imobilização do epoxi com 50% em peso da resina mista seca (com 4% de umidade). Ela aparenta um aspecto, visualmente, transparente e límpido. Os grãos de resina ficaram mais agregados à matriz, ou seja, não se soltam facilmente, e não foi observada as lacunas vazias (bolhas de ar).

A partir desses ensaios preliminares, onde se definiu as combinações entre os tipos de epoxi e os endurecedores, cujos detalhes experimentais podem ser encontradas na referência [40], confeccionou-se os corpos de prova necessários. Os critérios de seleção foram visuais, isto é, quando os sólidos aparentaram boas condições de rigidez e homogeneidade, não apresentaram bolhas de ar e foi possível incorporar a maior percentagem de resina.

As proporções utilizadas entre o epoxi Gy260 e o endurecedor Hy830 foi de 1,67, e as quantidades de resina de troca iônica foram: 20, 40 e 50% (em peso). Foi tentado incorporar 60%, entretanto a mistura ficou tão viscosa que impossibilitou moldá-la.

A mistura ao ser retirada do misturador, foi cuidadosamente moldada para evitar a incorporação de bolhas de ar. Devido a elevada viscosidade da mistura, a moldagem foi feita com um dos lados aberto e só após o preenchimento total da lacuna, foi fechado este lado. Os moldes são feitos de várias camadas de chapas de aço inox, como mostra a Figura 5, onde a camada interna é vazada com o formato do corpo de prova padronizado, cujas dimensões estão descrito nas normas ASTM D638. Antes de moldar a resina, aplicou-se em todas as partes do molde onde teriam contato com a mistura o desmoldante QZ-13, que é a base de silicone líquido e produzido pela Ciba-Geigy.

A reação de polimerização é exotérmica e como a cura, pelo sistema adotado, é lenta, foi possível notar a elevação de temperatura de até aproximadamente 40 °C em uma massa de aproximadamente 500 g.



Figura 3: Matriz de epoxi com 50% em peso de resina de troca iônica úmida.



Figura 4: Matriz de epoxi com 50% em peso de resina de troca iônica seca.

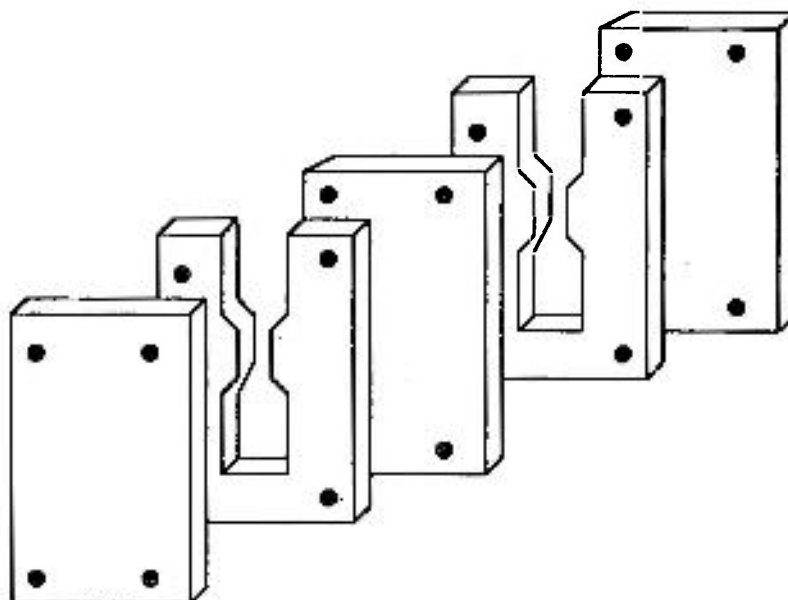


Figura 5 : Moldes para confecção de corpos de prova de epoxi

### 3.1.3. RESINA ÉSTER-VINÍLICA

Os corpos de prova de éster-vinílico foram produzidos também nos laboratórios da indústria Ciba-Geigy S.A. As quantidades relativas (em peso) recomendadas pelo fabricante e utilizadas são apresentadas a seguir:

Éster-vinílico	: 100,0
Acelerador de Co	: 0,16
Dimetil Anilina (DMA):	0,02
Catalisador ( peróxido de Metil Etil Cetona-MEK)	: 0,67

As proporções de resinas de troca iônica foram: 20, 40 e 50% (em peso). A proporção de 60% em peso não foi possível moldar também devido a elevada viscosidade.

A homogeneização foi feita manualmente, porque a presença de solventes (estireno, DMA, etc) na mistura, não é aconselhável o uso de misturador a vácuo. O tempo de cura para o éster-vinílico puro é de aproximadamente 30 minutos.

Na mistura do polímero com os compostos essenciais para a solidificação deve-se obedecer uma certa sequência, isto é, o catalisador deve ser o último a ser adicionado, para evitar a polimerização prematura antes de introduzir outros componentes. Misturaram-se os três primeiros componentes acima citados com a resina de troca iônica, agitando-se durante aproximadamente 15 minutos, em seguida foi adicionado o catalisador, que na verdade funciona como iniciador da reação de polimerização, homogeneizou-se por mais alguns minutos. Sem a redução de pressão, a mistura após a agitação apresentou intensa formação de bolhas de ar. Deixou-se a mistura em absoluto repouso para tentar eliminar as bolhas de ar. O tempo de repouso não deve ultrapassar o seu "pot-life", que é de aproximadamente 20 minutos após adição do catalisador. Foi observado que com a presença de resinas de troca iônica, o "pot-life" do polímero diminuiu em aproximadamente 5 minutos, devido acidez que a resina apresenta.

Foi utilizada também a resina mista úmida, os resultados com esta mostraram bastante semelhante em relação ao epoxi, ou seja, o excesso de água fez com que a matriz não curasse no tempo previsto, que era de aproximadamente 30 minutos. A matriz em forma sólida só foi obtida após 24 horas, mesmo assim apresentou muitas lacunas vazias e é extremamente frágil, além de apresentar turvamento devido a ocorrência de hidrólise.

As Figuras 6 e 7 apresentam as matrizes de imobilização do éster-vinílico com 50% em peso de resina mista seca (com 4% de umidade) e úmida, respectivamente. Através da Figura 7 é possível observar as lacunas vazias e a coloração embranquecida e turva. Essas observações já não são vistas na Figura 6, onde a matriz apresenta-se de forma bastante agregada com a resina e sem lacunas vazias (de ar).

Após a cura, os corpos de prova foram desmoldados. No entanto, em todos os corpos de prova, uma de suas faces apresentava "estrias", que é uma deformação superficial. Sabe-se que poliéster ao solidificar sofre uma pequena contração, que segundo ao fabricante é de aproximadamente 7%. Visando diminuir o efeito de estrias, utilizou-se o desmoldante QZ11 no lugar de QZ13, também produzido pela Ciba-Geigy a base de cera líquida. Antes de utilizar QZ11, foi testado a cera em forma de pasta, no entanto, o problema da deformação da superfície persistiu após a cura.

A Figura 8 mostra o fenômeno de "estria", o qual deforma a superfície de uma das faces do corpo de prova, nas amostras de éster-vinílico quando curado. A causa deste fenômeno não é totalmente conhecida até hoje, entretanto pode estar relacionada com a natureza do material de se contrair durante a solidificação, e o efeito deste sobre a tensão superficial do polímero. Isto é, quando a primeira molécula que se desprende da superfície por contração, altera a tensão superficial desta face do polímero, provocando a diminuição da força de adesão e, conseqüentemente, encadeando o desprendimento das moléculas desta mesma face até completar toda a contração durante a cura.

Os moldes utilizados na confecção de corpos de prova do éster-vinílico foram os mesmos usados com o epoxi (Figura 5).

As reações de polimerização da éster-vinílica são exotérmicas, e foi notado o aumento de temperatura de até aproximadamente 60 °C, em uma amostra de aproximadamente 500 g, durante a cura.

As curas dos corpos de prova para ambos os polímeros, epoxi e éster-vinílico, foram realizadas à temperatura ambiente. Os corpos de prova foram mantidos, após desmoldados, à temperatura ambiente por mais de 7 dias até a cura completa. Conforme informações do fabricante, após esse período, as propriedades mecânicas praticamente não variam mais. Os corpos de prova foram expostos à radiação gama nas seguintes doses: 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 MGy.

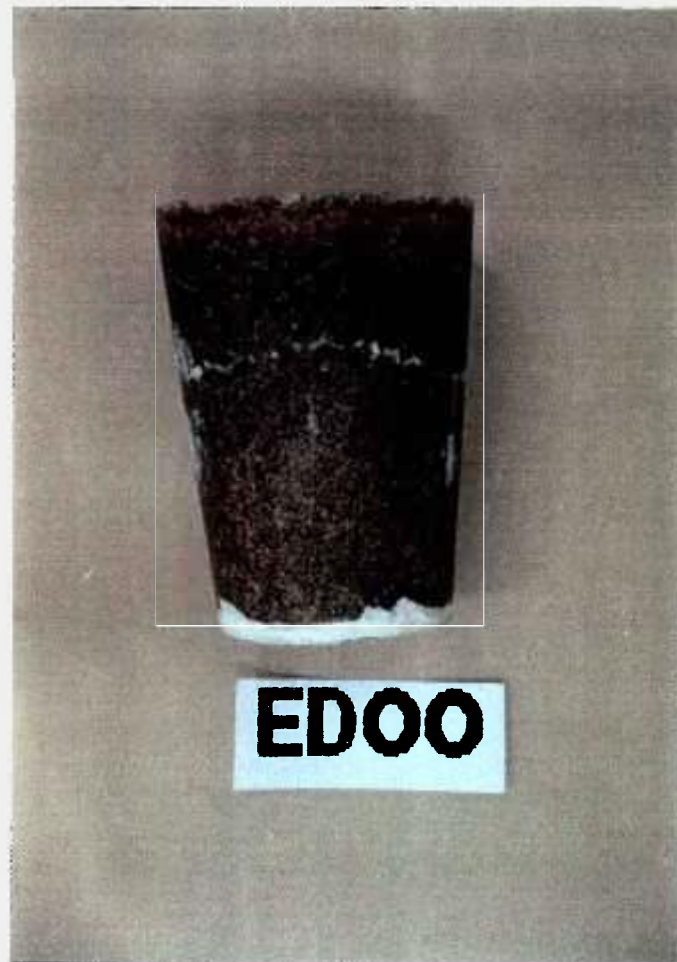


Figura 6: Matriz do éster-vinílico com 50% em peso de resina de troca iônica seca.



Figura 7: Matriz do éster-vinílico com 50% em peso de resina de troca iônica úmida.

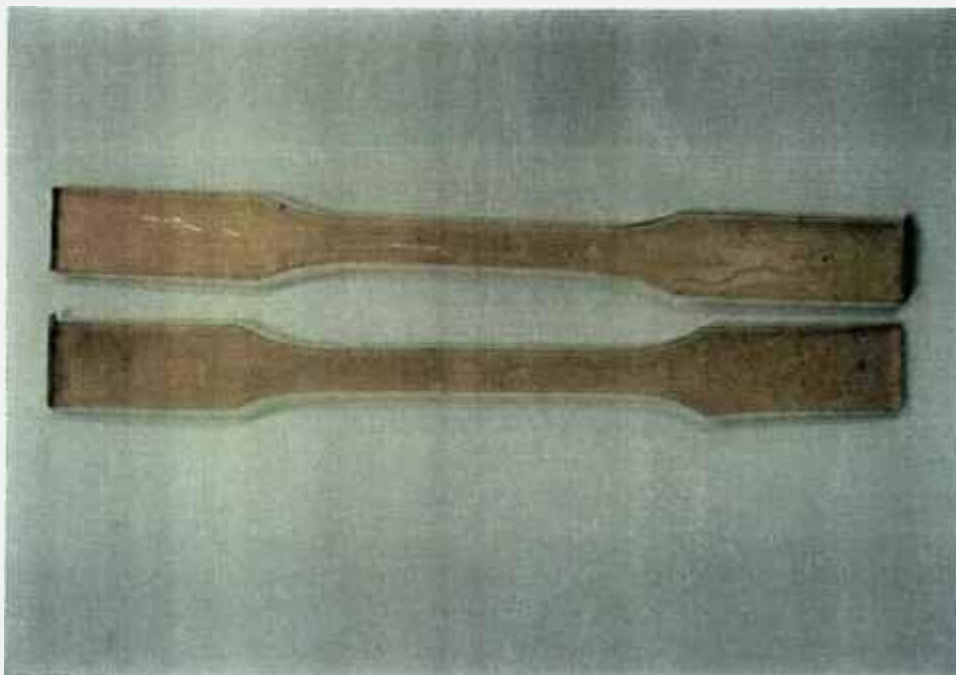


Figura 8: Fenômero de "estria" na matriz do éster-vinílico.

### 3.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ IMOBILIZADA

Os corpos de prova irradiados e não irradiados, com e sem resinas de troca iônica, foram submetidos a ensaios para se obter valores ou faixa de valores de suas propriedades. No ensaio de tração foi utilizado os procedimentos descritos na norma ASTM 638, o equipamento utilizado foi o Instron, modelo 4206, tipo Universal. A velocidade dos ensaios foi de 5 mm/min. Para cada concentração de resina e dose de irradiação foram realizados cinco ensaios em temperatura ambiente, para cada polímero.

A dureza Shore D (ASTM 2240) das amostras foi obtida por meio de um durômetro, Woltest modelo SD300. As amostras utilizadas apresentaram superfícies planas e paralelas, que é requisito para este ensaio.

A densidade das amostras foram determinadas por meio de um picnômetro de hélio, AccuPye 1330 da marca Micromeritics. As amostras foram fraturadas em pedaços pequenos, cujas massas utilizadas nos ensaios variaram entre 1,5 a 3,0 g.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o espectrofotômetro da Perkin-Elmer, modelo 1760, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 4 scans. Todas as amostras foram preparadas na forma de pó, e esse pó foi misturado com KBr, formando uma pastilha apropriada para ser analisada pelo aparelho. A técnica detecta principalmente grupos funcionais presentes nos polímeros. No espectro obtido, através da posição, da largura e da altura relativa das bandas, consegue-se informações sobre as mudanças estruturais dos polímeros irradiados. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos [49]. O polietileno por ser um termoplástico, foi obtido do fabricante também na forma de pó e irradiado com as mesmas doses. Foram preparadas as pastilhas com KBr na proporção de 1 g de amostra para 200 g de KBr por pastilha.

Com a finalidade de determinar a cristalinidade do polietileno, utilizou-se o DSC-7, série delta da Perkin-Elmer, para ensaios térmicos de reação. A taxa de aquecimento foi de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e a massa das amostras variou entre 10 e 15 mg. Todos os ensaios foram realizados sob atmosfera dinâmica hélio. Fez-se duas corridas de aquecimento e uma de resfriamento. Como o polietileno é um material anisotrópico, o primeiro aquecimento tem como objetivo minimizar a influência de todos os parâmetros, tais como temperatura de injeção, resfriamento do fundido, temperatura dos moldes, pressão de injeção, etc., os quais interferem nas características das amostras [50]. Foi determinada também a temperatura de transição vítrea dos termofixos por meio de DSC.

Para constatar a morfologia e a homogeneidade das amostras, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (SEM), JEOL JXA6400, onde foram obtidas as micrografias. As amostras de polietileno foram resfriadas em um banho de nitrogênio líquido e em seguida fraturadas por impacto. Utilizou-se o método de Sputtling, para recobrir a região fraturada com um filme de ouro.

Também foram feitas imagens por estereoscopia, modelo Photoautomat MPS 55 da Wildheerbugg, onde as fotos foram obtidas com um aumento de 75 vezes.

A micrografia, Figura 9, obtida por meio de um microscópio eletrônico de varredura, com 4000 vezes de aumento da amostra de polietileno, mostra boa aderência

entre a matriz e a resina de troca iônica. As Figuras 10, 11 e 12, obtidas através da estereoscopias de imagem, mostram as misturas de polietileno, epoxi e éster-vinilica respectivamente. É observado que os processos utilizados para as misturas foram satisfatórios em termo de homogeneidade dos produtos obtidos.



Figura 9: Micrografia da amostra de polietileno, com 4000 vezes de aumento.



Figura 10: Mistura homogênea da matriz polietileno com as resinas de troca iônica.

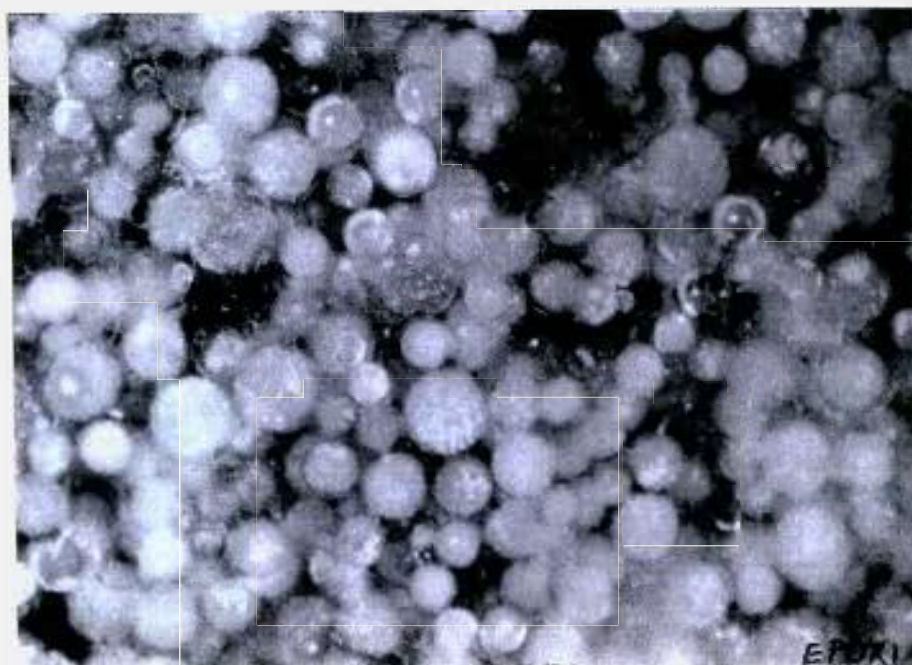


Figura 11: Mistura homogênea do epoxi com resinas de troca iônica.



Figura 12: Mistura homogênea do éster-vinílico com resinas de troca iônica.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento do termoplástico PEBD foi estudado em função da dose de radiação que variou entre 0 e 5 MGy, e da concentração de resina incorporada até 60% em peso. Os termofixos, epoxi e éster-vinílico, foram irradiados até 1 MGy e a resina incorporada foi até 50% em peso. Os aspectos estudados foram: coloração, densidade, dureza Shore D, resistência à tração (RT), alongamento na ruptura (AL), cristalinidade do termoplástico e avaliação da temperatura de transição vítrea (Tg) por DSC e alterações na estrutura química por FTIR, os quais serão discutidos em seguida.

#### 4.1. COLORAÇÃO

Os corpos de prova foram expostos à radiação gama, na presença do ar, onde na maioria dos polímeros ocorre, simultaneamente, a oxidação pelo oxigênio do ar e as reações radiolíticas, provocando várias alterações nas propriedades do material, entre elas a mudança de cor. A mudança de cor pode ocorrer como consequência da formação de novos grupos funcionais ou de radicais que absorvem na região do visível.

As Figuras 13, 14 e 15 mostram, respectivamente, o efeito da dose nas propriedades óticas das amostras de polietileno, de epoxi e de éster-vinílico. A Figura 13 mostra a sequência de amostras de PEBD, sem resina, em diferentes doses de irradiação. É observado que para dose de 0,5 MGy (PEA50) o material já apresenta a mudança de coloração e isto é mais evidente para dose de 5 MGy (PEA500), ou seja o material torna-se totalmente amarelado. Esta variação de cor indica que é possível haver formação de insaturações, tais como grupos vinílicos, que serão identificados por espectroscopia FTIR e discutido no item 4.5. Também pode ocorrer a formação de grupos, tais como fenil

proveniente de amina aromática, aditivo introduzido pelo fabricante, que absorvem na região do visível na radiólise, e possivelmente responsável pelo surgimento da cor amarela. O grau de amarelamento é proporcional à dose de radiação [51].

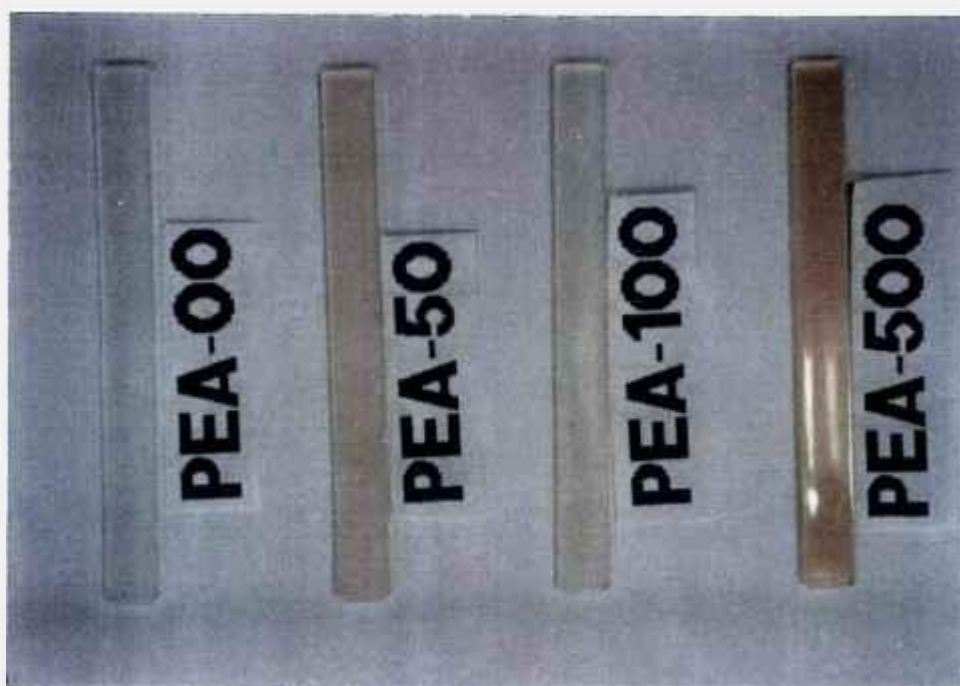


Figura 13: Amostras de PEBD irradiadas, sem resina, (PEA00 = 0 MGy; PEA50 = 0,5 MGy; PEA100 = 1 MGy e PEA500 = 5 MGy).

A Figura 14 mostra amostras de epoxi, sem resina, irradiadas em doses diferentes. Foi observado que apenas 0,25 MGy (PA25) é suficiente para mudar drasticamente a cor, de marrom para verde escuro (quase preta). Esta coloração foi devido ao aprisionamento de elétrons e radicais iônicos positivos na matriz. O mecanismo da formação destes elementos pode ser encontrado na referência [52]. A Figura 15 mostra o efeito da dose nas propriedades ópticas de éster-vinílico, sem resina, observa-se que houveram mudanças perceptíveis, a olho nu, em sua coloração até doses de 1 MGy (EA100).

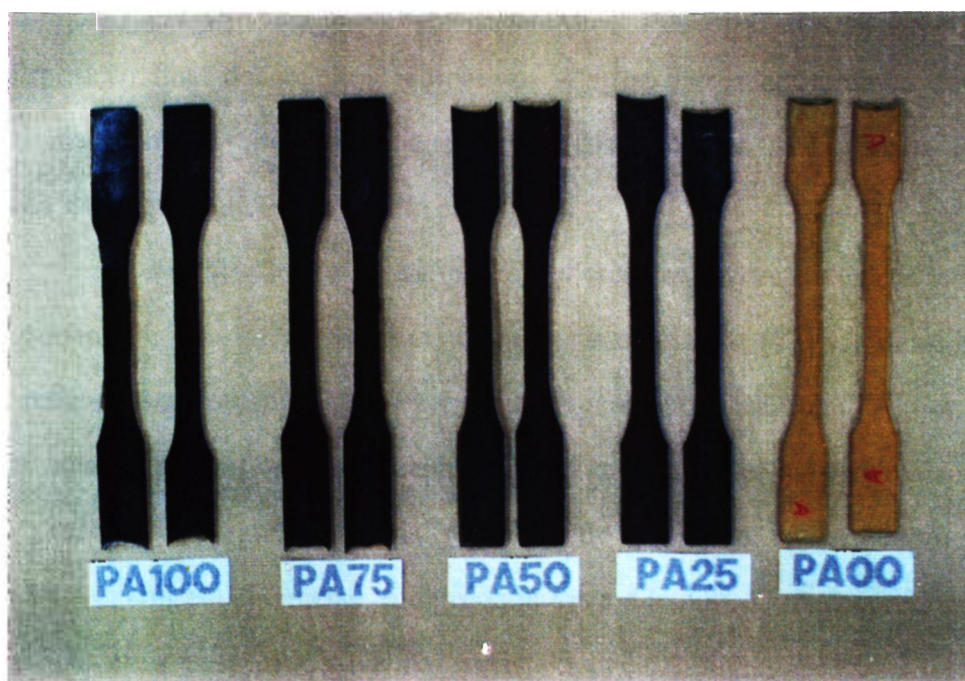


Figura 14: Amostras do epoxi irradiadas ( PA00 = 0 MGy, PA25 = 0,25 MGy; PA50 = 0,5 MGy; PA75 = 0,75 MGy e PA100 = 1 MGy).

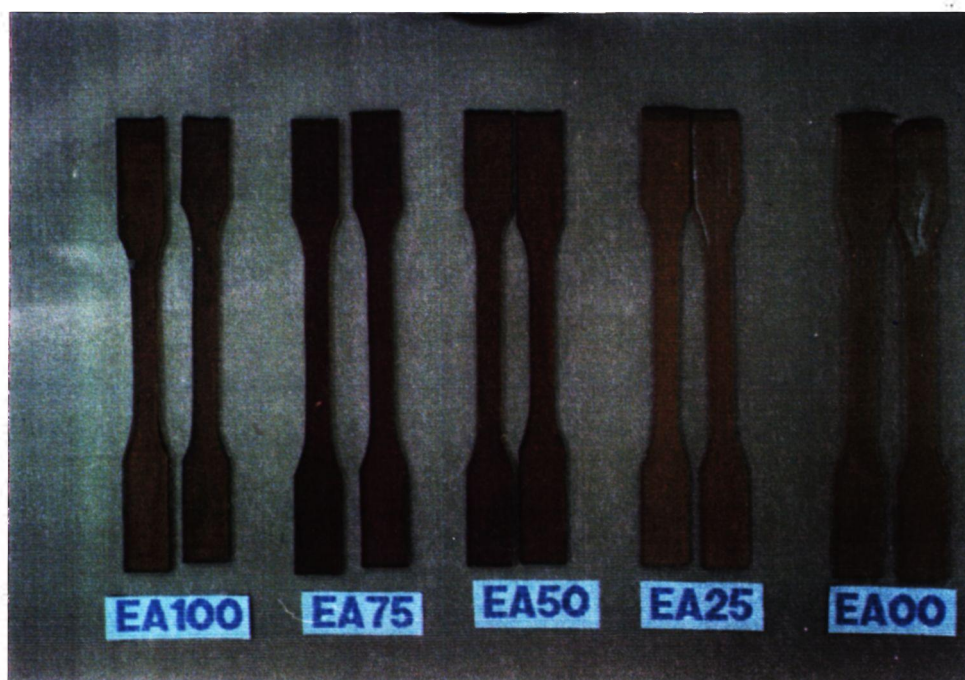


Figura 15: Amostras do éster-vinílico irradiadas (EA00 = 0 MGy, EA25 = 0,25 MGy; EA50 = 0,5 MGy, EA75 = 0,75 MGy e EA100 = 1,0 MGy).

## 4.2. DENSIDADE

Esta propriedade é muito importante do ponto de vista da filosofia adotada para a disposição final dos rejeitos radioativos. Certos países adotaram a deposição no fundo do mar como a opção mais apropriada. Desta forma a densidade do produto imobilizado é um fator que deve ser bem conhecido.

As informações sobre as modificações da estrutura induzidas pela radiação também podem ser obtidas através das medidas de densidade [53]. A densidade de um material reflete a sua estrutura química e a sua organização molecular. Assim, as regiões cristalinas são mais compactas, enquanto que as regiões amorfas são mais volumosas. Quando predomina a reticulação na radiólise do polímero, é esperado diminuir a cristalinidade e, conseqüentemente, a densidade deve diminuir. Quando predomina a cisão da cadeia polimérica é esperado aumentar a cristalinidade.

O efeito da concentração, % em peso, da resina incorporada no polietileno, no epoxi e no éster-vinílico, na densidade é mostrado na Tabela 5. A incorporação de até 60% em peso da resina no polietileno aumentou a densidade de aproximadamente 31%, enquanto que no éster-vinílico este aumento foi bem menor, 4%, e no epoxi a densidade

Tabela 5: Densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) dos polímeros em função da concentração da resina de troca iônica (% em peso).

MATRIZ	[ RESINA DE TROCA IÔNICA ] (% EM PESO)					VARIAÇÃO(%)
	0	20	40	50	60	
Polietileno	0,918	0,963	1,023	1,125	1,203	31
Epoxi	1,192	1,211	1,197	1,181	—	-1
Éster vinílico	1,140	1,177	1,186	1,187	—	4

decreceu ligeiramente, 1%. A densidade da resina mista é de  $1,26 \text{ g/cm}^3$  que é bem próxima da densidade do epoxi e do éster-vinílico, mas é maior do que a do polietileno.

A Tabela 6 mostra o efeito da dose na densidade do epoxi, do éster-vinílico e do PEBD, na ausência de resina.

Tabela 6: Densidade do epoxi, do éster-vinílico e do polietileno em função da dose.

AMOSTRA	DOSE (MGy)	DENSIDADE ( $\text{g/cm}^3$ )
Epoxi	0	1,192
	0,25	1,187
	0,5	1,185
	1	1,186
	$\Delta\rho^{(*)}$	-0,5
Éster-vinílico	0	1,140
	0,25	1,130
	0,5	1,131
	1,0	1,132
	$\Delta\rho$	-0,7
PEBD	0	0,918
	0,5	0,916
	1	0,916
	5	0,915
	$\Delta\rho$	-0,2

(\*) $\Delta\rho$  é a variação (em %) da densidade entre a amostra não irradiada e a amostra irradiada com maior dose. Os valores negativos significam redução de valor em relação à amostra não irradiada.

Com o aumento da dose até 1 MGy para éster-vinílico e epoxi e, até 5MGy para PEBD, as densidades decresceram, respectivamente, de 0,8; 0,5 e 0,3%, indicando a ocorrência da reticulação.

A Tabela 7 mostra o efeito da dose na densidade da mistura de PEBD com 60% em peso de resina. Quando a mistura não foi irradiada a incorporação de resina aumentou a densidade do PEBD em 31%. Quando foi irradiado com doses entre 0,5 e 5,0 MGy o aumento da densidade foi menor, de 20 para 22%. Dose de até 0,5 MGy promove, principalmente, a reticulação da cadeia polimérica da resina. O efeito da radiação na densidade da mistura é mais acentuado na resina do que no PEBD. Dose de 5 MGy reduz a densidade do PEBD de apenas 0,3%, enquanto que reduz a densidade da mistura que contém 60% em peso de resina em 8%.

Tabela 7: Densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) do PEBD em função da dose.

DOSE (MGy)	[RESINA] (% EM PESO)		VARIÇÃO DA DENSIDADE (%)
	0	60	
0	0,918	1,203	31
0,5	0,916	1,100	20
1	0,916	1,112	21
5	0,915	1,112	22
VARIÇÃO DA DENSIDADE	-0,3%	-8%	—

De uma maneira geral a densidade dos polímeros não foi afetada significativamente pelas doses de irradiação, como Jenkins [54] previu em seu trabalho.

### 4.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades da matriz imobilizada devem atender, as exigências da filosofia adotada para o sistema de disposição de rejeitos radioativos. A variação de condições externas, tais como: temperatura, pressão, etc. durante as fases de estocagem intermediária, transporte e disposição final, afeta a segurança em relação ao meio ambiente. Certas propriedades devem ser estudadas, principalmente, a resistência durante as fases mencionadas, a fim de assegurar a integridade da matriz imobilizada.

As propriedades mecânicas estudadas foram a dureza Shore D, a resistência à tração e o alongamento na ruptura, quando as misturas dos três polímeros, com a resina de troca iônica, foram expostas à radiação.

#### 4.3.1. DUREZA SHORE D

A dureza mede a resistência à penetração, ou ao risco. Esta propriedade é muito importante para a matriz quando é exposta a meios erosivos. As Tabelas 8, 9 e 10 mostram os valores médios das medidas da dureza Shore D com os respectivos desvios padrões para PEBD, epoxi e éster-vinílico, respectivamente, em função da concentração da resina de troca iônica e da dose de irradiação. Cada valor apresentado nas tabelas representa a média aritmética de cinco medidas realizadas. Os desvios apresentados foram calculados para o intervalo confiança de 68,3 % ( $1 \sigma$ ), ajustado com o fator de t-student. Os três polímeros estudados, sem resina e não irradiados, apresentam as seguintes dureza Shore D: 82,6 para epoxi, 74,1 para o éster-vinílico e 45,7 para o PEBD. A Tabela 8 mostra que a incorporação de 60% em peso de resina ao PEBD, não irradiado, provoca um aumento da dureza Shore D de 17%. Quando esta mistura foi irradiada com doses de até 5,0 MGy ocorreu um aumento médio na dureza de 20%, com relação à do PEBD sem resina.

Na incorporação de 50% em peso de resina ao epoxi e ao éster-vinílico, não irradiados, observa-se um decréscimo na dureza de 7% e 5%, respectivamente Tabelas 9 e 10. Isto mostra que a resina apresenta uma dureza Shore D maior que o PEBD mas menor

que a do epoxi e a do éster-vinílico. De fato, a resina irradiada ou não apresenta a dureza Shore D, no máximo, 70 unidades [55]. Quando o epoxi e o éster-vinílico são incorporados com 50% em peso de resina e irradiados, observou-se que 1,0 MGy produz um decréscimo da dureza do epoxi em 20% e um decréscimo de 25% na dureza do éster-vinílico.

Tabela 8: Dureza Shore D do PEBD em função da dose e da concentração da resina.

DOSE (MGy)	[ RESINA DE TROCA IÔNICA ] (% EM PESO)					VARIÇÃO DA DUREZA
	0	20	40	50	60	
0	45,7±0,6	48,1±0,35	50,1±0,8	50,5±0,5	53,6±0,6	17%
0,01	44,8±0,2	46,3±0,4	47,5±0,2	52,4±0,7	54,7±0,1	22%
0,05	45,2±0,4	47,6±0,2	50,1±0,5	52,7±0,5	55,9±1,0	23%
0,1	45,9±0,2	48,6±0,3	51,0±0,3	54,4±0,6	56,0±0,5	22%
0,2	46,0±0,3	49,2±0,2	52,8±0,4	53,9±0,8	56,7±0,4	23%
0,5	46,6±0,3	49,6±0,4	53,9±0,4	51,2±0,4	53,6±0,3	15%
1,0	45,1±0,5	49,5±0,6	46,7±0,6	53,2±0,5	55,0±0,3	22%
5,0	45,1±0,2	49,4±0,8	—	56,8±0,4	54,0±0,4	20%
$\Delta\delta$	-1,3	2,7	—	12,4	0,7	—

$\Delta\delta$ : Variação (em %) da dureza Shore D entre 5,0 e 0 MGy. Os valores negativos significam a diminuição da propriedade em relação a 0 MGy.

De uma maneira geral, através dos valores das Tabelas 8, 9 e 10, os três polímeros estudados apresentaram a variação da propriedade de dureza Shore D mais afetada pela variação da concentração da resina do que pela variação das doses de irradiação trabalhadas.

Tabela 9: Dureza Shore D do epoxi em função da dose e da concentração da resina.

DOSE (MGy)	[ RESINA DE TROCA IÔNICA ] (% EM PESO)				VARIACÃO DA DUREZA
	0	20	40	50	
0	82,6±0,2	80,6±0,8	79,9±0,4	76,7±0,6	-7%
0,25	83,4±0,4	77,9±1,0	76,7±0,2	75,3±0,6	-10%
0,5	83,6±0,3	80,6±0,5	73,7±1,1	75,9±0,4	-9%
0,75	82,8±0,5	81,2±0,3	75,5±1,4	73,5±0,2	-11%
1	82,8±0,1	77,6±0,8	72,5±1,1	64,4±0,6	-20%
$\Delta\delta$	0,2	-3,7	-9,3	-16,0	—

$\Delta\delta$ : Variação (em %) da dureza Shore D entre 1,0 e 0 MGy. Os valores negativos significam a diminuição da propriedade em relação a 0 MGy.

Tabela 10: Dureza Shore D do éster-vinílico em função da dose e da concentração da resina.

DOSE (MGy)	[ RESINA DE TROCA IÔNICA ] (% EM PESO)				VARIACÃO DA DUREZA
	0	20	40	50	
0	74,1±0,6	76,4±0,9	74,8±0,6	70,2±1,3	-5%
0,25	77,7±0,4	77,0±0,5	74,9±0,3	74,7±0,7	-4%
0,5	79,3±0,4	78,6±0,4	72,4±0,3	74,6±0,6	-6%
0,75	78,7±0,3	77,8±0,2	71,1±0,6	57,7±0,8	-27%
1	79,9±0,5	77,1±0,4	73,1±1,0	59,5±0,8	-25%
$\Delta\delta$	7,8	0,92	-2,3	-15,2	—

$\Delta\delta$ : Variação (em %) da dureza Shore D entre 1,0 e 0 MGy. Os valores negativos significam a diminuição da propriedade em relação a 0 MGy.

As Figuras 16, 17 e 18, obtidas das respectivas Tabelas 8, 9 e 10, mostram o efeito da dose e das concentrações de resina na radiólise do PEBD, epoxi e éster-vinílico, respectivamente.

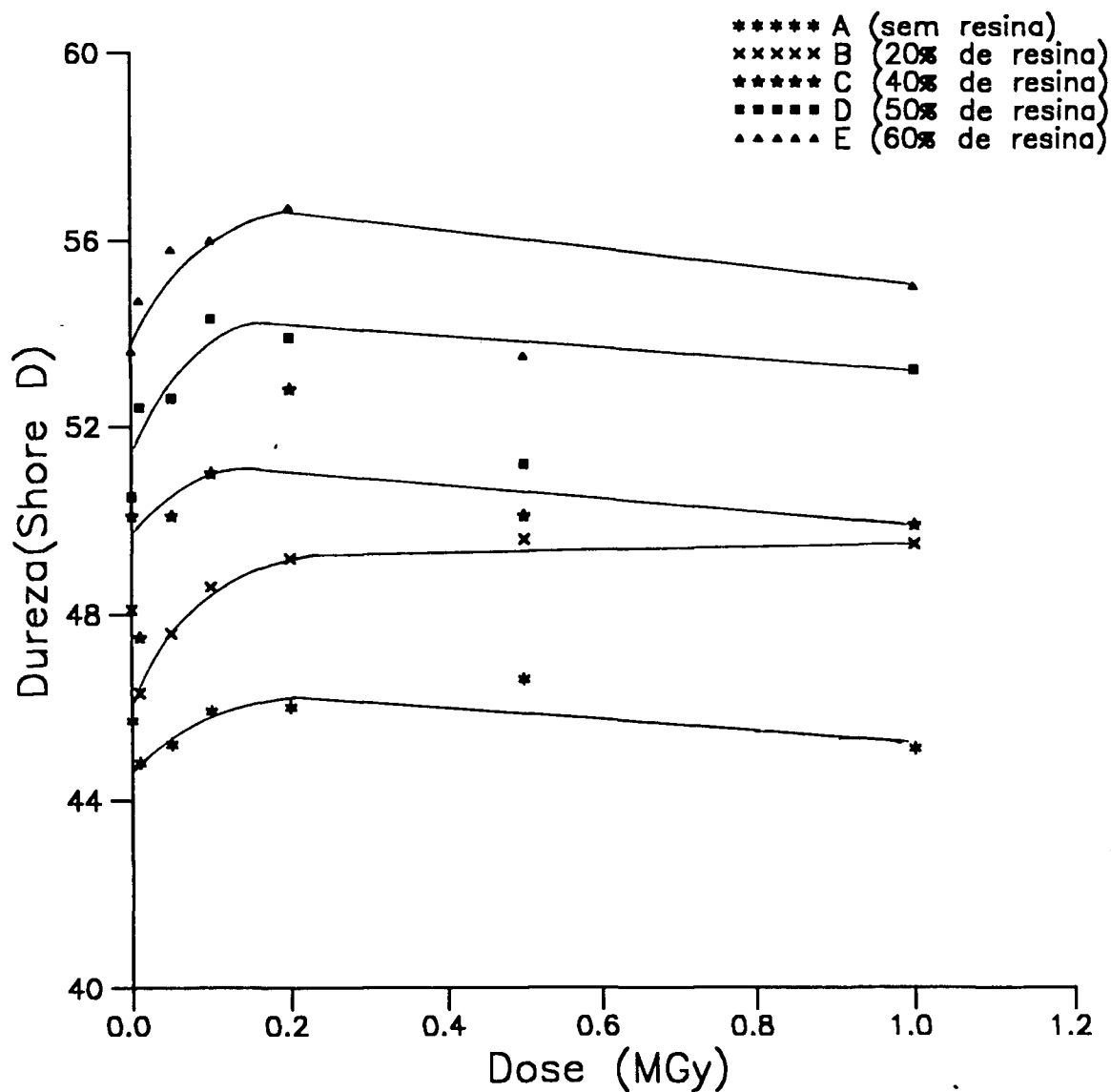


Figura 16: Efeito da dose e da concentração da resina na dureza Shore D do PEBD.

Na Figura 16 é observado que até 20% e com 60% em peso de resina incorporada ao PEBD, a dureza da mistura atingiu um valor máximo com 0,2 MGy. Concentrações entre 40 e 50% em peso de resina a dureza máxima é atingida com 0,1 MGy. A partir dessas doses a dureza decresceu ligeiramente com o aumento da dose,

exceto com 20% em peso de resina. Esse aumento da dureza com doses de até 0,2 MGy confirma a ocorrência da reação de reticulação. Segundo Rosa [56], na faixa de doses entre 0,025 e 0,10 MGy, ocorre essencialmente o processo de reticulação no PEBD. Além deste efeito, o poliestireno, que forma a estrutura básica da resina incorporada, apresenta processo de reticulação até aproximadamente 0,5 MGy [55].

O aumento da dureza, à medida que se aumentou a concentração da resina, pode ser explicado pela presença do poliestireno, cuja temperatura de transição vítrea ( $\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [57] é muito superior à do PEBD ( $\approx -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Portanto, o poliestireno, na temperatura ambiente, é extremamente mais rígido que o PEBD.

As Figuras 17 e 18 mostram o efeito da dose e da concentração da resina na dureza dos polímeros termofixos. Na ausência de resina não se observou alteração significativa na dureza do epoxi irradiado com doses de 1,0 MGy (Figura 17), enquanto que no éster-vinílico a dureza aumentou cerca de 7% com doses de 1,0 MGy (Figura 18).

Na Figura 17, com o aumento da dose, a dureza das amostras do epoxi diminuiu ligeiramente até aproximadamente 0,75 MGy. A partir desta dose todas as amostras que continham resinas, principalmente, aquelas que continham 60% em peso de resinas, mostraram a queda desta propriedade mais acentuada na dose de aproximadamente 1 MGy. O valor de dureza da amostra com 60% em peso de resina diminuiu aproximadamente de 16% em relação à mesma amostra não irradiada. Esta queda demonstrou a predominância da cisão na molécula do epoxi quando as amostras foram irradiadas. A queda mais acentuada de dureza foi devido à contribuição da degradação da resina.

A Figura 18 mostra que o éster-vinílico sem e com 20% em peso de resina apresentaram ligeiro aumento na dureza à medida que a dose de irradiação aumentou até 1,0 MGy, indicando a predominância da reticulação. As amostras contendo 40 e 50% de resina mostraram uma queda da dureza com aumento da dose de irradiação, prevalecendo o processo de cisão.

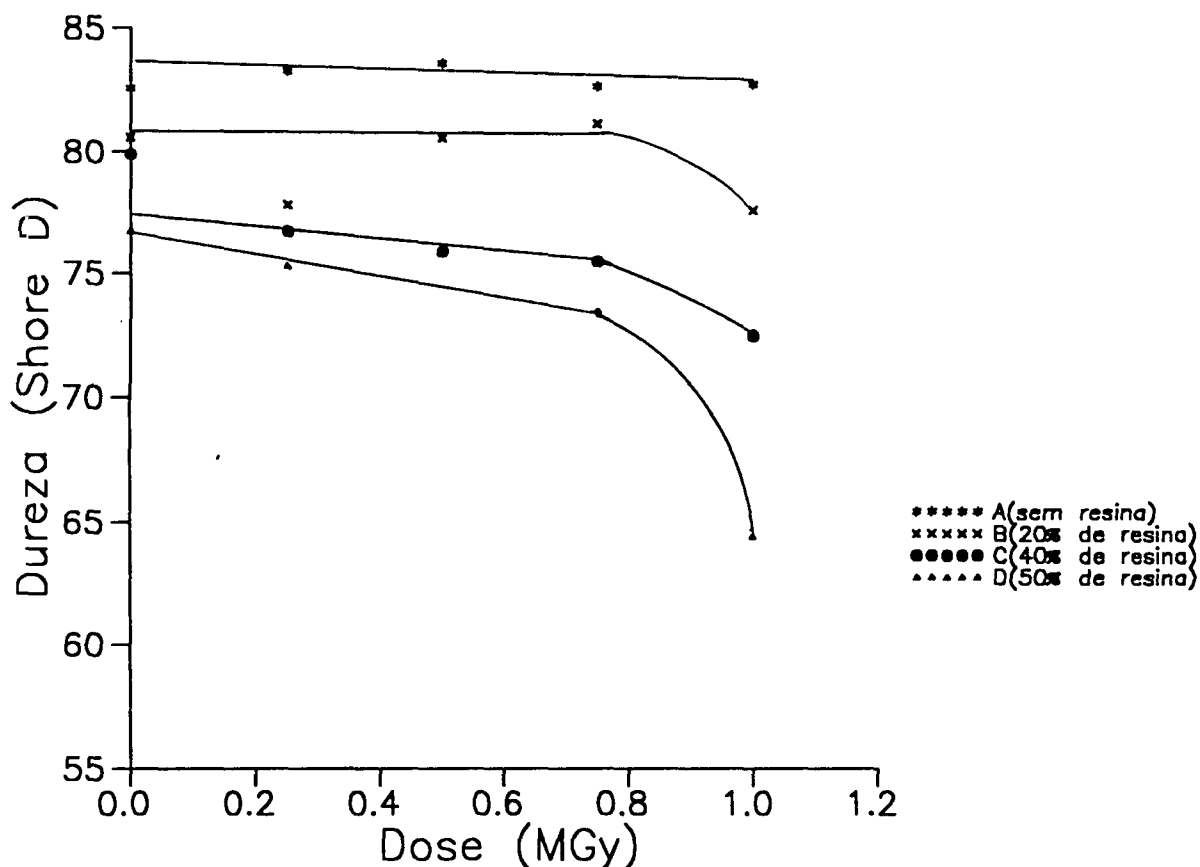


Figura 17: Efeito da dose e da concentração da resina na dureza Shore D do epoxi.

Nos três polímeros foi observado que a presença da resina de troca iônica influenciou a dureza superficial do produto. Os termofixos (epoxi e éster-vinílico) apresentaram maiores valores de dureza do que na presença da resina. À medida que aumentou a concentração da resina diminuiu o valor de dureza. O fato contrário foi observado com o PEBD, isto é, à medida que se aumentou a concentração da resina aumentou a dureza da mistura. Dos resultados de dureza apresentados os termofixos foram superiores ao termoplástico, confirmando, desta forma, que polímeros com alto grau de reticulação são mais rígidos. A mistura do polímero com a resina não deixa de ser uma

mistura amorfa binária imiscível. Desta forma, a rigidez e a resistência mecânica do componente principal determinam em alto grau as propriedades da mistura [57].

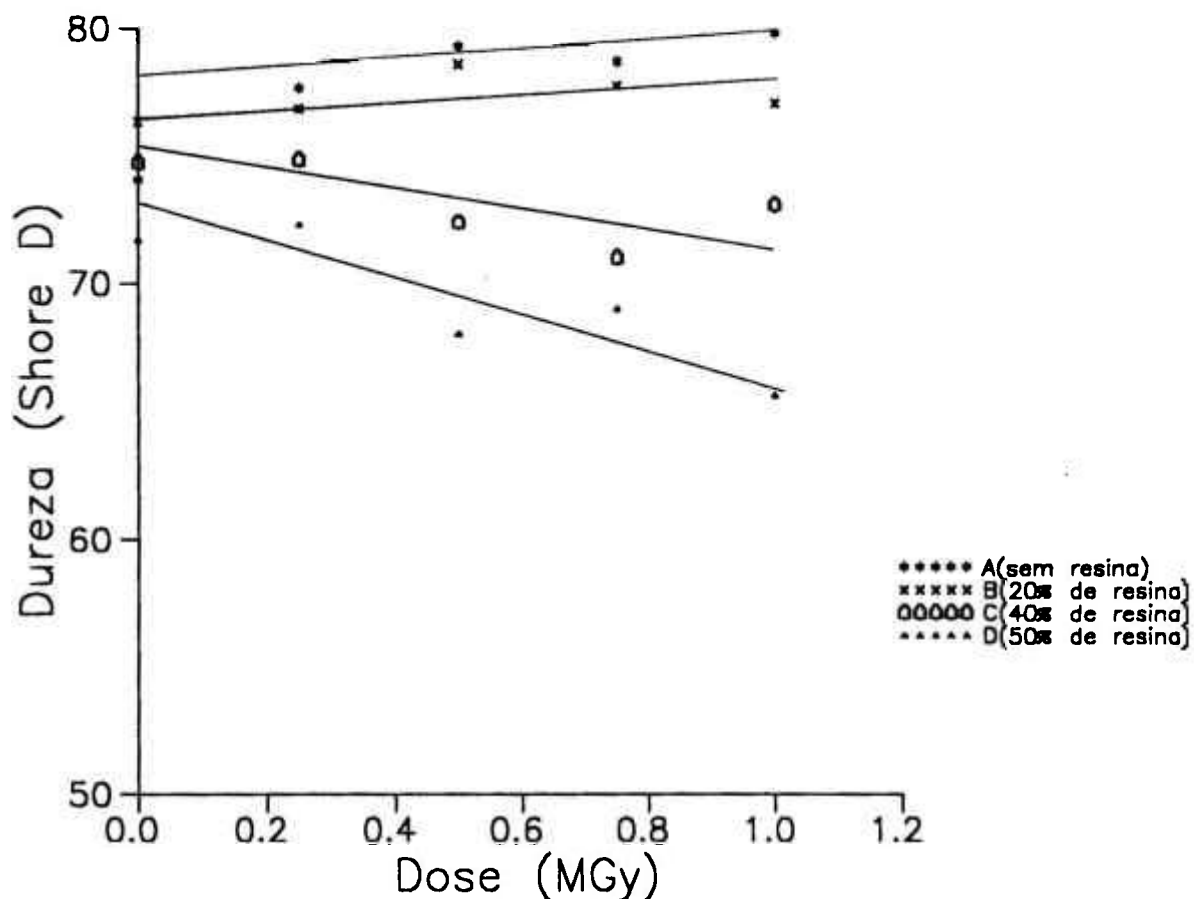


Figura 18: Efeito da dose e da concentração da resina na dureza Shore D do éster-vinílico.

Considerando apenas a dureza Shore D, os três polímeros estudados apresentaram comportamento satisfatório na imobilização de resinas até 50% em peso. Vale ressaltar que o PEBD, apesar de apresentar valor absoluto de dureza ligeiramente inferior, foi possível incorporar 10% em peso a mais de resina, em relação aos outros dois polímeros termofixos.

#### 4.3.2. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Esta propriedade é avaliada em função da carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura. As Tabelas 11, 12 e 13 mostram os valores médios da resistência à tração (RT) para os polímeros PEBD, epoxi e éster-vinílico respectivamente. Esses valores são também a média aritmética de cinco ensaios realizados para cada concentração de resina e para cada dose de irradiação.

Tabela 11: Resistência à tração (MPa) do PEBD em função da dose e da concentração da resina.

DOSE (MGy)	[ RESINA DE TROCA IÔNICA ] (% EM PESO)					VARIÇÃO DA RT
	0	20	40	50	60	
0	12,4±0,2	8,5±0,2	6,5±0,1	4,8±0,0	4,2±0,1	-66%
0,01	12,7±0,1	8,4±0,2	6,6±0,0	4,8±0,1	4,3±0,1	-66%
0,05	12,5±0,1	8,1±0,2	7,0±0,1	4,5±0,1	4,7±0,1	-62%
0,1	12,6±0,1	8,2±0,2	7,0±0,0	5,1±0,1	4,9±0,1	-61%
0,2	13,0±0,2	8,3±0,1	7,4±0,1	4,7±0,1	4,4±0,0	-70%
0,5	11,5±0,1	8,0±0,1	8,1±0,2	6,7±0,2	4,9±0,2	-57%
1	10,9±0,1	7,4±0,0	6,5±0,1	6,4±0,1	5,9±0,2	-46%
5	8,6±0,1	5,8±0,2	—	4,2±0,1	3,5±0,1	-59%

As Figuras 19, 20 e 21, obtidas das respectivas Tabelas 11, 12 e 13, mostram o efeito da dose na resistência à tração das misturas de PEBD, de epoxi e de éster-vinílico, respectivamente.

Dentre os três polímeros estudados o epoxi apresentou maior resistência à tração, 48,7 MPa, enquanto que o éster-vinílico e o PEBD apresentaram, respectivamente,

26,2 e 12,4 MPa. Quando foi incorporado 50% em peso de resina a resistência à tração decresceu de 66% e 75% para PEBD e os termofixos, respectivamente. Entretanto quando se irradiou a mistura, com dose de até 1 MGy, o decréscimo da resistência à tração foi de 46%, 85% e 90% para o PEBD, epoxi e éster-vinílico. Esses valores mostraram que 1MGy promoveu aumento da resistência à tração na mistura do PEBD, como consequência da reticulação, enquanto que nas misturas dos termofixos a resistência à tração decresceu.

Tabela 12: Resistência à tração (MPa) do epoxi em função da dose e da concentração da resina.

DOSE (MGy)	[ RESINA DE TROCA IÔNICA ] (% EM PESO)				VARIAÇÃO DA RT
	0	20	40	50	
0	48,7±4,7	16,4±0,9	10,0±1,0	5,7±0,0	-75%
0,25	47,9±5,9	17,7±0,5	12,1±0,4	10,1±0,9	-75%
0,50	47,6±3,2	20,0±1,0	12,5±0,5	9,7±0,7	-74%
0,75	42,6±3,3	19,3±0,5	9,6±0,4	9,4±0,9	-78%
1	42,5±2,4	19,3±1,8	10,4±0,7	9,2±0,9	-85%

Tabela 13: Resistência à tração (MPa) do éster-vinílico em função da dose e da concentração da resina.

DOSE (MGy)	[ RESINA DE TROCA IÔNICA ] (% EM PESO)				VARIAÇÃO DA RT
	0	20	40	50	
0	26,2±1,6	15,9±0,2	11,3±0,5	5,9±0,3	-75%
0,25	26,4±0,6	9,6±1,0	14,1±0,6	7,2±0,4	-73%
0,50	26,4±1,3	18,0±0,8	9,1±1,1	6,3±0,5	-76%
0,75	27,8±1,2	21,8±0,9	7,7±0,9	2,5±0,3	-91%
1	43,0±2,8	23,2±1,2	11,0±0,3	4,2±0,3	-90%

A Figura 19 mostra que na ausência de resina a RT do PEBD aumentou ligeiramente até 0,1 MGy e a partir da qual decresce. A reticulação do PEBD prevaleceu até 0,1 MGy e a cisão predominou a partir desta dose. À medida que a concentração da resina aumentou, a RT decresceu de 12,3 MPa para 4,4 MPa. Entretanto, quando PEBD foi irradiado com doses até 1MGy observou-se que a presença da resina participou da reticulação, porque aumentou o intervalo de dose onde ocorreu o aumento da RT.

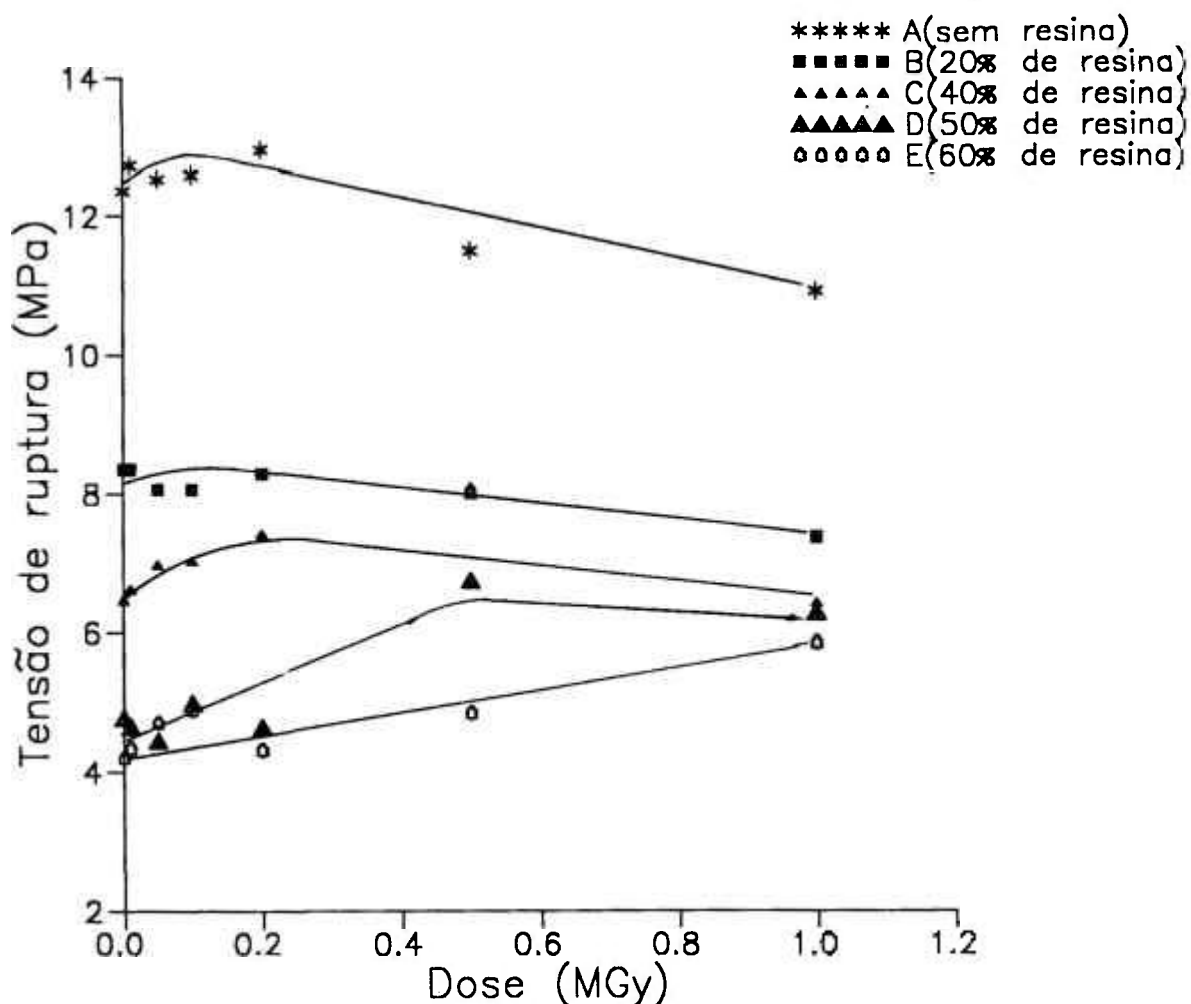


Figura.19: Efeito da dose e da concentração de resina de troca iônica na resistência à tração do PEBD.

É interessante observar que, embora a presença de 60% de resina no PEBD promova a reticulação quando a mistura foi irradiada com 1 MGy, porque a RT variou de 4,2 MPa a 5,9 MPa, não foi suficiente para anular o efeito físico da mistura da resina no PEBD, os quais apresentam estruturas químicas bem diferentes. A presença de 60% de resina no PEBD reduziu a RT em 180% enquanto o efeito de 1 MGy aumentou a RT em 40%. Este fato pode ser explicado porque a presença da resina afetou a cinética de cristalização e a morfologia do PEBD [53], principalmente neste tipo de mistura onde os componentes são imiscíveis. Por outro lado, doses de 5 MGy reduziu a RT abaixo do valor da mistura não irradiada.

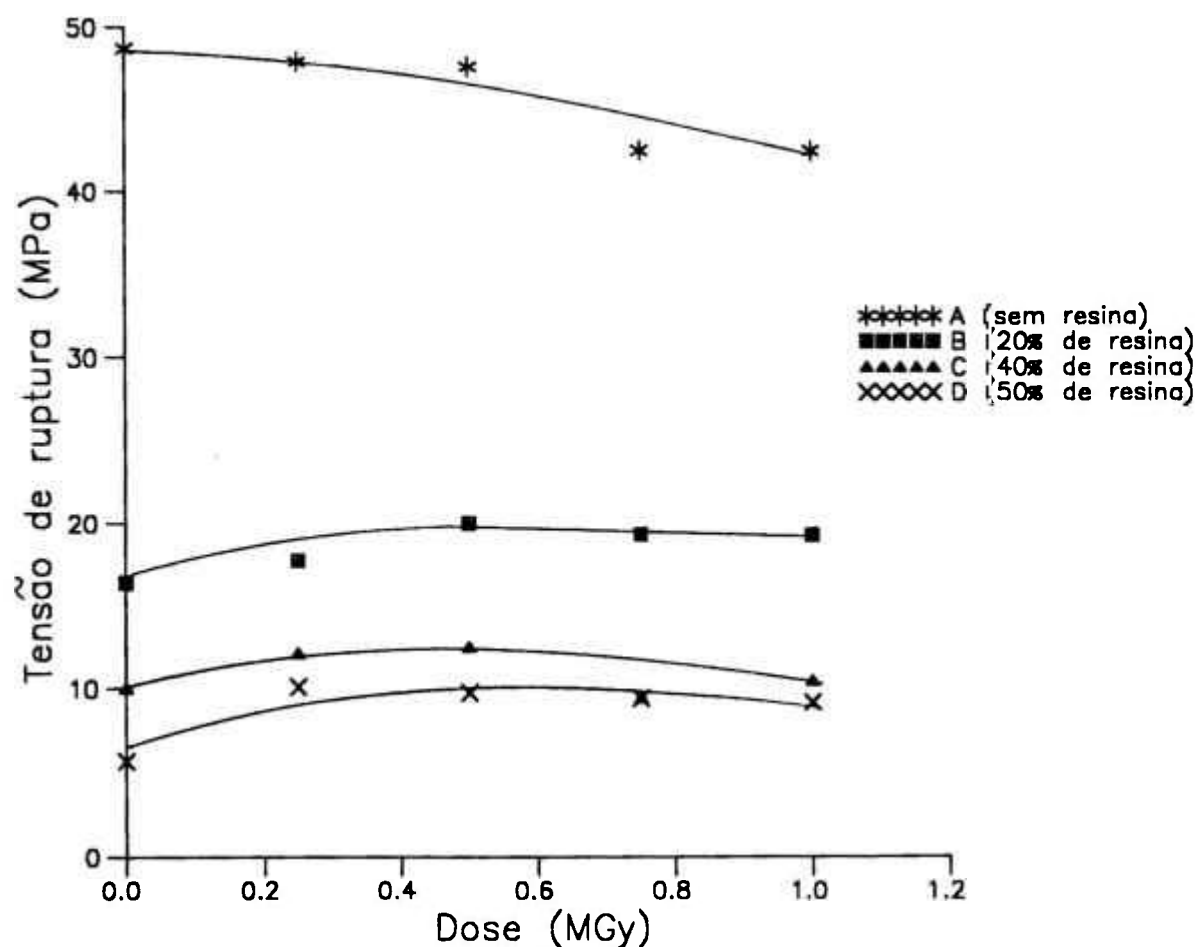


Figura 20: Efeito da dose e da concentração da resina na resistência à tração do epoxi.

A Figura 20 mostra o efeito conjunto da dose e da concentração da resina no epoxi. Nas amostras não irradiadas a RT decresceu acentuadamente de 49 MPa para 18 MPa, cerca de 63%, com a incorporação de 20% em peso de resina, como consequência da fragilidade existente na interface de componentes imiscíveis. Este efeito é menos acentuado para as concentrações entre 20 e 50% em peso de resina, embora à medida que se aumentou a concentração (% em peso) da resina a RT diminuiu.

Quando se irradiou o epoxi, na ausência da resina, a RT decresceu ligeiramente de 49 MPa para 42 MPa, com doses de 0 a 1 MGy. As amostras que continham resinas, com dose de até aproximadamente 0,5 MGy a RT aumentou, mostrando a participação da resina nas reações de reticulação, isto é, o poliestireno que é o principal componente da resina sofreu o processo de reticulação [55]. A partir de 0,5 MGy predomina a cisão tanto no poliestireno como no epoxi, pois ocorreu uma ligeira queda da RT para todas as concentrações de resina. Isto mostrou como a mistura física de um componente imiscível ao epoxi afetou a radiólise polimérica.

A Figura 21 mostra o comportamento radiolítico da mistura éster-vinílico e resina em função da RT. Na ausência de resina o éster-vinílico apresenta uma RT de 26 MPa. A dose de 1 MGy aumenta a RT para 28 MPa, indicando a predominância da reticulação. Na presença de 20% em peso de resina a RT diminuiu para 16 MPa, mas atingiu o valor de 23 MPa com 1 MGy, mostrando novamente a participação da resina nas reações de reticulação. Concentrações de 40 e 50% em peso de resinas incorporadas ao éster-vinílico induziram um decréscimo maior da RT do que no epoxi, quando as misturas foram irradiadas com 1 MGy. Com 40% em peso de resina a RT decresceu de 12 MPa para 6MPa enquanto que com 50% a RT da mistura decresceu de 8 MPa para 4 MPa. É interessante ressaltar que nas amostras contendo 0 e 20% em peso de resina, a RT aumentou com o aumento da dose de irradiação, prevalecendo a reticulação, enquanto que as amostras com 40 e 50% de resina a RT diminuiu, indicando que nestas concentrações maiores de resina prevaleceu a fragilidade da interface entre a resina e o éster-vinílico.

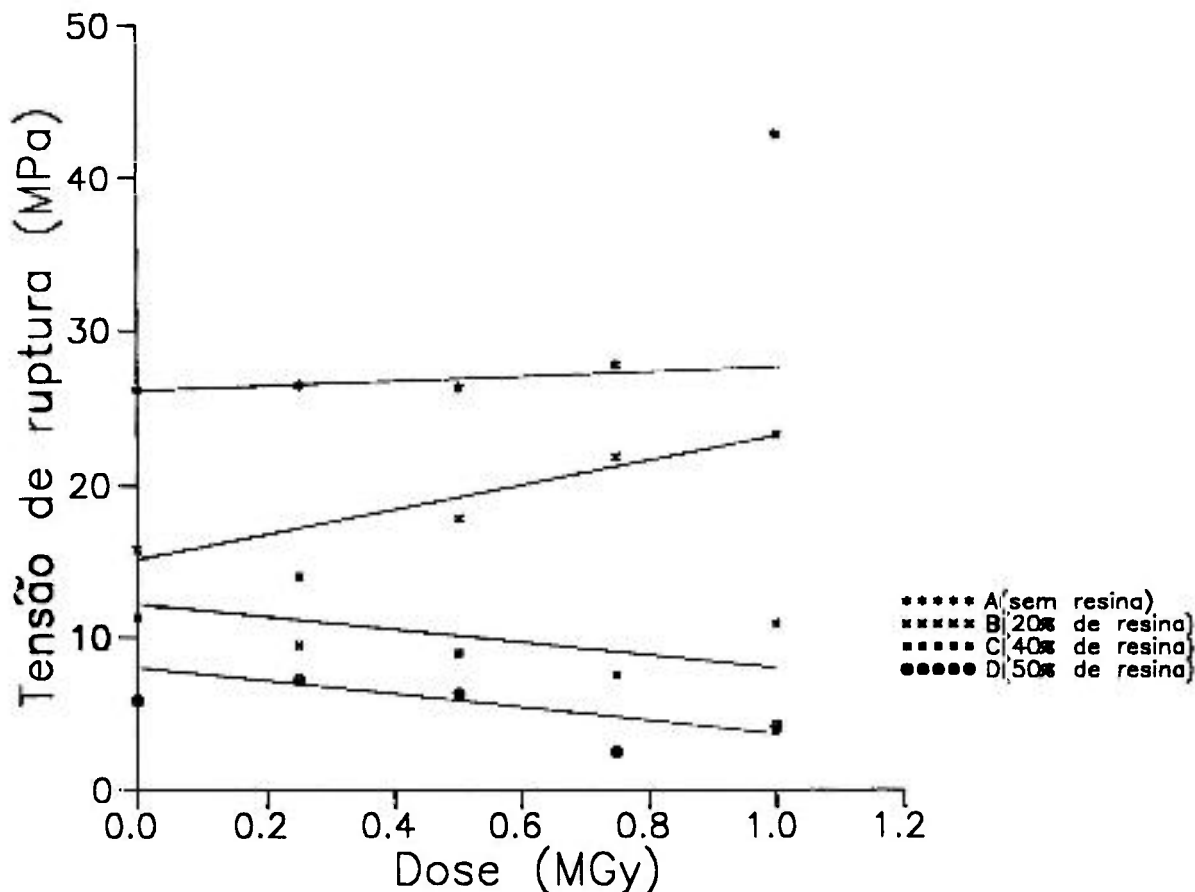


Figura 21: Efeito da dose e da concentração da resina na resistência à tração do éster-vinílico.

Os polímeros que não continham resina de troca iônica apresentaram maior resistência à tração. À medida que aumentou a concentração de resina a RT diminuiu. Fato este que é explicado pelo tipo de interação entre o polímero e a resina. Em uma mistura polimérica, os constituintes podem interagir entre si, a nível molecular, ou interagir somente na interface, ou ainda apenas coexistirem. Quando a mistura ocorre na forma de coexistência, a interface é a região mais fraca, onde ocorre a maior probabilidade de falha do material. Por outro lado a radiação pode promover a cisão em ambos os componentes da mistura ou a reticulação entre si. Por isso verificou-se que as propriedades mecânicas devem ser estudadas em conjunto, pois estas propriedades são influenciadas, simultaneamente, pela concentração da resina e pela dose de irradiação.

Dos polímeros estudados o PEBD apresentou a menor RT, enquanto que o epoxi apresentou uma RT cerca de quatro vezes maior e o éster-vinílico cerca de duas vezes maior. Portanto, o PEBD foi o menos resistente à tração e o epoxi foi o mais resistente. Quando o teor de resina aumentou até 50% o decréscimo de RT foi cerca de cinco vezes para o epoxi e de três vezes para o PEBD e éster-vinílico. Nas concentrações acima de 40% em peso de resina, os valores da RT dos três polímeros foram equiparáveis entre si.

Do ponto de vista do objetivo deste trabalho, onde a elevada concentração de resina incorporada e elevada RT são desejadas, o epoxi foi o melhor polímero para imobilização em relação à resistência à tração.

#### 4.3.3. ALONGAMENTO NA RUPTURA

As Tabelas 14, 15 e 16 mostram o alongamento na ruptura, em percentagem, do polietileno, epoxi e éster-vinílico, respectivamente, no ensaio de tração.

Nas amostras de polietileno, através da Tabela 14, à medida que se aumentou a concentração de resina os valores de alongamento diminuíram. As amostras contendo 0 a 40% em peso de resina mostraram que a partir de aproximadamente 0,2 MGy, a queda do alongamento é mais acentuada, como mostra a figura 12. As amostras contendo 50 e 60% em peso de resina cuja estrutura básica é DVB, não apresentaram variação significativa no alongamento. Sabe-se que a temperatura de transição vítrea do DVB é de aproximadamente 85 °C e na temperatura ambiente é mais rígido do que PEBD cuja temperatura de transição vítrea é aproximadamente -30 °C, mencionado anteriormente.

Tabela 14: Alongamento na ruptura (%) do PEBD em função da dose e da concentração da resina de troca iônica.

DOSE (MGy)	[ RESINA DE TROCA IÔNICA ] (% EM PESO)					VARIÇÃO DE ALONGA- MENTO
	0	20	40	50	60	
0	224,2±6,6	108,0±1,1	39,8±4,6	7,3±0,3	5,7±0,1	-97%
0,01	221,0±0,8	112,5±3,8	49,3±0,8	7,2±0,3	5,0±0,2	-98%
0,05	233,0±13,6	118,0±2,0	42,5±1,7	7,3±0,2	5,1±0,2	-98%
0,1	238,0±5,6	106,1±2,5	43,6±1,0	7,4±0,4	4,8±0,2	-98%
0,2	244,0±8,4	46,1±2,5	31,5±1,2	8,5±0,2	4,7±0,2	-98%
0,5	103,3±1,0	30,6±3,8	42,0*±2,1	6,2±0,5	4,5±0,3	-96%
1	302,3*±2,1	84,4*±3,0	7,5±0,7	4,1±0,1	3,2±0,1	-99%
5	8,8±4,2	4,6±0,2	23,6*±0,3	3,4±0,3	3,8±0,2	-60%

\* Valores não utilizados nos gráficos.

Tabela 15: Alongamento na ruptura (%) do epoxi em função da dose e da concentração da resina de troca iônica.

DOSE (MGy)	[ RESINA DE TROCA IÔNICA ] (% EM PESO)				VARIÇÃO DE ALONGAMENTO
	0	20	40	50	
0	0,6±0,1	0,2±0,0	0,2±0,0	0,2±0,1	-67%
0,25	0,9±0,2	0,9±0,2	0,6±0,1	0,7±0,1	-12%
0,5	1,7±0,1	1,6±0,0	1,0±0,1	0,7±0,1	-56%
0,75	1,4±0,1	1,4±0,1	0,8±0,1	0,6±0,1	-57%
1	1,5±0,2	1,5±0,1	1,1±0,2	1,0±0,1	-33%

Os alongamentos dos termofixos são extremamente pequenos em relação aos dos termoplásticos. Devido a presença de ligações cruzadas, estas estruturas não permitem facilmente o deslizamento entre as moléculas, ou seja, escoamento de cisalhamento.

Tabela 16: Alongamento na ruptura (%) do éster-vinílico com e sem resinas de troca iônica em diversas doses de irradiação.

DOSE (MGy)	[ RESINA DE TROCA IÔNICA ] (% EM PESO)				VARIAÇÃO DE ALONGAMENTO
	0	20	40	50	
0	0,8±0,1	0,5±0,0	0,4±0,0	0,4±0,0	-62%
0,25	0,8±0,1	0,7±0,0	0,6±0,0	0,5±0,0	-50%
0,5	1,0±0,1	0,6±0,1	0,7±0,0	0,5±0,1	-56%
0,75	0,9±0,2	0,7±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1	-41%
1	1,3±0,1	0,8±0,1	0,8±0,0	0,3±0,0	-77%

As Figura 22, 23 e 24 são obtidas das respectivas Tabelas 14, 15 e 16, mostram o efeito da dose e do teor de resina no alongamento do PEBD, do epoxi e do éster-vinílico.

Na ausência da resina, o alongamento na ruptura do PEBD é de aproximadamente 224%. O alongamento diminuiu para cerca de 5% com a incorporação de 60% em peso de resina. O baixo alongamento está relacionado à má transferência das forças entre as fases da mistura imiscível, onde as forças de adesão na interface são muito fracas nessas misturas, causando falha prematura sob tensão [57]. Em concentrações até 40% de resina, doses menores que 0,2 MGy aumentam o alongamento enquanto que doses maiores diminuem, acentuadamente, o alongamento para 3% com 1 MGy, como consequência da reticulação. Em concentrações entre 50 e 60% de resina, cuja constituição química básica é

o DVB, não ocorrem variações significativas do alongamento em doses até 1 MGy. As amostras com 20 e 40% em peso de resina apresentaram, em doses menores do que 0,5

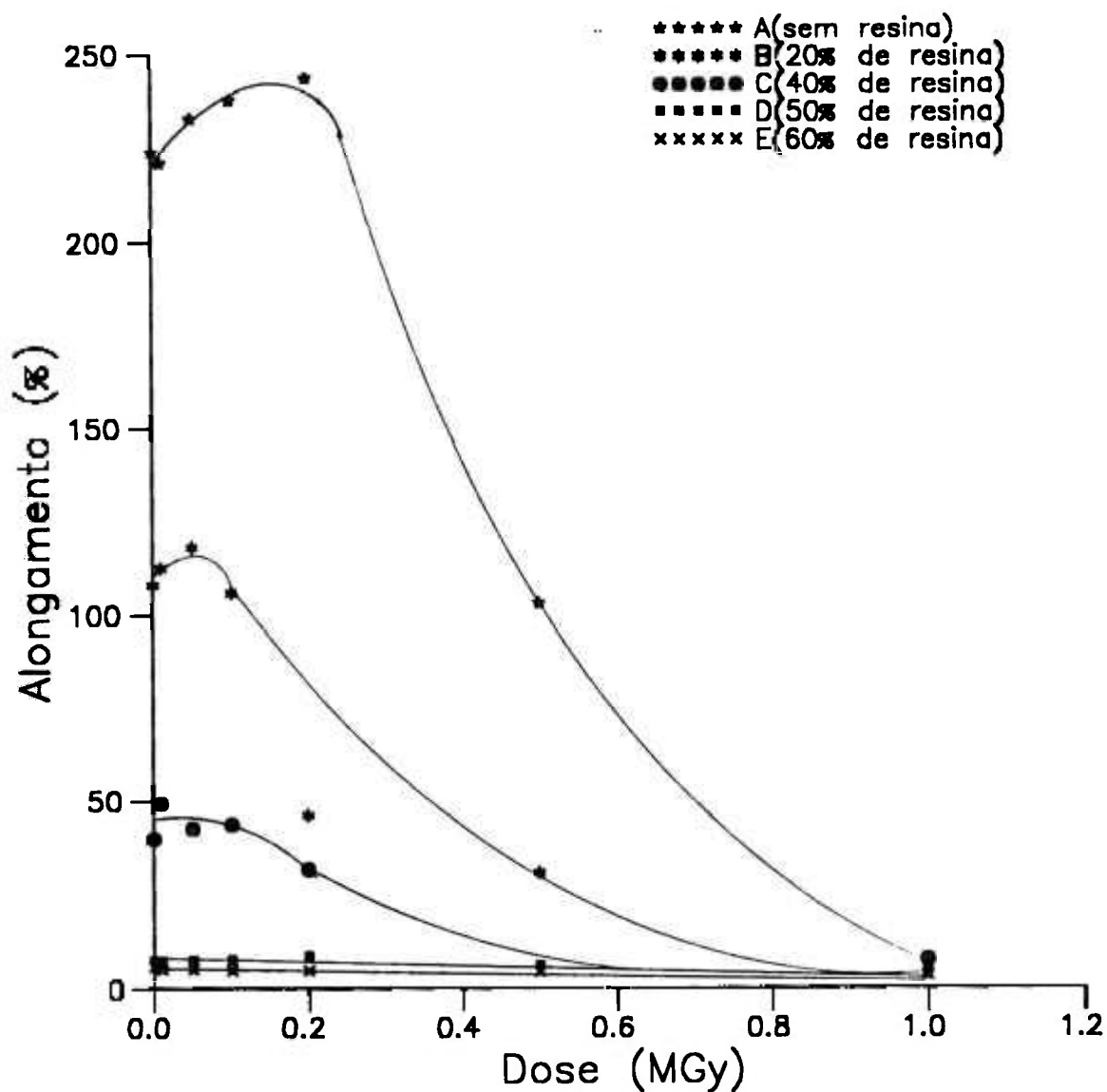


Figura 22: Efeito da dose e da concentração da resina no alongamento do PEBD.

MGy, a predominância da deformação plástica (Fig. 25), a qual diminui à medida que aumenta a dose de irradiação, atingindo até valores de alongamento das amostras com maiores concentrações de resina.

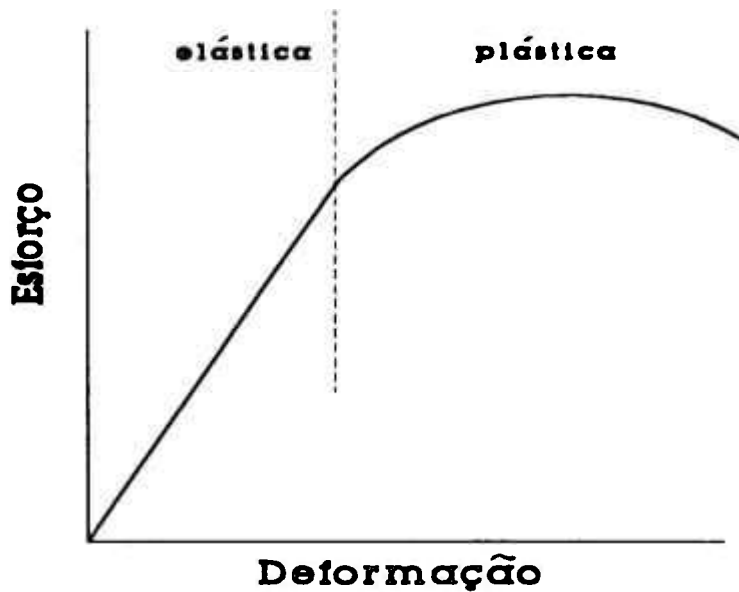


Figura 25: Gráfico típico de esforço x deformação de um material dúctil (PEBD).

As amostras com 50 e 60% em peso de resina apresentaram, praticamente, apenas a deformação elástica, cujos valores de alongamento são extremamente pequenos em relação ao alongamento decorrente da deformação plástica, as quais praticamente não variaram no intervalo de dose estudada.

As Figuras 23 e 24 mostram o efeito da dose e da concentração da resina no alongamento do epoxi e do éster-vinílico, respectivamente. O alongamento dos termofixos é extremamente pequeno em relação ao dos termoplásticos. Os ensaios de tração mostraram que estes polímeros deformam apenas elasticamente. Fato este que pode ser explicado pela presença de ligações cruzadas resultantes da polimerização, as quais não permitem, facilmente, o deslizamento entre as moléculas poliméricas, ou seja, o escoamento de cisalhamento.

O alongamento do epoxi é de 0,6% e o do éster-vinílico é de 0,8%. Para ambos termofixos o alongamento aumentou com a dose de irradiação de até 1 MGy, mas os valores máximos de 1,3% para o éster-vinílico e de 1,5% para o epoxi, são menores que o correspondente ao PEBD (3,2%). O tipo da deformação que predomina, durante o ensaio de tração, é elástica e pela estrutura reticulada que estes polímeros apresentam, mencionado

anteriormente, dificilmente, ocorre a deformação plástica. Para ambos os termofixos o alongamento diminui com o aumento da concentração da resina. Isso é devido ao aumento da região de fraca interação na interface entre o polímero e a resina.

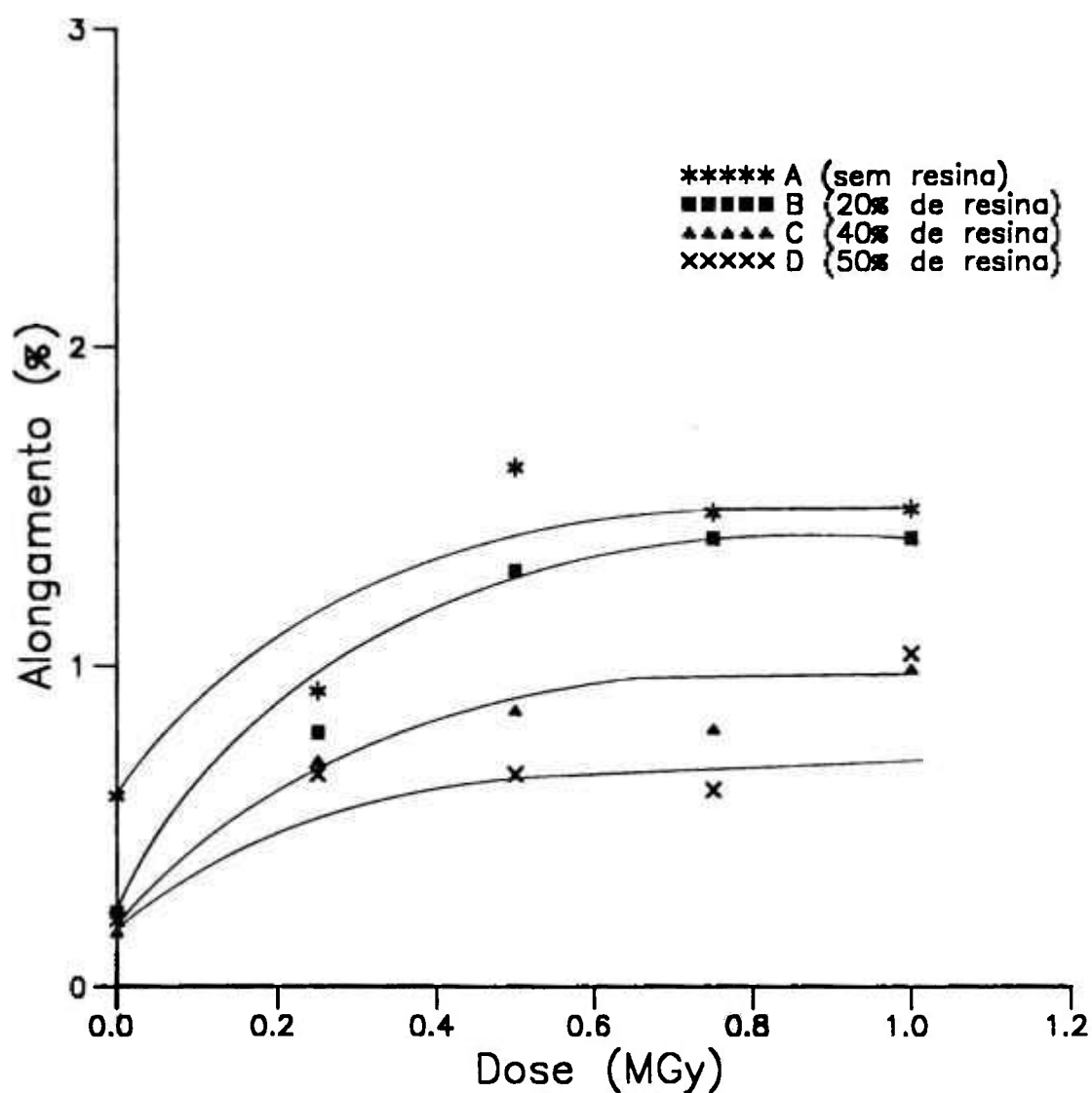


Figura 23: Efeito da dose e da concentração da resina no alongamento do epoxi.

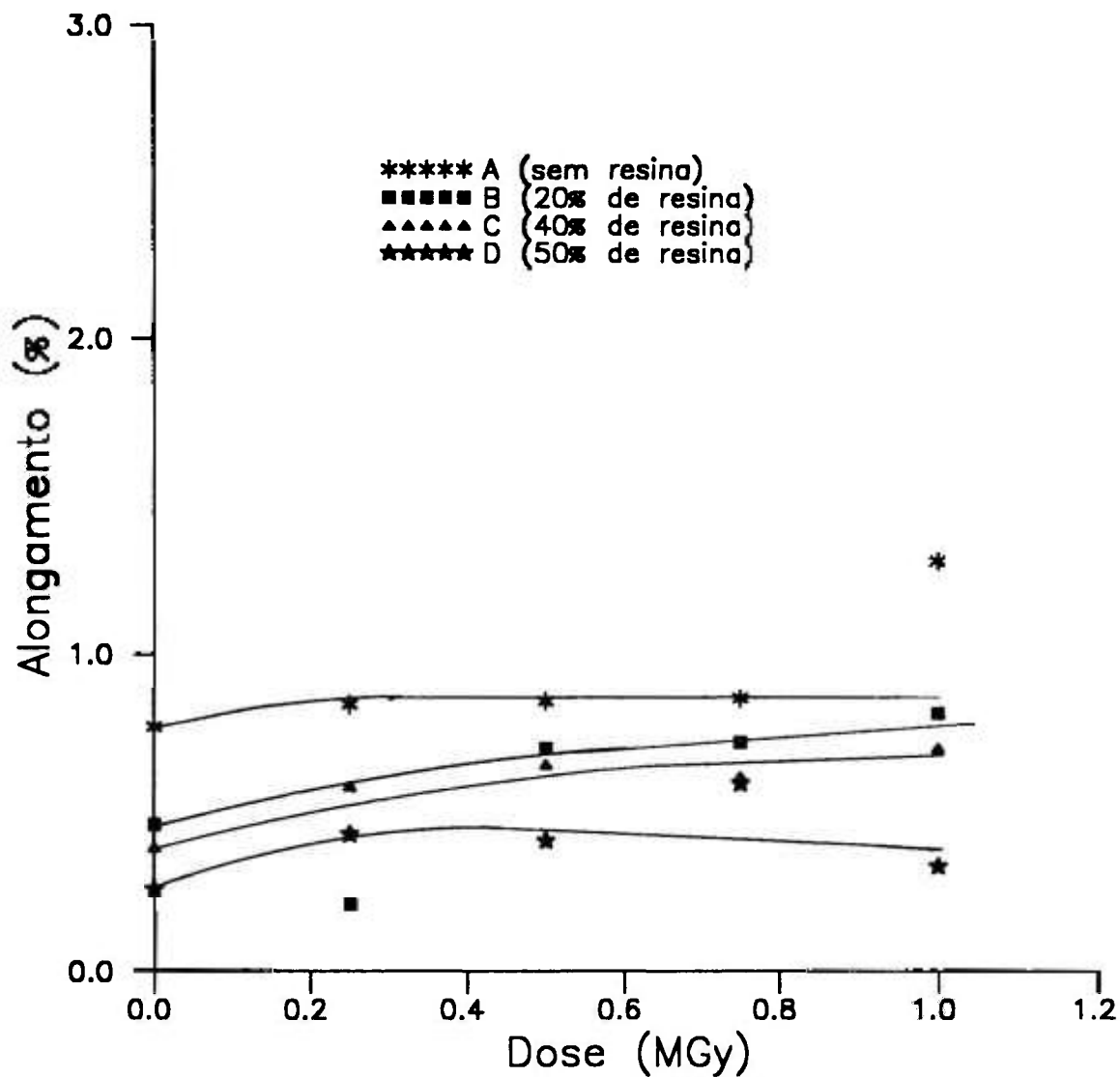


Figura 24: Efeito da dose e da concentração da resina no alongamento do éster-vinílico.

Embora o PEBD apresente alongamento superior aos valores dos termofixos, em altas concentrações de resina e em altas doses de irradiação, do ponto de vista prático esta diferença torna-se insignificante. Desta forma os três polímeros são equiparáveis na aplicação de imobilização em relação à propriedade de alongamento na ruptura.

É interessante avaliar, comparativamente, o comportamento dos três polímeros quanto às suas propriedades estudadas. A Tabela 17 mostra o efeito da concentração da resina nas propriedades de resistência à tração (RT), dureza Shore D (DU) e alongamento na ruptura (AL), dos três polímeros não irradiados. Os valores foram calculados em porcentagens relativas aos valores da propriedade na ausência da resina. A presença da resina afeta significativamente as propriedades mencionadas. A RT decresceu para os três polímeros com a incorporação da resina. O epoxi na ausência da resina foi o polímero mais tenaz dentre os três estudados. Entretanto a sua RT foi a mais reduzida na presença da resina. Apenas 20% em peso de resina foi suficiente para reduzir o valor de RT de aproximadamente 64%, enquanto que para os outros dois polímeros a redução ficou entre 36 e 39%. O mesmo acontece com a propriedade de alongamento, ou seja, diminuiu com o aumento da concentração da resina. Embora o PEBD apresentou uma elevada percentagem de alongamento, na ausência da resina, quando comparada com a dos termofixos, que é cerca de 300 vezes maior, apresentou também o maior decréscimo de 98%, quando foi incorporado 50% em peso de resina. Isto ocorreu porque há uma interação muito fraca na interface entre o PEBD e a resina. É interessante ressaltar que a incorporação da resina ao PEBD aumentou a dureza Shore D, este fato é explicado pela presença de material mais rígido do que a matriz, na temperatura ambiente. Para os polímeros termofixos a dureza diminuiu ligeiramente, pois apresentaram as temperaturas de transição vítrea ligeiramente superiores a da resina, conseqüentemente, a dureza da mistura foi reduzida na temperatura ambiente. Por outro lado os valores absolutos da dureza para ambos termofixos são maiores que a dureza do PEBD. Isto é devido ao alto grau de reticulação que os termofixos apresentaram durante a reação de polimerização.

Tabela 17: Variação das propriedades mecânicas do PEBD, epoxi e éster-vinílico, não irradiados, em função da concentração da resina.

PROPRIE-DADE	[RESINA] (% PESO)	PEBD	EPOXI	ÉSTER-VINÍLICO
RT (%)	0	100 <sup>(a)</sup>	100 <sup>(a)</sup>	100 <sup>(a)</sup>
	20	66	36,2	61,5
	40	52	25,7	44,2
	50	34	21	30,8
	60	31	—	—
AL (%)	0	100 <sup>(b)</sup>	100 <sup>(b)</sup>	100 <sup>(b)</sup>
	20	52	42,9	56,3
	40	18	33,3	50,0
	50	4	23,8	31,3
	60	2	—	—
DU (%)	0	100 <sup>(c)</sup>	100 <sup>(c)</sup>	100 <sup>(c)</sup>
	20	103	96,4	99,4
	40	109	92,8	97,4
	50	114	85,6	94,2
	60	120	—	—

(a) PEBD: 100 = 12,4 MPa; Epoxi: 100 = 49 MPa; Éster-vinílico: 100 = 26 MPa.

(b) PEBD: 100 = 220%; Epoxi: 100 = 0,6%; Éster-vinílico: 100 = 0,8%.

(c) PEBD: 100 = 53,6 Shore D; Epoxi: 100 = 83,5 Shore D; Éster-vinílico: 100 = 77 Shore D.

A Tabela 18 mostra a variação, em %, das propriedades mecânicas dos polímeros termofixos estudados, no intervalo de dose entre 0 e 1 MGy.  $\Delta RT$ ,  $\Delta DU$  e  $\Delta AL$

foram definidos como a diferença percentual entre os valores de resistência à tração, de dureza Shore D e de alongamento, respectivamente, obtidos nas doses de 1 MGy e 0 MGy. Os valores negativos indicam que a propriedade decresceu quando a amostra foi irradiada com 1 MGy.

Tabela 18: Variação, em %, das propriedades mecânicas do PEBD, epoxi e éster-vinílico, em função da dose.

PROPRIEDADE	[ RESINA ] (% PESO )	EPOXI	ÉSTER-VINÍLICO
$\Delta RT$ (%)	0	-6	2
	20	2,5	7
	40	-1,0	-4
	50	-0,5	-3,5
$\Delta AL$ (%)	0	0,9	0,1
	20	1,2	0,3
	40	0,75	0,2
	50	0,55	0,2
$\Delta DU$ (%)	0	-0,5	3
	20	-2,5	1,5
	40	-5	-3
	50	-8,5	-6

Na ausência da resina o epoxi sofreu a maior variação na RT como consequência da degradação radiolítica. Na presença de 20% de resina ocorreu um ligeiro aumento devido à reticulação induzida pela radiação na resina. Em concentrações entre 40 e 50% em peso de resina a degradação radiolítica é insignificante. Com o éster-vinílico se observa que até 20% em peso de resina acentua a reticulação e em concentrações de 40 e 50% de resina predomina a degradação radiolítica. Esta queda nas propriedades, nos maiores teores de resina, é explicada também pela influência da incorporação física da

resina. Entretanto o efeito da radiação com doses até 1 MGy, foi insignificante no alongamento dos polímeros termofixos, tanto na presença como na ausência da resina.

A Tabela 18 mostra também o comportamento da variação da dureza do epoxi e do éster-vinílico, no intervalo de dose entre 0 e 1 MGy. É interessante observar que para ambos os polímeros a variação da dureza aumentou à medida que se aumentou a concentração de resina. O efeito da radiação sobre a propriedade de dureza é acentuado no epoxi com 50% (em peso) de resina. O éster-vinílico mostrou que até a concentração de 20% em peso de resina prevaleceu o processo de reticulação, e em concentrações maiores prevaleceu a degradação e/ou devido ao efeito da incorporação física da resina, como foi observado na variação da resistência à tração.

As Tabelas 15 e 16 mostram o efeito da concentração adequada da resina é muito maior e indesejável do que o da dose. Portanto a definição da quantidade adequada de resina para cada polímero, através da alteração de suas propriedades, é fator muito importante.

As propriedades do PEBD (RT, AL e DU), discutidas anteriormente, mostraram que em certas doses de irradiação atingem valores máximos. A tabela 19 mostra o efeito da radiação em relação à variação ( $\Delta$ ) das propriedades mecânicas: resistência à tração (RT), alongamento (AL) e dureza Shore D (DU), do PEBD. A variação é calculada pela diferença de valores das referidas propriedades na dose de 1,0 MGy e valores máximos das respectivas propriedades, independentemente das doses onde ocorrem esses valores máximos. O índice m significa o valor máximo da propriedade, e a dose é a correspondente.

É observado, de maneira geral, que a variação da RT e da DU é muito pequena, principalmente, quando se compara com a dos outros dois polímeros termofixos. Entretanto a variação do AL do PEBD decresceu drasticamente com o aumento da concentração da resina.

Tabela 19: Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do PEBD.

PROPRIE- DADE]	[Resina] (% peso)	0	20	40	50	60
RT	RTm (MPa)	12,6	8,2	7,4	6,6	1,6
	Dose (MGy)	0,08	0,06	0,18	0,5	1,0
	$\Delta$ RTm (MPa)	-1,4	-0,4	-0,4	-0,2	1,6
AL	ALm (%)	245	115	45	7	6
	Dose (MGy)	0,16	0,08	0,08	0,0	0,0
	$\Delta$ ALm (%)	-236,2	-110,5	-41,0	-3,0	-2,0
DU	DUm (Shore D)	45,4	49,2	51,2	54,6	56,8
	Dose (MGy)	0,16	1,0	0,1	0,1	0,14
	$\Delta$ DUm(Shore D)	-0,6	3,2	-1,6	-1,0	-2,0

Através dos valores apresentados nas tabelas acima, de certa forma pode-se afirmar que os termofixos (epoxi e éster-vinílico) são materiais extremamente tenazes, ou seja, requer elevada energia para se romper no ensaio de tração e são materiais rígidos que apresentam elevada dureza e são frágeis, que apresentam baixo valor de alongamento. O termoplástico (PEBD) é um material maleável que apresenta baixa dureza superficial e, dúctil que apresenta um elevado alongamento. No entanto com o aumento da concentração da resina, a mistura tornou-se frágil, onde o valor do alongamento é reduzido drasticamente.

No processo de imobilização de rejeitos radioativos as matrizes imobilizadas requerem certos requisitos, tais como elevada concentração de rejeito incorporado, boa propriedade de dureza no produto, boa propriedade de resistência à tração, e outras. Dentre as propriedades mecânicas analisadas o epoxi mostrou ser o melhor entre os três polímeros estudados.

#### 4.4. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIO DIFERENCIAL (DSC)

Foram obtidas curvas por DSC para as amostras de PEBD, de epoxi e de éster-vinílico.

O PEBD é um material termoplástico e semi cristalino, no qual será estudada a variação de sua cristalinidade, com e sem resina, irradiado e não irradiado. Um método muito utilizado para se determinar o grau de cristalinidade de polímeros é através de medidas do calor de fusão obtido por DSC. As análises das modificações estruturais do PEBD, por DSC, são mostradas nas curvas apresentadas nas Figuras 26 e 27, sem resina e com 60% em peso de resina, respectivamente, para misturas não irradiadas e irradiadas com 0, 1 e 5 MGy.

A área do pico correspondente à fusão é numericamente igual ao valor do calor de fusão. O grau de cristalinidade (GC), em percentagem, do PEBD foi obtido através da expressão 25 [58], que relaciona os calores de fusão da amostra analisada e da amostra

$$GC = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100 \quad (25)$$

perfeitamente cristalina, onde  $\Delta H_f$  é o calor de fusão da amostra e  $\Delta H_f^*$  é o calor de fusão do PEBD 100% cristalino. O valor de  $\Delta H_f^*$  utilizado foi de 293 J/g [58].

A Tabela 20 mostra as temperaturas e as entalpias de fusão e de cristalização, além do grau de cristalinidade do PEBD. Duas amostras de PEBD, uma na ausência de resina e outra contendo 60% de resina foram irradiadas com 0, 1 e 5 MGy. Como o PEBD é um material anisotrópico as suas propriedades são afetadas pelo processo de fabricação. Desta forma foi necessário realizar duas corridas de aquecimento, sendo que a primeira tem como objetivo minimizar os efeitos dos fatores de fabricação, tais como pressão de injeção, temperatura, etc.

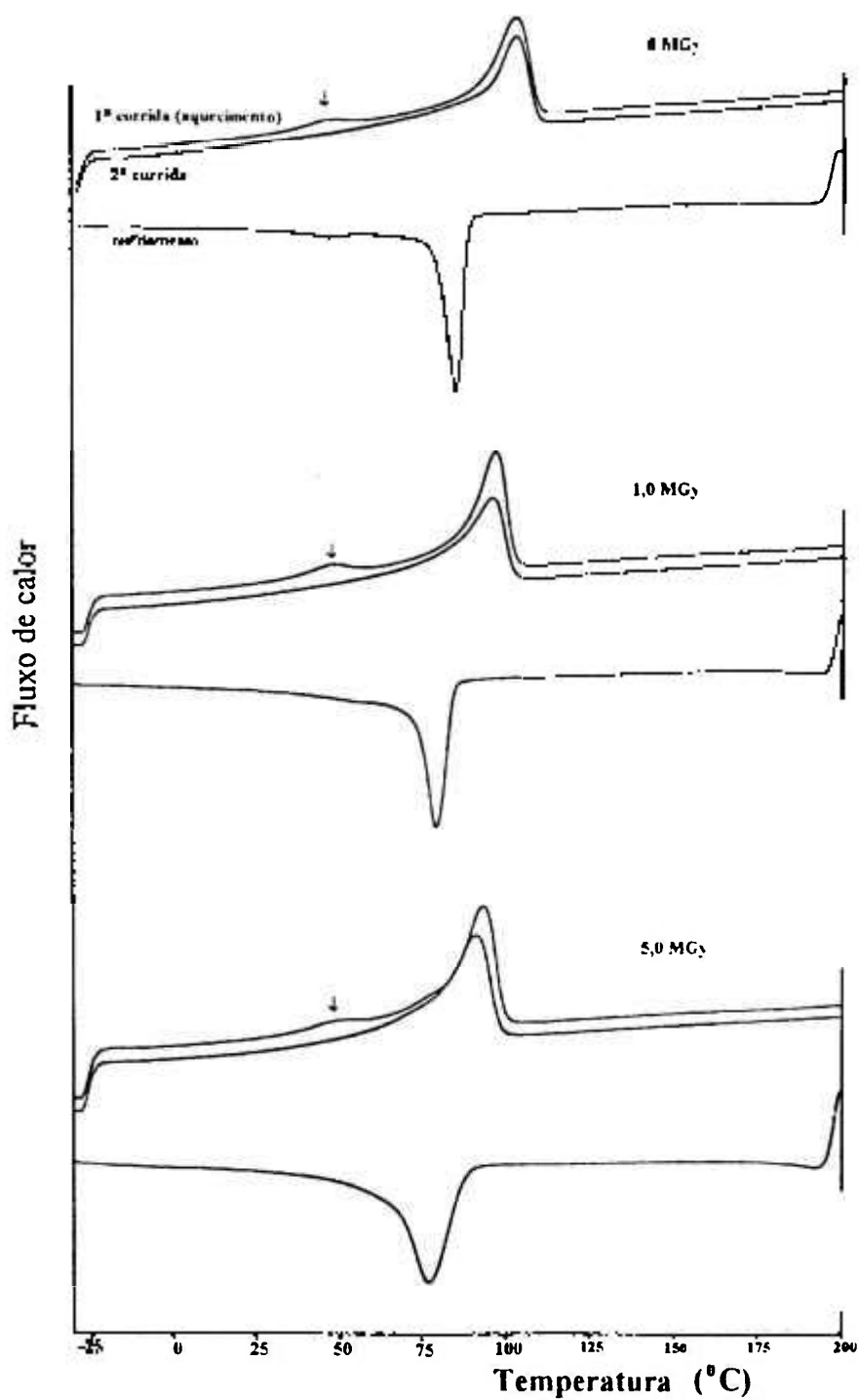


Figura 26: Curvas DSC do PEBD irradiado na ausência da resina.

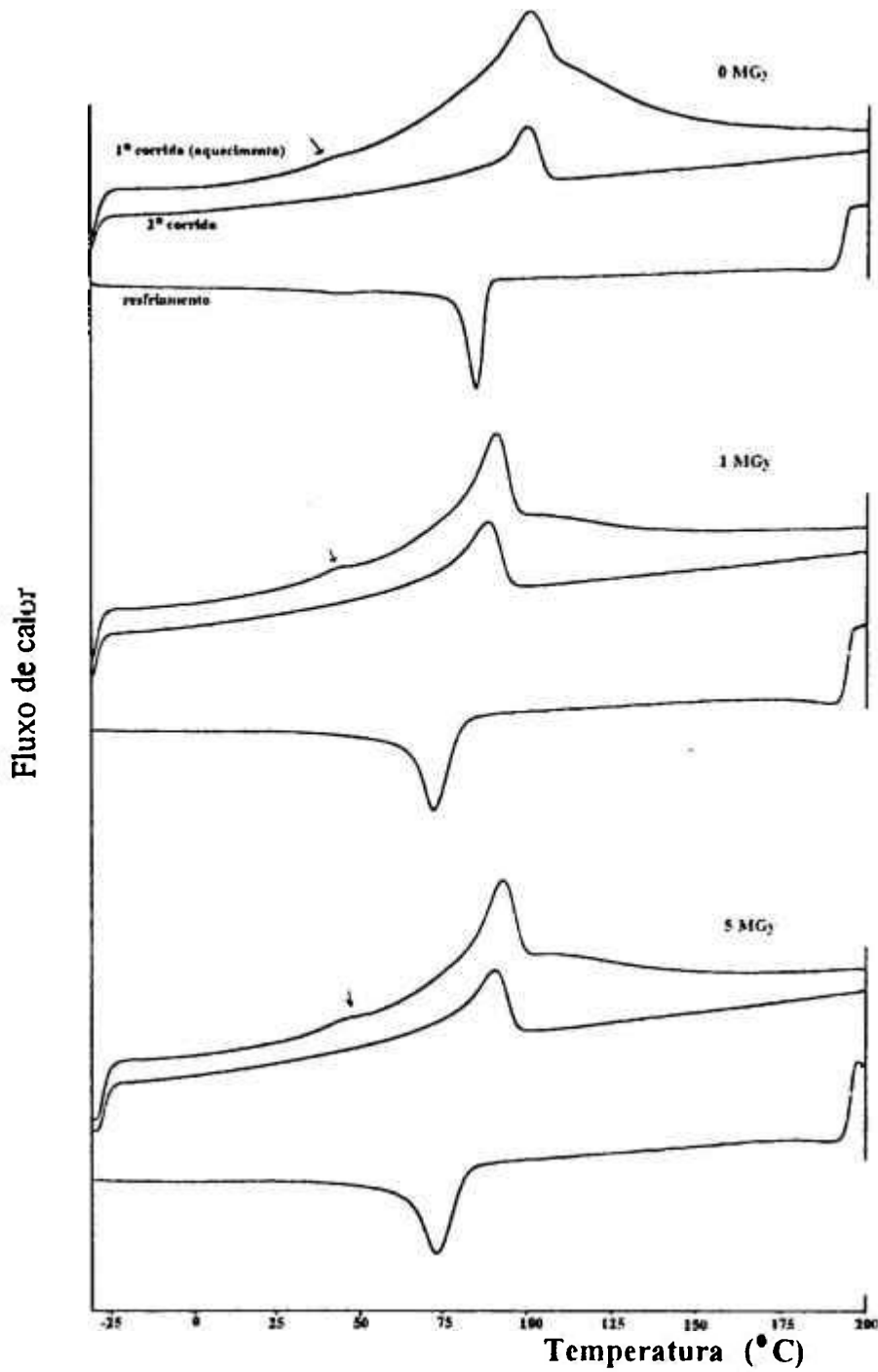


Figura 27: Curvas DSC do PEBD irradiado na presença de 60% em peso de resina.

Tabela 20: Parâmetro de fusão e cristalização do PEBD.

[RESINA] (% PESO)	DOSE (MGy)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	GC(%)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_f^{(1)}$ (°C)
0	0	104,7	98,3	33,5	81,3	-88,9	104,7
	1,0	95,8	83,1	28,4	78,1	-89,4	96,7
	5,0	90,2	75,1	25,6	76,9	-84,5	92,2
60	0	104,5	32,5	11,1	74,8	-35,0	105,7
	1,0	91,2	40,2	13,7	74,4	-45,8	93,6
	5,0	91,9	35,9	12,3	73,4	-40,3	94,6

$T_f$ : temperatura de fusão (2ª corrida) ;  $\Delta H_f$ : calor de fusão; GC: grau de cristalinidade.  $T_c$ : temperatura de cristalização;  $\Delta H_c$ : calor de cristalização.  $T_f^{(1)}$ : temperatura de fusão (1ª corrida)

A temperatura de fusão do PEBD em ambas corridas, tanto sem resina como com 60% em peso de resina, sofreu uma diminuição de 10 a 12°C, com o aumento da dose de irradiação. Este fato, segundo Yuchen [59], é devido à perda de energia acumulada nos cristais do polímero. Em amostras semi-cristalinas, existe a possibilidade de haver pequeno acúmulo de energia, armazenada durante a irradiação, na fase de transição entre a fase cristalina e a fase amorfa e, quando a amostra é fundida, há liberação desta energia acumulada que favorece a fusão. É possível também observar que as temperaturas de fusão no segundo aquecimento, para as amostras irradiadas, tanto com ou sem resina, foram ligeiramente menores que os valores correspondentes observados na primeira corrida. Isto pode ser atribuído à reticulação que inibe a reorganização das moléculas poliméricas fundidas. Portanto doses de 5 MGy não provocou modificação significativa na região cristalina do PEBD.

A cristalinidade do polímero influencia, significativamente, diversas propriedades do polímero, entre elas a resistência à tração, densidade, dureza, etc. De maneira geral, um polímero com alto grau de cristalinidade apresenta um aumento nas

propriedades de resistência à tração, de dureza, e de densidade, com relação ao de menor grau de cristalinidade. Por isso ocorreu uma diminuição da densidade na amostra sem resina, mostrada na Tabela 6. Também a permeabilidade do polímero diminuiu com aumento da cristalinidade. Em geral a região amorfa é mais permeável ao ar do que a região cristalina, por isso as reações de oxidação ocorrem com maior facilidade na região amorfa [60].

Nas curvas apresentadas nas Figuras 26 e 27, observa-se o aparecimento de um pequeno pico de fusão, indicado por uma seta, nas temperaturas ligeiramente menores que 50 °C. Esta temperatura de fusão aumentou ligeiramente com a dose e diminuiu ligeiramente com a presença de resina. São cristais muito pequenos e/ou cristais imperfeitos que se fundem [59], ou possivelmente a volatilização dos aditivos introduzidos pelo fabricante.

Uma outra forma de avaliar a eficiência da reticulação é pelo abaixamento nas temperaturas de cristalização, como descrito pelo Yuchen[59]. O método consiste em verificar a inclinação da curva de temperatura de cristalização em função da dose de irradiação. A Figura 28 mostra que a mudança da temperatura de cristalização do PEBD sem resina é mais acentuada, cujo coeficiente angular ( $a$ ) da reta é -1,89. O PEBD contendo 60% em peso de resina, apresenta coeficiente angular ( $a$ ) igual a -0,27. Desta forma pode-se afirmar que a reticulação deste polímero é maior na ausência de resina do que na presença de 60% em peso da resina. A presença da resina sólida modifica a cinética de cristalização da fase líquida (PEBD), e dificulta também a mobilidade dos radicais livres disponíveis para a reticulação [61].

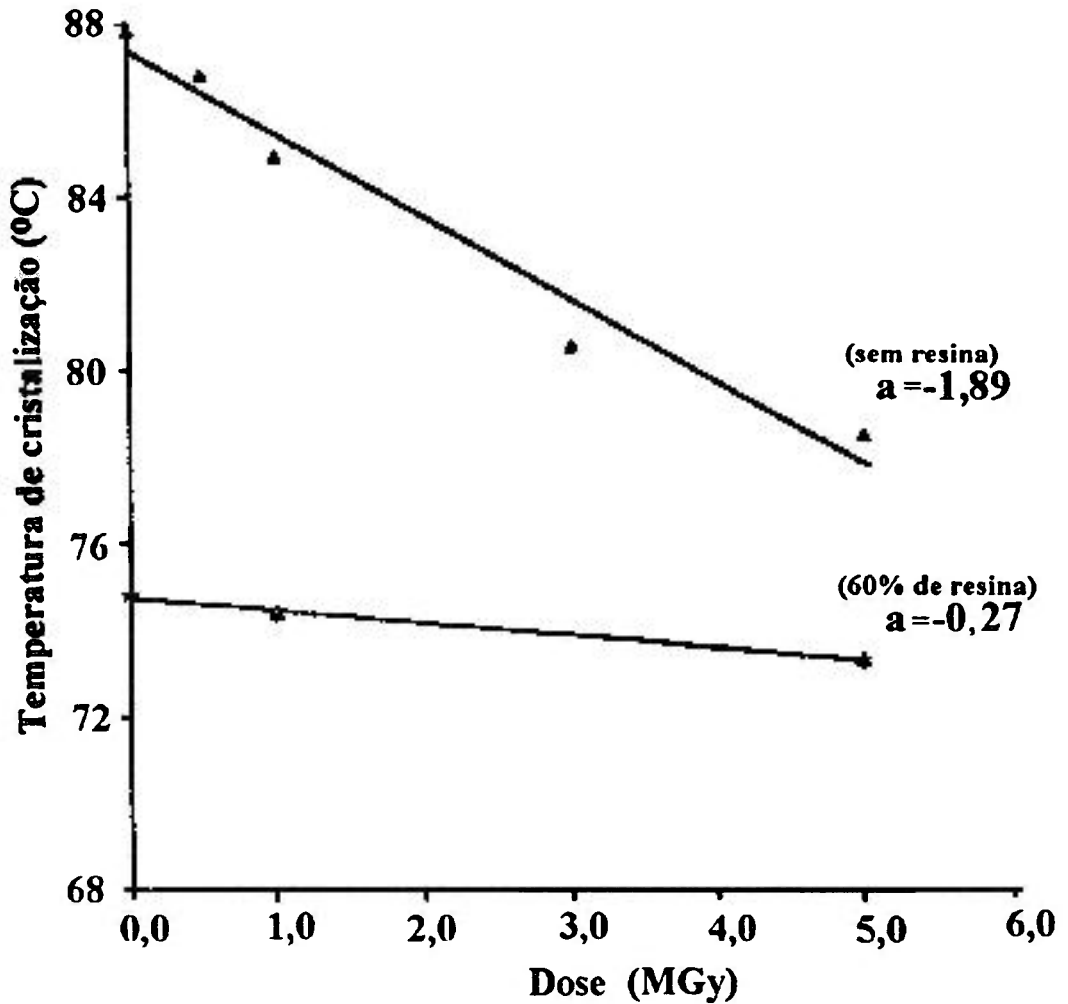


Figura 28: Efeito da dose na temperatura de cristalização do PEBD.

Com os termofixos, epoxi e éster-vinílico, foi avaliada a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A temperatura de transição vítrea depende de diversos fatores, entre eles a geometria molecular, a mobilidade rotacional dos átomos, o peso molecular, a força de coesão intermolecular, etc. A Tabela 21 mostra os valores de  $T_g$  em função da dose de irradiação.

Tabela 21: Temperatura de transição vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ ) dos termofixos em função da dose de irradiação.

DOSE (MGy)	EPOXI	ÉSTER-VINÍLICO
0	73,7	70,1
25	71,7	71,7
50	68,1	104,2
100	64,2	103,1

O Tg do epoxi, sem resina, diminuiu à medida que se aumentou a dose, indicando a predominância da cisão, a qual diminuiu a força intermolecular e o peso molecular da amostra. A cisão foi observada na resistência à tração, onde o epoxi apresentou ligeira queda com o aumento da dose.

Analogamente foi observada a variação do Tg do éster-vinílico. Entretanto o Tg aumentou com o aumento da dose, mostrando a predominância do processo de reticulação, o qual foi observado no aumento da resistência à tração. A reticulação promoveu o aumento do peso molecular da amostra e impede o movimento rotacional das moléculas.

#### 4.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

A espectroscopia infravermelho permite investigar grupos funcionais e tipos de ligações através das bandas características de absorção na região do infravermelho (1-50nm), associadas à vibração e rotação molecular. Esta técnica pode auxiliar na identificação dos polímeros, mas neste trabalho será utilizada para estudar o efeito da dose na estrutura química dos polímeros estudados, que são PEBD, epoxi e éster-vinílico.

#### 4.5.1. PEBD

O PEBD é um polímero termoplástico que sofre reticulação em doses até cerca de 0,1 MGy e cisão em doses entre 0,2 e 5 MGy, como mostrou os ensaios de resistência à tração. Também quando o polímero é irradiado com doses maiores do que 0,5 MGy foi possível observar a mudança de cor de branca para amarela, a qual é acentuada em doses elevadas.

A Figura 29 mostra o espectro FTIR do PEBD irradiado com doses de 0 a 5 MGy, na ausência de resina. No espectro de absorção da região IV do PEBD não irradiado, identificou-se o grupo amina não alifático, através da banda em  $3430\text{ cm}^{-1}$ , correspondente aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica [62] do (N-H) [61], da banda em  $1639\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde às vibrações de deformação do (N-H) e da banda em  $1467\text{ cm}^{-1}$  correspondente a uma absorção forte de deformação axial de (C-N) da amina aromática. Normalmente, os aditivos contendo amina são adicionados ao polietileno pelo fabricante para agir como antioxidante. Como não aparece nenhuma banda na região logo após  $3.000\text{ cm}^{-1}$ , indicando a ausência de dupla ligação, o aditivo mais provável utilizado é um HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), que é uma classe de aditivos capturadores de radicais [51]. Esta classe de aditivos é muito eficiente na estabilização de poliolefinas. É observado também as bandas correspondentes à deformação axial do C-H em  $2851$  e  $2921\text{ cm}^{-1}$ , à deformação angular do C-H em  $1450\text{ cm}^{-1}$  e à deformação angular assimétrica no plano ( $\rho\text{ CH}_2$ ) em  $720\text{ cm}^{-1}$ . Todas essas bandas são características do PEBD.

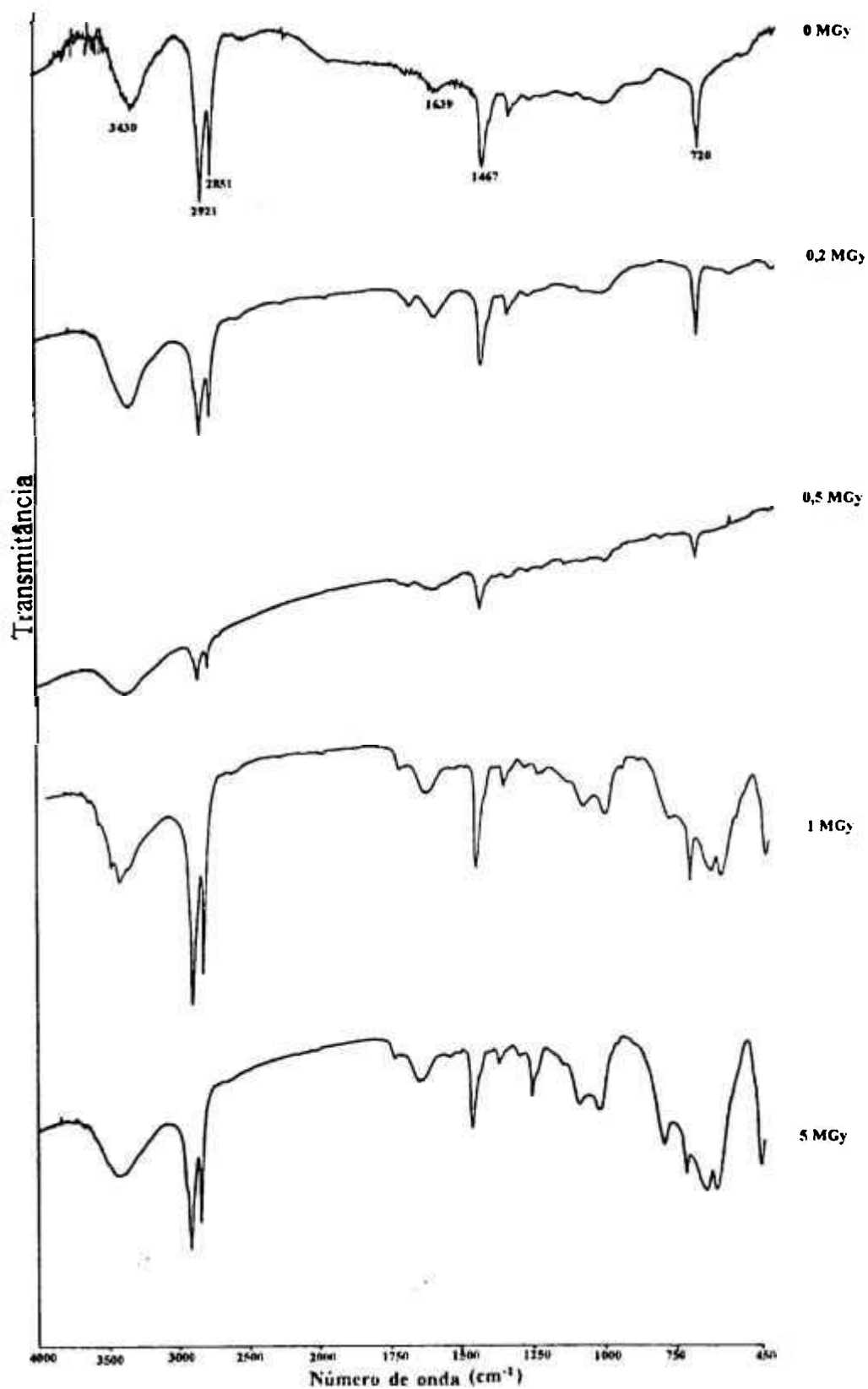


Figura 29: Espectros FTIR do PEBD irradiados na ausência de resina.

Quando se irradia o PEBD observa-se novas bandas de absorção do espectro IV a partir de 1 MGy, que surgem na região de 600 a 800  $\text{cm}^{-1}$  e na de 1000 a 1250 $\text{cm}^{-1}$ . As bandas da região de 600 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , principalmente a partir da dose de 1 MGy, correspondem à mudança de orientação espacial dos grupos funcionais, ou seja, vibrações de deformação angular de (C-H) fora do plano do anel aromático do HALS.

As bandas da região 1655  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao estiramento do C=C, e da região entre 600 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , devido a deformação C-H do alceno, surgidas mais acentuadamente a partir de 1,0 MGy, indicam que houve a formação de insaturações na cadeia. Lion [63] também observou a ocorrência de insaturações em PEBD irradiado, principalmente na interface entre as fases cristalina e amorfa.

A banda de absorção correspondente ao estiramento C=O não foi observado em torno de 1700  $\text{cm}^{-1}$ , mesmo quando o PEBD foi irradiado com 5 MGy, indicando que os aditivos utilizados pelo fabricante foram eficientes na captura de radicais, mas não foram eficientes radioliticamente, porque nessa dose ocorreu a mudança de coloração e a cisão radiolítica da cadeia principal do polímero.

Para verificar a influência da radiação sobre a degradação do polímero, selecionou-se as bandas 3430 e 2921  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos grupos amina do aditivo, que não é afetada pela radiação nas doses trabalhadas e a deformação axial do C-H, respectivamente. Fez-se a razão de absorbância entre essas duas bandas e os valores são apresentados, na Tabela 22, em função da dose.

Tabela 22: Efeito da dose no índice de C-H do PEBD

DOSE (MGy)	0	0,2	0,5	1,0	5,0
A (2921)/A (3430)	2,4	1,6	1,2	2,4	2,3

A Figura 30, obtida da Tabela 22, mostra que até aproximadamente 0,5 MGy ocorreu, predominantemente, o processo de reticulação e, em doses maiores ocorreu a cisão da cadeia principal. A reação de reticulação aumenta a quantidade de grupo C-C, enquanto que na cisão ocorre a ruptura da cadeia principal polimérica, com aumento do grupo C-H e desaparecimento do grupo C-C.

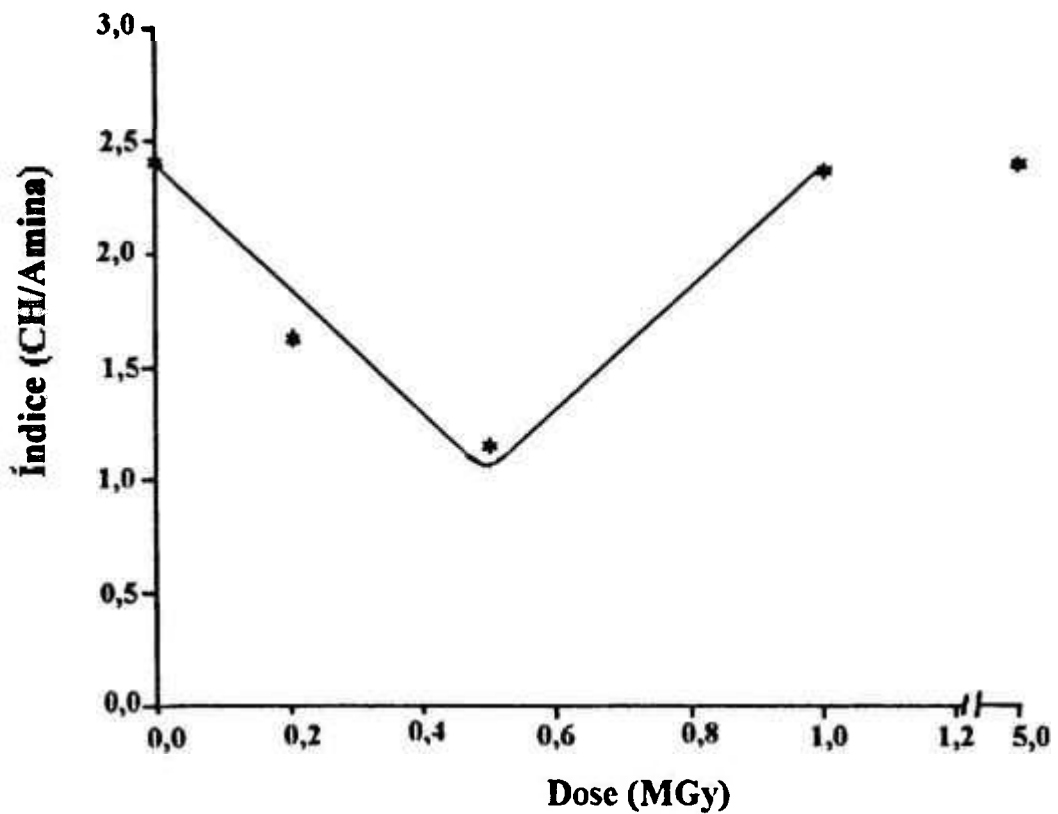


Figura 30: Efeito da dose no índice de C-H do PEBD, sem resina.

#### 4.5.2. EPOXI

O epoxi é um polímero termofixo que sofreu ligeira predominância de cisão em doses até 1 MGy, observada nos ensaios mecânicos realizados. Ocorreu também uma drástica mudança de cor com apenas 0,25 MGy.

A Figura 31 mostra o espectro FTIR do epoxi irradiado com doses de 0 a 1 MGy, na ausência de resina. No espectro da amostra não irradiada é identificada a banda em  $3401\text{ cm}^{-1}$  como sendo o modo de deformação axial do N-H livre. Uma banda, de pequena intensidade, na região de  $3034\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-H do grupo aromático. Este grupo é também identificado pelas bandas em  $3040\text{ cm}^{-1}$  e em  $1608\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem ao estiramento C-C de ligações múltiplas do anel aromático. A banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao grupo carbonila gerado pela oxidação. As bandas em 1291, 1248 e  $1181\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao grupo éter aromático, devido ao estiramento C-O-C. As bandas em 1119, 1037 e  $572\text{ cm}^{-1}$  são identificadas como éter alifático, também devido ao estiramento C-O-C, e a banda em  $828\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento C-H do grupo alcano e/ou ao estiramento C-O-C do grupamento éter cíclico do grupo epoxi.

As amostras irradiadas de epoxi mostraram poucas alterações estruturais até 1,0 MGy. Observou-se visualmente que a banda em  $3401\text{ cm}^{-1}$  decresceu com o aumento da dose. O índice de amina foi calculado como sendo a razão  $A_{3401}/A_{1608}$ , onde  $A_{3401}$  é o pico correspondente à absorvância da deformação axial do N-H e  $A_{1608}$  é o pico correspondente à absorvância da deformação axial das ligações C=C do anel aromático, que é estável radioliticamente. Analogamente o índice de carbonila foi calculado como sendo a razão  $A_{1720}/A_{1608}$ , onde  $A_{1720}$  é o pico correspondente ao estiramento C=O. A Figura 32, obtida da Tabela 23, mostra o efeito da dose no índice dos grupos aminico e carbonílico.

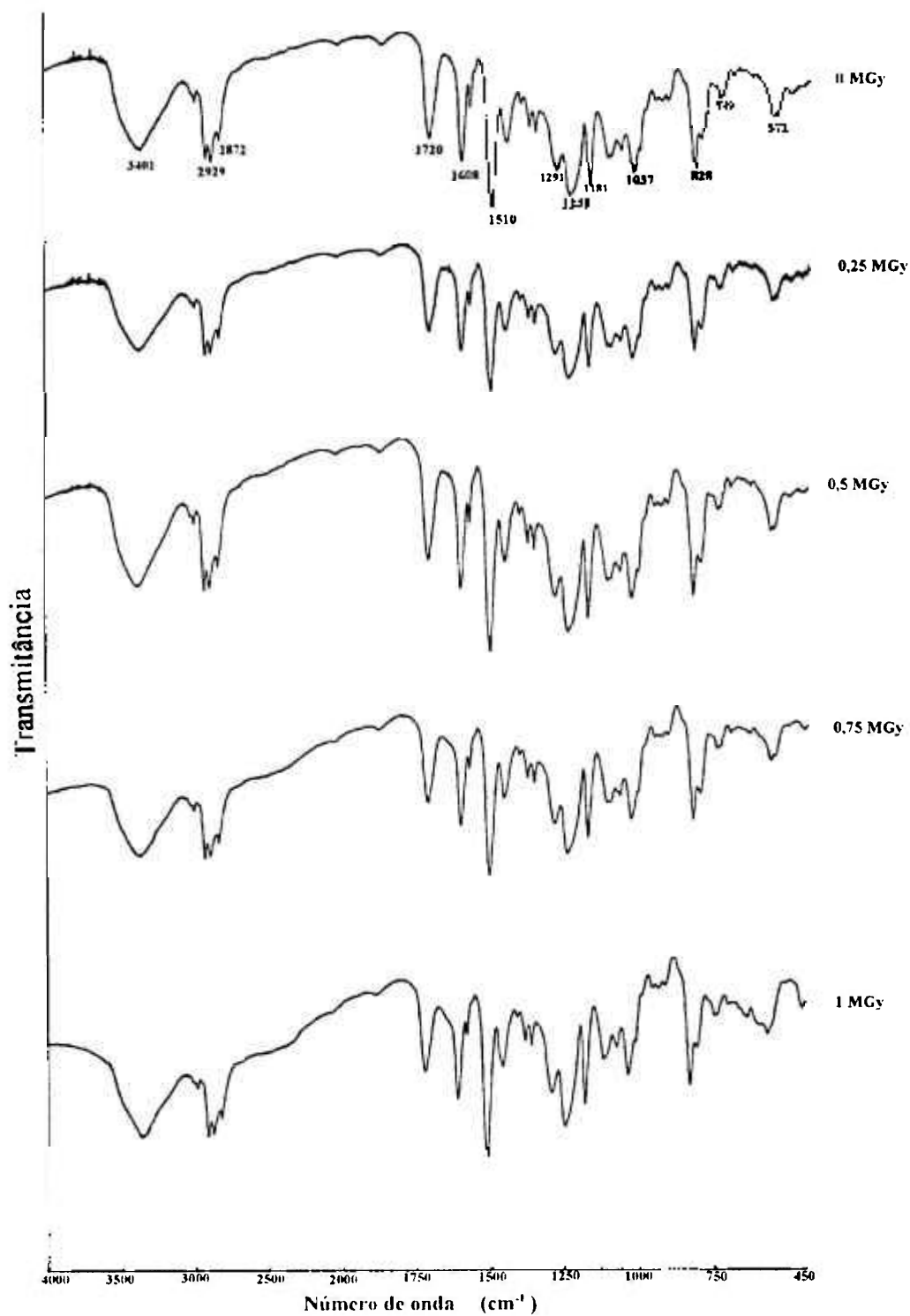


Figura 31: Espectros FTIR do epoxi irradiado na ausência de resina.

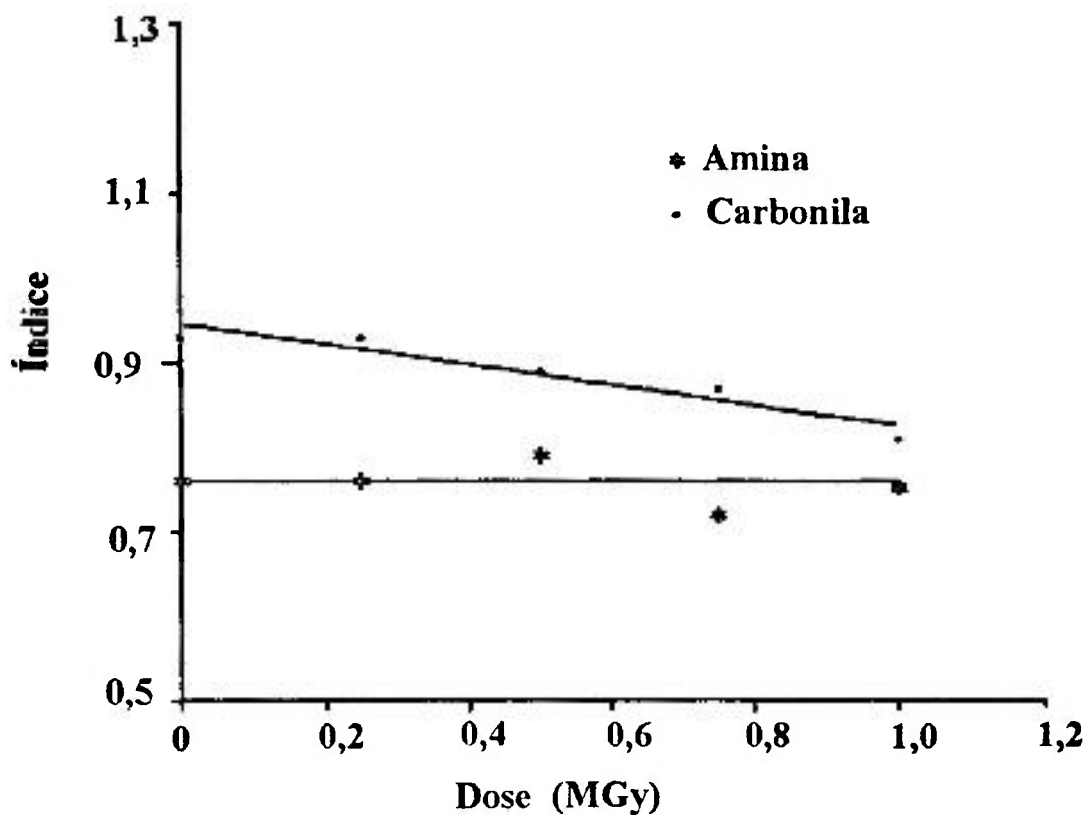


Figura 32: Efeito da dose no índice de amina e de carbonila no epoxi irradiado na ausência de resina.

Tabela 23: Índice de amina e de carbonila do epoxi e éster-vinílico em função da dose.

DOSE (MGy)	EPOXI		ÉSTER-VINÍLICO	
	IA <sup>(a)</sup>	IC <sup>(b)</sup>	IA <sup>(a)</sup>	IC <sup>(b)</sup>
0	0,76	0,93	1,00	0,83
0,25	0,76	0,93	1,00	0,92
0,5	0,78	0,89	1,00	0,87
0,75	0,72	0,87	0,56	0,88
1,0	0,75	0,81	1,00	1,00

(a) índice de amina.

(b) índice de carbonila.

As ligações cruzadas geram na molécula polimérica uma estrutura reticular tridimensional, a qual pode aprisionar certos radicais consequentes ou não da interação da radiação com o polímero. A exposição da amostra à radiação foi realizada na presença do ar, onde o oxigênio presente pode migrar através desta estrutura reticular, reagindo com o radical e formando o grupo carbonila (C=O).

A Figura 32 mostra a diminuição do índice de carbonila à medida que se aumenta a dose de irradiação, que pode ser explicada pela cisão do grupo carbonato e/ou do grupo carbonila, com formação de CO e CO<sub>2</sub> [51]. O índice de amina é constante até a dose de 1 MGy, indicando que o grupo amina, principalmente amina terciária em que o epoxi foi reticulada, é extremamente estável radioliticamente.

#### 4.5.3. ÉSTER-VINÍLICO

O éster-vinílico é um polímero termofixo com estrutura molecular muito semelhante à do epoxi. Em doses até 1MGy não se observou alterações significativas tanto na cor como na resistência à tração, indicando boa resistência radiolítica. A Figura 33 mostra o espectro de FTIR do éster-vinílico irradiado com doses de 0 a 1 MGy, na ausência de resina. No espectro do éster-vinílico não irradiado foi identificada a presença do grupo amina nas bandas 3435 cm<sup>-1</sup>, que corresponde às vibrações de estiramento N-H e a banda 1607 cm<sup>-1</sup> que corresponde à deformação N-H. As bandas da região 3026 cm<sup>-1</sup> são identificadas como sendo estiramento C-H do alceno. As bandas da região de 2926 cm<sup>-1</sup> correspondem ao estiramento C-H do alceno. O grupamento éster que corresponde à banda em 1724 cm<sup>-1</sup>, devido ao estiramento (-COO-). O estiramento C-C das ligações múltiplas aromáticas é caracterizado pelas bandas em 1607 e 1509 cm<sup>-1</sup>. A banda em 1453 cm<sup>-1</sup> corresponde à deformação C-H do grupo alceno. As bandas da região de 1384 cm<sup>-1</sup> correspondem ao estiramento O-H do grupo hidroxila. O grupamento éter aromático corresponde às bandas em 1296, 1245, 1181 cm<sup>-1</sup>. As bandas em 828, 759 e 699 cm<sup>-1</sup> são

deformações C-H do anel aromático. A banda em  $699\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação angular fora do plano do C-H olefinico.

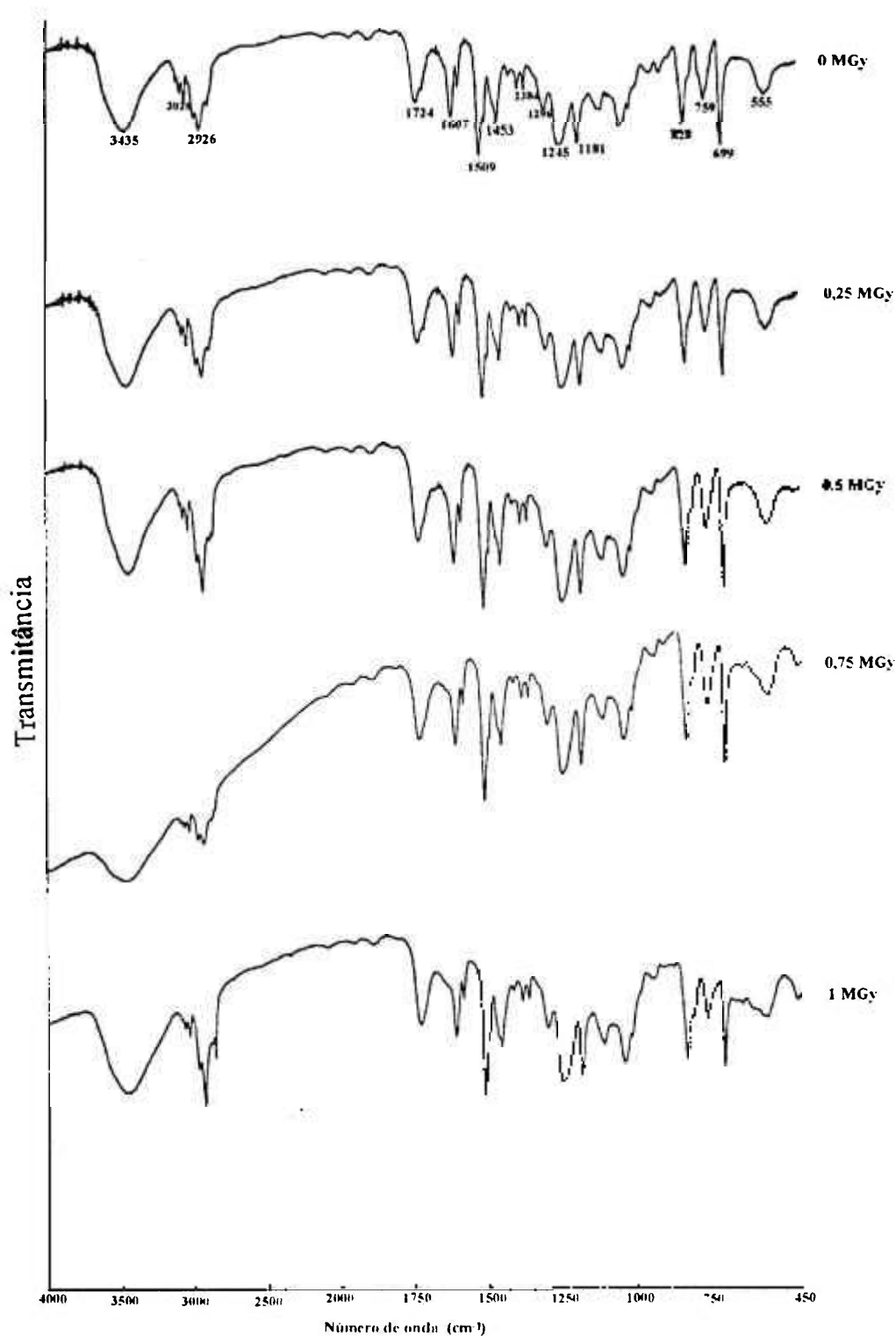


Figura 33: Espectros FTIR do éster-vinílico irradiado na ausência de resina.

Quando o éster-vinílico foi irradiado com doses até 1 MGy, poucas alterações estruturais foram observadas. Os índices de amina e de carbonila foram determinados de forma semelhante ao descrito para epoxi. As bandas da amina e da carbonila tomadas foram, respectivamente, em 3435 e 1724  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 34, obtida da Tabela 23, mostra que doses até 1 MGy os índices de amina e de carbonila foram constantes, indicando que a radiação não provocou a oxidação e nem interagir com a amina. O grupo amina presente é proveniente do acelerador do catalisador, porque éster-vinílico não tem nenhum grupo amínico em sua estrutura.

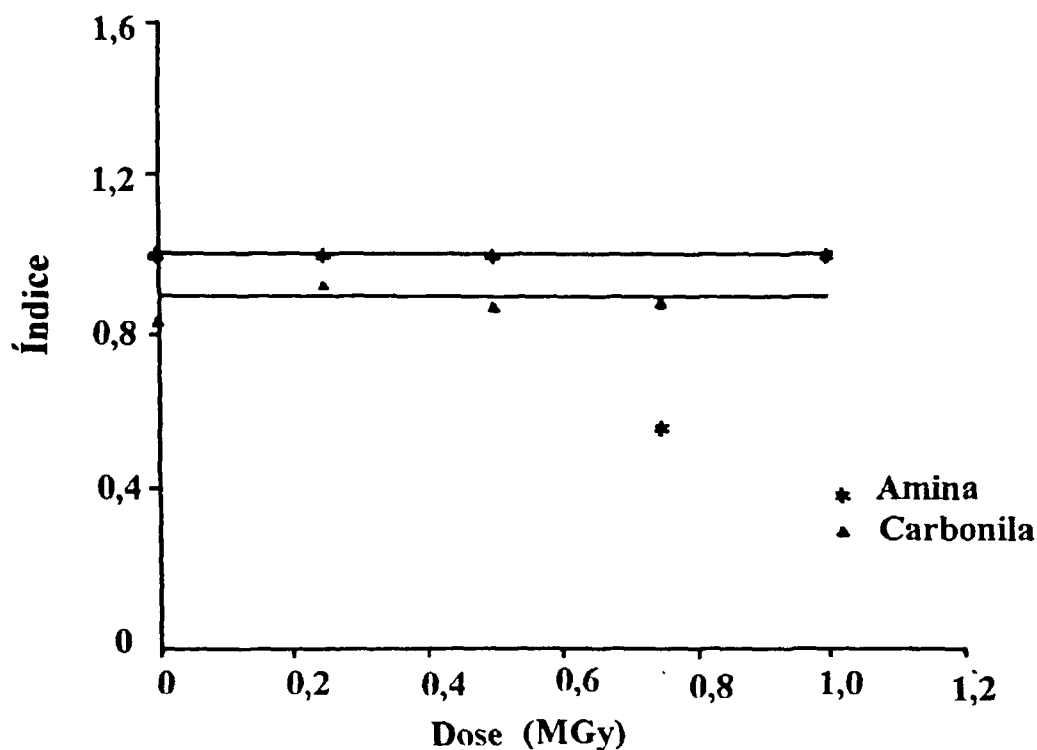


Figura 34: Efeito da dose no índice de amina e de carbonila no éster-vinílico irradiado na ausência de resina.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSÕES

A escolha de um agente imobilizador apropriado para rejeitos radioativos é de fato muito importante para a segurança em relação ao meio ambiente. Propor processo apropriado, obtendo valores das propriedades da matriz imobilizada, a fim de assegurar a sua integridade durante as etapas de estocagem intermediária, transporte e disposição final, é essencial, já que não existem normas que definam o agente imobilizador apropriado nem o processo, e muito menos fixam valores das propriedades que as matrizes devem apresentar. Os polímeros, com suas características inerentes e próprias, podem ser utilizados de forma mais apropriada como agentes imobilizadores de rejeitos radioativos.

Neste trabalho foi simulada a incorporação de rejeitos radioativos, misturando resinas de troca iônica não contaminadas aos polímeros estudados, PEBD, epoxi e éster-vinílico, e irradiando com raios gama, com doses até 5 MGy para PEBD e 1 MGy para os termofixos (epoxi e éster-vinílico).

Características da resina, como a umidade e a acidez, modificaram de tal forma a cura dos polímeros utilizados, que houve a necessidade de adaptação dos ensaios às novas condições de processo de imobilização. Foi necessária a remoção prévia do excesso de umidade antes da imobilização, evitando o aparecimento de bolhas de ar nas matrizes estudadas. A acidez da resina afetou, principalmente, a cinética de reação, reduzindo o tempo de manipulação (pot life) dos polímeros termofixos.

Nos ensaios realizados não foi necessário um pré-tratamento químico adicional, como no caso da imobilização de resinas com cimento, pois os polímeros estudados mostraram boa compatibilidade e boa aderência com as resinas de troca iônica. Os processos de mistura utilizados foram muito eficientes, os quais resultaram em misturas bastante homogêneas.

Aditivos de processamento adicionados pelo fabricante, contendo grupos aminos em sua estrutura molecular, por exemplo HALS, que são capturadores de radicais, foram eficientes pois impediram a oxidação polimérica do PEBD irradiado com 5 MGy, apesar do grau de cristalinidade sofrer uma diminuição à medida que se aumentou a dose de irradiação, afetando as propriedades físicas e mecânicas do PEBD, como mostraram os ensaios realizados. A razão entre a absorbância do grupo metileno e o grupo amina, analisado através dos espectros de absorção na região de infravermelho, mostrou que, até aproximadamente 0,4 MGy, o PEBD sofreu processo de reticulação. Acima desta dose houve cisão das moléculas poliméricas, mostrando a diminuição da ductibilidade. No caso do polímero incorporado com resina de troca iônica houve a diminuição da eficiência de reticulação do PEBD, a qual demonstra a influência da presença de resina no processo de interação da radiação com o polímero.

Os termofixos, epoxi e o éster-vinílico, também não sofreram oxidação até a dose de 1 MGy, como foi mostrado através dos espectros de absorção na região IV. O epoxi, sem resina, mostrou uma pequena predominância da cisão com o aumento da dose de irradiação, ao contrário do éster-vinílico onde predominou a reticulação. Esses comportamentos foram confirmados tanto nos ensaios de tração como através de seus Tg's, obtidos com DSC. Na presença de resina de troca iônica, em ambos polímeros ocorreram a predominância da cisão, à medida que se aumentou a dose de irradiação. A composição da reação de polimerização, adotada neste trabalho para ambos polímeros, é muito importante para poder controlar a temperatura da reação. O fato de ambos termofixos sofrerem a contração durante a cura, também afeta as propriedades físicas da estrutura imobilizada. No éster-vinílico, onde a contração foi maior, surgiu deformações superficiais (estrias), que podem causar eventuais trincas.

O efeito da concentração da resina de troca iônica mostrou, nos três polímeros, ser mais acentuado do que o da radiação, até as doses trabalhadas. Entre os polímeros estudados, o epoxi e o éster-vinílico mostraram maior tenacidade, isto é, requereram maiores esforços para provocar a ruptura, no entanto são extremamente frágeis,

apresentando baixo alongamento. Com altas concentrações de resina, o esforço é equiparável para os três polímeros. A possibilidade de incorporar elevadas concentrações de resina na matriz polimérica é um aspecto prático importante. Os rejeitos radioativos gerados nas instalações nucleares têm aumentado cada vez mais, exigindo um controle maior e de maior complexidade, visando a segurança em relação ao meio ambiente. A tendência atual é reduzir ao máximo possível o volume de rejeitos, porque resulta na economia de custo de estocagem, manutenção, etc. Entretanto conforme os ensaios realizados neste trabalho, o elevado teor de resina afetou negativamente as propriedades avaliadas, sendo que sua concentração em relação à matriz deverá ser analisada diante das necessidades e circunstâncias onde será efetuado o processo de imobilização.

No contexto dos ensaios realizados neste trabalho, considerando que cada polímero apresentou vantagens e desvantagens em relação às propriedades estudadas, algumas discussões devem ser feitas para se poder concluir. Do ponto de vista mecânico e com o objetivo de assegurar a integridade da matriz imobilizada com elevada concentração de resina, o epoxi demonstrou ser o melhor entre os polímeros estudados. Considerando todas as propriedades estudadas e a quantidade de resina incorporada na matriz polimérica (50% em peso para termofixos e 60% para PEBD), os polímeros são melhores agentes imobilizadores que os tradicionalmente utilizados, cimento e betume.

Apesar do epoxi ser mais eficiente dentre os polímeros estudados, diversos fatores, tais como: aumento da temperatura devido ao decaimento de radionuclídeos, calor da reação de polimerização, potencial hidrogeniônico da resina, capacidade de lixiviação, blindagem radiológica, aspectos econômicos, etc., não foram considerados neste trabalho, mas que precisam ser investigados antes da decisão final.

Para uma decisão definitiva quanto a escolha do agente imobilizador, uma análise custo-benefício deve ser feita, baseando-se na filosofia adotada para a disposição de rejeitos radioativos, que irá contribuir para a segurança do meio ambiente. Espera-se portanto, com esse trabalho realizado, ter contribuído para que os polímeros possam ocupar um lugar de destaque quanto à sua importância e à sua segurança no processo de

imobilização de rejeitos radioativos, vindo, em breve espaço de tempo, substituir os atuais materiais para esse fim.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Conditioning of Low and Intermediate Level Radioactive Waste*. Vienna, 1983. (Technical Reports Series, 222).
- [2] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Underground Disposal of Radioactive Wastes: Basic Guidance*. Vienna, 1981. (IAEA-SS-54).
- [3] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Options for the Treatment and Solidification of Organic Radioactive Wastes*. Vienna, 1989. ( Technical Reports Series, 294)
- [4] MARBLE HILL NUCLEAR GENERATING STATION UNITS 1 AND 2. *Waste Management*. Final Safety Analysis Report Radioactive , vol.10.
- [5] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Immobilization of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes with Polymers*. Vienna, 1988. (Technical Reports Series, 289).
- [6] GODBEE, H. W.; KIBBEY A. H.; FORSBERG, C. W.; CARTER, W. L.; NOT, K. J. Nuclear Fuel: An Introductory Overview. In: MOGHISSI, A.; GODBEE, H.; HOBART, S. *Radioactive Waste Technology*. New York, N.Y., American Society of Mechanical Engineers, 1986, p.42.
- [7] COLOMBO, P. & NEILSON Jr., R. M. *Properties of Radioactive Wastes and Waste Containers*. Upton, N. Y, Brookhaven National Laboratory, 1979. (BNL-NUREG/CR-50957).
- [8] NEILSON Jr., R. M.; COLOMBO, P.; FUHRMANN, M.; ARNOLD, G.; FRANZ, E. M.; DOTY, R.; KALB, P.; KEMENY, P.; REILLY, S. *Solidification of Ion-Exchange Resin Wastes*. Upton, N.Y., Brookhaven National Laboratory, 1982. ( BNL-51615).
- [9] COLOMBO, P. & R. M. NEILSON, Jr, *Properties of Radioactive Wastes and Waste Containers*. Upton, N. Y., Brookhaven National Laboratory, 1979. (BNL-

- NUREG-50957), apud NEILSON Jr., R. M.; COLOMBO, P.; FUHRMANN, M.; ARNOLD, G.; FRANZ, E. M.; DOTY, R.; KALB, P.; KEMENY, P.; REILLY, S. *Solidification of Ion-Exchange Resin Wastes*. Upton, N. Y., Brookhaven National Laboratory, 1982. (BNL-51615).
- [10] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Operation and Control of Ion-Exchange Processes for Treatment of Radioactive Wastes*. Vienna, 1967 (Technical Reports Series, 78),
- [11] *Graver Water Conditioning*. Technical Bulletin nº101, apud NEILSON Jr., R. M.; COLOMBO, P.; FUHRMANN, M.; ARNOLD, G.; FRANZ, E. M.; DOTY, R.; KALB, P.; KEMENY, P.; REILLY, S. *Solidification of Ion-Exchange Resin Wastes*. Upton, N.Y., Brookhaven National Laboratory, 1982. (BNL-51615).
- [12] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Treatment of Spent Ion-Exchange Resins for Storage and Disposal*. Vienna, 1985. (Technical Reports Series, 254).
- [13] ROHM & HAAS. *Resinas de Troca Iônica para Tratamento de Água Industrial*, 1989. ( Publicação interna).
- [14] FAN, X.; LUO, S.; LIN, M.; JIANG, Y.; LI, H.; LI, X.; TAN, G.; ZHANG, Y.; WANG, L. *Immobilization of Spent Resins with Polymers*. Evaluation of Low and Intermediate Level Radioactive Solidified Waste Forms and Packages. Vienna, 1990. (IAEA-TECDOC 568.)
- [15] KIM, K. H.; KIM, H. Y.; Park, H. H. *Solidification of Spent Ion-Exchange Resins in Polymers*. In: Low and Intermediate Level Radioactive Waste Management,ceeding Conference on the 1991 Joint International Waste Management, held in Seoul, Korea, october 21-23 1991, v.1.
- [16] HAYASE, Y.; MORIYAMA,N.; HAYSHI, M.; KURITA, M. *Solidification of Radioactive Wastes using Thermoplastic Resin*. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Conditioning of Radioactive Wastes for Storage and Disposal. Symp. on..., held in Utrecht, 1982, Vienna, 1983. p.133.

- [17] FITZGERALD, C. L.; GODBEE, H. W.; BLANCO, R. E. *The Feasibility of Incorporating Radioactive Wastes in Asphalt or Polyethylene*, Nucl. Appl. Technol. 9: 821, 1970.
- [18] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Treatment of Low and Intermediate Level Solid Radioactive Wastes*. Vienna, 1983. ( Technical Reports Series, 223)
- [19] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Guide to the Safe Handling of Radioactive Wastes at Nuclear Power Plants*. Vienna, 1980 (Technical Reports Series, 198).
- [20] COLOMBO, P. & NEILSON Jr., R. M. *Properties of Radioactive Wastes and Waste Containers*. Progress Report N°12. Upton, N. Y, Brookhaven National Laboratory, 1979. (BNL-NUREG/CR-51101).
- [21] RZYSKI, M.B.; MARUMO, T. J.; SUAREZ, A. A. *Imobilização de Rejeitos Radioativos de Reatores de Potência em Cimento*. In: American Nuclear Society. Nuclear Energy and the Environment: LAS/ANS Symposium of... held in Rio de Janeiro, 28 June - 01 July, 1993, p. PIV1-9
- [22] BURNS, R. H. *Solidification of Low and Intermediate Level Wastes*. At. Energy Rev., 9: 581, 1971.
- [23] MORIYAMA. N.; DORIJO, S.; EMURA, S. Incorporation of Radioactive Spent Ion-Exchange Resins in Plastics. *J. Nucl. Sci Technol.* 12(6), 1975, p.362-9.
- [24] Alternatives for Managing Wastes from Reactors Post-fission Operations in the LWR Fuel Cycle, Vol.2, ERDA-76-43, 1979.
- [25] AITTOLA, J. P., *Gamma Radiation Stability of Different Finnish Bitumen Types*, (poster presented at the 6th Conf. of Nordic Society for Radiation Res. and Technology, Hirtshals, Denmark, 1978. )
- [26] SACHSE, J. D. & EISENSTATT, L. R., Design of a Low-Level Waste Resin Vitrification Facility In: American Ceramic Society, *International Conference on Advances in Fusion and Proceeding of Glass*, 1993. p.561-6.

- [27] HALLER, P.; ROMESTAIN, P.; AUDE, G.; BRUANT, J. P. *Experience Déexploitation Industrielle Du Poste Dénrobage des Dechats Radioactifs Dans les Resines Thermodurcissables a la Centrale Nucleaire des Ardennes.* In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Conditioning of Radioactive Wastes for Storage and Disposal. Symp. on..., held in Utrecht, 1982, Vienna, 1983. p.101.
- [28] IKLADIOUS, N. E.;TAWFIK, N. E. *Studies on the Incoorporation of Simulate Radiooactive Wastes into Polymer Matrix.* Radioact. Waste Manage. Nucl. Fuel Cycle, 17(2):119-37, 1993.
- [29] CANAVEL, V. *Efeito do Antioxidante e do Radiosensibilizador na estabilidade do Látex de Borracha Natural Vulcanizada com Raios Gama,* São Paulo, 1993. (Dissertação de mestrado , Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [30] SPINKS, J. W. T. & WOODS, R. J. *An introduction to Radiation Chemistry.* John Wiley & Sons, New York, N.Y., 1964.
- [31] CLOUGH R., Radiation-resistant Polímeros. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2 ed., New York, N. Y. Wiley-Interscience, vol. 6, 1985. p 667.
- [32] CHAPIRO, A. *Chemical Nature of the Reactive Species Produced in Polymers by Ionizing Radiations,* Irradiation of Polymers, Adv. Chem. Ser., 66:22, 1967.
- [33] CHARLESBY, A. *Radiation Mechanisms in Polymers.* Irradiation of Polymers, In: Adv. Chem. Ser., 66:1, 1967.
- [34] CLOUGH, R. Radiation-Resistant Polymers. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2 ed., New York, N.Y., 1985, vol.13, p.672.
- [35] CLOUGH, R. Radiation-Resistant Polymers. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2 ed., New York, N.Y.. 1985, vol.13, p. 668.
- [36] CAMPBELL, F. J. Radiation Damage in Organic Materials. *Radiat. Phys. Chemi.* 18(1-2):109-23, 1981.

- [37] BOPP, C. D. & SISSMAN, O. Radiation Stability of Plastics and Elastomers, Oak Ridge National Laboratory, 1953, apud CAMPBELL, F. J. Radiation Damage in Organic Materials. *Radiat. Phys. Chem.* 18(1-2):109-23, 1981.
- [38] CIBA-GEIGY. *Epoxi resins and curing agents*. (Publicação interna)
- [39] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Management of Spent Ion-Exchange Resins from Nuclear Power Plants*. Vienna, 1981. (IAEA-TECDOC-238)
- [40] LIU, C. H. Estágio no *Laboratório de Polímeros*. Relatório técnico interno, COPESP, São Paulo. (RP110611S003474-02, set./92.)
- [41] LAUNIKITIS, M. B. Vinyl Ester Resins. In: LUBIN, G. ed. *Handbook of Composites*. New York, N.Y., Van Nostrand Reinhold, 1982. p 38.
- [42] ALBA QUÍMICA, *Crystic-Tecnologia em Resinas Poliéster*. 1988.
- [43] POLITENO S.A., Boletim técnico.
- [44] CIBA-GEIGY S. A., Boletim técnico.
- [45] RHOM&HAAS S.A., Boletim técnico.
- [46] MCGINNISS, V. D. Cross-linking with Radiation. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2 ed., New York, N.Y., 1985, vol. 4, p. 422.
- [47] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard method for Tensile Properties of Plastics (Metrics). Jul. 27, 1984 (ASTM D638M). In: 1986 Annual Book of ASTM Standards, Section 8:Plastics. v. 8.01, p.225-36.
- [48] PENN, L. S.& CHIAO, T.T. Epoxi Resins. In: LUBIN, G. ed. *Handbook of Composites*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1982. p. 57.
- [49] MILES, D.C. & BRISTON, J. H., *Polymer Technology*. New York, N. Y., Chemico Publishin Co., 1979, apud MOGHISSI, A.; GODBEE, H.; HOBART, S. *Radioactive Waste Technology*. American Society of Mechanical Engineers, New York, 1986.
- [50] BARTLETT, D. W.; BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Mechanical Properties of Blends Containing HDPE. *J. Appl. Polym. Sci.*, 27: 2351-60, 1982.

- [51] ARAÚJO, E. S. *Degradação e Estabilidade Radiolítica do Policarbonato*. São Paulo, 1993. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [52] HAMA, Y. & SHINOHARA, X. J. Polym.Sci., A-1, 8:651-63, 1970, apud ARAÚJO, E. S. *Degradação e Estabilidade Radiolítica do Policarbonato*. São Paulo, 1993. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [53] RIZZO, G.; SPADARO, G.; ACIERNO, D. Physico-chemical Properties of  $\gamma$ -Irradiated LDPE-iPP Blends. *Radiat. Phys. Chem.*, 21(4): 349-53, 1983.
- [54] JENKINS H. & KELLER A. Radiation-Induced Changes in Physical Properties of Bulk Polyethylene.I. Effect of Crystallization Conditions, *J. Macrom. Sci.-Phys.*, B11(3), 301-23, 1975.
- [55] LIU, C. H. *Estágio no Laboratório de Polímeros*. Relatório técnico interno, COPESP, São Paulo.(RP110611S003474-01, jun./92)
- [56] ROSA, D.S., GALEMBECK, F., *Modificação de Polietileno de Baixa Densidade(PEBD), Polipropileno isostático(iPP) e suas Misturas, por Radiação Gama*. In: Associação Brasileira de Polímeros. Polímeros: Anais do I Congresso Brasileiro de ... realizado em São Paulo, 05-07 nov., 1991, vol.1, p. 364-9.
- [57] MANO, E. B. *Polímeros como Materiais de Engenharia*, São Paulo Edgard Blucher, 1991.
- [58] RUNT, J. P. *Crystallinity Determination*. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2 ed., New York, N.Y., 1985, vol. 4, p. 487.
- [59] YUCHEN, Q. I. Chin. J. Polymer Sci, 6(1): 20-9, 1988, , nº 1, pp. 20-29, apud Rosa, D.S., Galembeck, F., *Modificação de Polietileno de Baixa Densidade(PEBD), polipropileno isotático(iPP) e suas Misturas, por Radiação Gama*. In: Associação Brasileira de Polímeros. Polímeros: Anais do I Congresso Brasileiro de ... realizado em São Paulo, 05-07 nov., 1991, vol.1, p. 364-69.
- [60] GOWARIKER, V. R., VISWANATHAN, N. V., SREEDHAR, J. *Polymer Science*, John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., 1986.

- [61] PIZZI, A. & PAAUW, M. Some Filler Effects on Cross-Linking of Unsaturated Polyesters. *J. Appl. Polym. Sci.* 50:1287-93, 1993.
- [62] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Espectrometria no Infravermelho. In: SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 3 ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1979.
- [63] LYONS, B. J. The Role of Intramolecular Crisslinking in the Radiolysis of Bulk Crystallized High Density Polyethylene. *Radiat. Phys. Chem.*, 28(2):149-55, 1986.