



Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

**EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE SOBRE PLASTISSOL DE
DOP/PVC UTILIZADA COMO SIMULADOR DE TECIDO EM
RADIOTERAPIA**

ANA PAULA TESTA PEZZIN

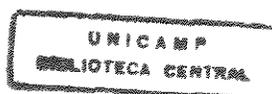
Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Dra Lúcia Helena Innocentini Mei

Co-Orientadora: Dra Selma Matheus Loureiro Guedes

Campinas

1997



01.15

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
V.	Ex.
TOMBO BC	32549
PROC.	395198
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	24,1100
DATA	16/03/98
N.º CPD	

CM-00105029-8

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P468e Pezzin, Ana Paula Testa
Efeito da radiação ionizante sobre plastissol de DOP/PVC utilizada como simulador de tecido em radioterapia / Ana Paula Testa Pezzin.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientadoras: Lúcia Helena Innocentini Mei , Selma Matheus Loureiro Guedes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

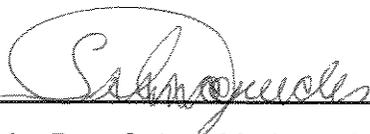
I. Radioterapia. 2. Radiação ionizante. 3. Câncer - Radioterapia. 4. Tumores. 5. Polimeros na medicina.
I. Mei, Lúcia Helena Innocentini. II. Guedes, Selma Matheus Loureiro. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Ana Paula Testa Pezzin e aprovada pela comissão julgadora em 27 de fevereiro de 1997.

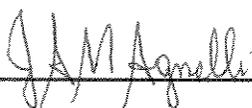


Prof. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada, em 27 de fevereiro de 1997,
pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:



Profa. Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes



Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli



Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida

Eros e Psique

Conta a lenda que dormia

Uma Princesa encantada

A quem só despertaria

Um infante, que viria

Do além do muro da estrada.

Ele tinha que, tentado,

Vencer o mal e o bem,

Antes que, já libertado,

Deixasse o caminho errado

Por o que à Princesa vem.

A princesa Adormecida,

Se espera, dormindo espera,

Sonha em morte a sua vida,

E orna-lhe a fronte esquecida,

Verde, uma grinalda de hora.

Longe o Infante, esforçado,

Sem saber que intuito tem,

Rompe o caminho fadado,

Ele dela é ignorado,

Ela para ele é ninguém.

Mas cada um cumpre o Destino

Ela dormindo encantada,

Ele buscando-a sem tino

Pelo processo divino

Que faz existir a estrada.

E, se bem que seja obscuro

Tudo pela estrada fora,

E falso, ele vem seguro,

E vencendo estrada e muro,

Chega onde em sono ela mora,

E, indo tanto do que houvera,

À cabeça, em maresia,

Erque a mão, e encontra hera,

E vê que ele mesmo era

A Princesa que dormia.



Fernando Pessoa

Dedico esta Dissertação

*Aos meus pais, Elza e Arnaldo e aos
meus irmãos, Paulo, Silvia e Fernando,
que me amaram e me incentivaram
todos esses anos.*

*Ao Linzinho com carinho,
meu maior amor e meu
melhor amigo, pela coleção de
momentos inesquecíveis.*

AGRADECIMENTOS

- À Profa Dra Lúcia, pela orientação, incentivo e apoio nos momentos mais difíceis,
- À Profa Dra Selma, pela co-orientação, pelas análises de RPE, pela imensa dedicação, valiosas discussões e principalmente pela sua amizade,
- À amiga Karin, pelas sugestões e ajuda no início deste trabalho,
- Ao Prof. Dr. Sérgio Ravagnani, pela imensa colaboração no desenvolvimento deste trabalho,
- À TRIKEM S.A., pela concessão da resina de PVC,
- À Scandiflex S.A., especialmente ao Dr. Massatochi, pela concessão do DOP e do DLP,
- À IBRAS, especialmente à Rosângela Bacci, pela irradiação das amostras com raios gama,
- Ao IPEN, especialmente à Elizabeth Somessari, pelas irradiações das amostras com elétrons,
- À Telebrás, especialmente ao Fábio, pelo espectro de FT-IR por reflexão interna múltipla,
- Ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo (Instituto de Física de São Carlos), especialmente ao Dr. Otaciro Rangel Nascimento, pela obtenção dos espectros de RPE,
- Ao Instituto de Química da UNICAMP, por todas as análises, especialmente à Lúcia, pelos índices de amarelecimento e espectros de reflectância difusa, à Profa Dra. Anita Marsaioli e à Sônia, pelos espectros de RMN, à Marcia, pelos espectros de FT-IR, ao Prof. Dr. Ulf e ao Axé, pela espectrometria de massas, ao Prof. Dr. Pedro Faria e ao Chá, pelo espectro de FT-IR do THF,
- Ao pessoal do IPEN, especialmente à Consuelo, Sumie, Ana Paula e Patrícia, que acompanharam a fase final do trabalho,
- À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pela oportunidade de realizar este trabalho,
- À CAPES, pelo apoio financeiro,
- À Profa. Dra. Inês e ao Prof. Dr. Bertran, pelos conselhos e pelo incentivo,
- Aos funcionários da FEQ, Disney, Patrícia, Teresa, Lú e Rosinha pela preciosa colaboração,
- À Regina, pelas inúmeras caronas e pela compreensão,
- À minha segunda família, Renato, Catarina, Sílvia e Renatinho, que me receberam com tanto carinho,
- Às queridas amigas magentas Andréa, Anninha, Carlinha, Claudinha, Cris, Maluca, Nádja, Rá, Rita, Robertinha, Rosana e Teresa, pelos bons momentos, pela amizade, enfim...
- Aos amigos do laboratório Ana Paula, Andréa, Carlinha, Betina, Diego, Karin, Maria Alice, Ruth e Sandro, pela excelente convivência,
- Aos amigos Axé, Et, Guerreiro, Toy, Pato, Atropelo, Kveira, Marcelinho, Ralpo, Lili e Giácoma.

SUMÁRIO

Página

RESUMO	<i>viii</i>
ABSTRACT	<i>ix</i>
LISTA DE ABREVIACÕES	<i>x</i>
1. INTRODUÇÃO	<i>1</i>
2. PLASTISSOL DE PVC/DOP	<i>4</i>
2.1. DOP.....	<i>4</i>
2.2. PVC.....	<i>7</i>
2.3. PLASTISSOL DE PVC/DOP.....	<i>14</i>
3. QUÍMICA DAS RADIAÇÕES	<i>18</i>
3.1. NOÇÕES GERAIS.....	<i>18</i>
3.2. FONTES DE RADIAÇÃO IONIZANTE.....	<i>20</i>
3.3. INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE COM A MATÉRIA.....	<i>27</i>
3.4. RADIÓLISE.....	<i>30</i>
4. MÉTODOS	<i>36</i>
4.1. COLORIMETRIA.....	<i>36</i>
4.2. ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	<i>41</i>
4.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	<i>42</i>
4.4. ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	<i>44</i>

4.5. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	45
4.6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹³ C.....	49
<hr/>	
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	51
5.1. MATERIAIS.....	51
5.2. MÉTODOS.....	52
5.2.1. Formulação e processamento do bolus.....	52
5.2.2. Irradiação.....	53
5.2.3. Índice de Amarelecimento.....	54
5.2.4. Espectroscopia uv-visível.....	54
5.2.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	55
5.2.6. Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C.....	55
5.2.7. Espectrometria de Massas.....	56
5.2.8. Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	56
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
6.1. FORMAÇÃO DE GRUPOS CROMÓFOROS.....	57
6.2. MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS.....	72
6.2.1. FT-IR.....	72
6.2.2. ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	84
6.2.3. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹³ C.....	90
6.3. FORMAÇÃO DE RADICAIS.....	97
7. CONCLUSÕES.....	112
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114

EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE SOBRE PLASTISSOL DE PVC/DOP UTILIZADO COMO SIMULADOR DE TECIDO EM RADIOTERAPIA

Ana Paula Testa Pezzin

RESUMO

Recentemente foi desenvolvido na FEQ/UNICAMP um simulador de tecidos ("bolus") à base de PVC/DOP com a finalidade de superficializar a dose máxima nos tratamentos de câncer de pele e de mama. Desta forma, os tecidos sadios próximos ao tumor são protegidos. Este bolus é constituído de 23% de poli(cloreto de vinila) (PVC), 76% de ftalato de dioctila (DOP), além de 1% de outros aditivos. Pesquisas realizadas junto ao Centro de Atenção Integral à Saúde da Mulher (CAISM) do Hospital de Clínicas da UNICAMP, têm mostrado que esse material se comporta como tecido equivalente da pele. Neste trabalho, as amostras deste material foram irradiadas com raios gama e com feixe de elétrons, com doses de 0 a 75kGy e, posteriormente, foi estudado o efeito da radiação ionizante na estrutura molecular e nas propriedades óticas. O amarelecimento foi quantificado por índice de amarelecimento e espectroscopia uv-visível. As alterações estruturais foram caracterizadas por FT-IR, espectroscopia de massas e RMN de ^{13}C . A formação de radicais livres foi investigada por RPE. Os resultados obtidos mostraram que a radiação ionizante provoca a formação de grupos cromóforos, tornando visível o amarelecimento a partir de 50kGy (feixes de elétrons) ou de 75kGy (raios gama); promove a eliminação da carbonila, através da cisão radiolítica do DOP, que é mais acentuada quando a radiação é feixe de elétrons; induz uma formação de polienos conjugados provenientes da desidrocloração do PVC e, promove a formação de radicais como consequência da cisão homolítica de ligações químicas, tanto do DOP como do PVC. Os feixes de elétrons promovem maiores alterações no bolus do que raios gama porque a taxa de dose é cerca de 220.000 vezes maior. A dose utilizada em radioterapia por sessão é cerca de $2,5 \times 10^{-5}$ kGy e cada paciente sofre no máximo 40 sessões. Portanto, este material poderá ser exposto a uma dose máxima de 0,001kGy. Os estudos mostraram que o bolus não sofre alterações radiolíticas nesta faixa de dose, mesmo quando irradiado com feixes de elétrons.

IONIZING RADIATION EFFECT ON PVC/DOP PLASTISOL USING AS EQUIVALENT-TISSUE IN RADIATION THERAPY

Ana Paula Testa Pezzin

ABSTRACT

Recently a tissue simulator called "bolus" was developed at FEQ/UNICAMP, which is made of dioctyl phthalate and poly (vinyl chloride) (PVC/DOP). This bolus has the function of displacing the maximum dose to the skin surface in radiation therapy of skin and breast cancer. In this way the healthy tissues around the tumor are protected. The bolus composition is 23% (w/w) PVC and 76% (w/w) DOP with 1% (w/w) additives. Research at the Center for Women's Health (CAISM) of the Clinical Hospital of UNICAMP has shown that this material can be used as the tissue-equivalent of skin. In the present work, samples of this material were irradiated using both an electron beam and gamma rays at doses in the range of 0 to 75kGy. After irradiation the ionizing radiation effect on the molecular structure and the optical properties were studied. Changes in color were quantified by the yellowness index and diffusion reflectance spectroscopy. Structural changes were studied by Fourier transform infrared, mass spectroscopy and ^{13}C nuclear magnetic resonance. The radicals formed were investigated by electron paramagnetic resonance. The results obtained show that the ionizing radiation promotes the formation of chromophoric groups, easily perceptible at 50kGy (electron beam) or at 75kGy (gamma rays); promotes the elimination of carbonyl groups from DOP radiolytic scission, which is more severe when the radiation is the electron beam; induces the formation of a small amount of conjugated polyenes as a result of PVC dehydrochlorination as well as radical formation as a consequence of the homolytic scission of the chemical bonds of both DOP and PVC. The electron beam produces more changes in the bolus because its dose rate is about 220 000 times higher. The dose used in radiotherapy, per session is about 2.5×10^{-5} kGy and each patient needs at most 40 sessions. Therefore this material can be exposed at maximum dose of 0.001kGy. The results show that the bolus does not present radiolytic changes in this dose range, even when irradiated with electron beam.

LISTA DE ABREVIações

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

CIE - Comissão Internacional de Iluminação

CG-EM - Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas

DEHP - Ftalato de 2-dietil-hexila

DOP - Ftalato dioctila

FDA - Food and Drug Administration

FTIR - Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

FTIR-MIR - Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflectância Interna Múltipla

IAEA - International Atomic Energy Agency

IARC - International Agency for Research on Cancer

ICRU - International Commission on Radiation Units

PVC - Poli (cloreto de vinila)

RAD - Dose Absorvida da Radiação

RMN ¹³C - Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13.

RPE - Ressonância Paramagnética Eletrônica

Tg - Temperatura de Transição Vítrea

THF - Tetrahidrofurano

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Uma das principais aplicações médicas do efeito da radiação sobre os tecidos é o tratamento de tumores malignos. A destruição completa destes tumores requer a aplicação de doses elevadas de radiação para as células saudáveis do corpo humano, podendo comprometer esses tecidos vizinhos ao tumor. Para muitos casos a dose necessária para dar uma chance razoável de cura (controle do tumor local) é muito próxima da dose que irá causar complicações sérias nos tecidos saudáveis, como mostra a Figura 1, cujo gráfico não se refere a um tumor em particular.

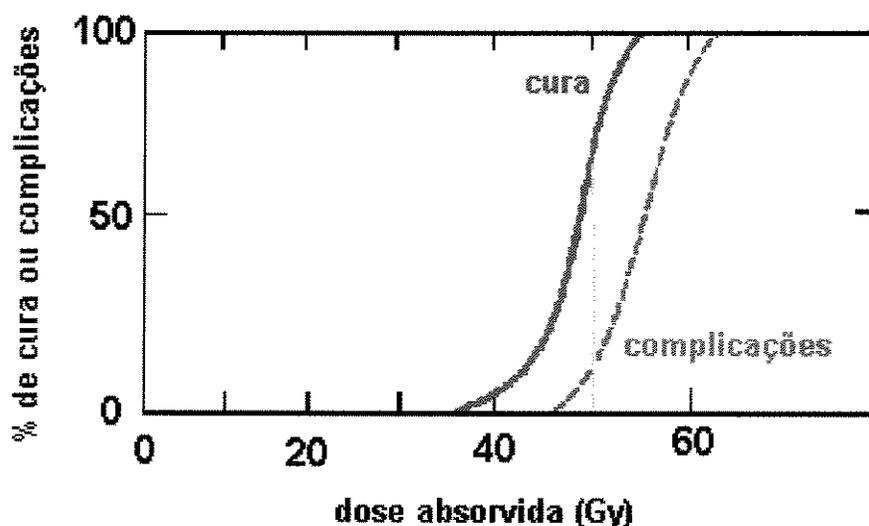


Figura 1. Dependência da % de cura local de um tumor ou das complicações causadas pela radiação em função da dose de radiação absorvida [CAMERON & SKOFRONICK, 1978].

As principais radiações ionizantes utilizadas em radioterapia são feixes de elétrons de alta energia (6-30MeV), provenientes de máquinas aceleradoras de elétrons e raios gama de alto poder de penetração, com energia em torno de 1,25MeV, provenientes de fontes de cobalto-60 (^{60}Co), que são fontes de radioisótopos artificiais. Uma das principais características da radiação ionizante utilizada em radioterapia é o aumento da dose de radiação com a penetração na pele, alcançando um valor máximo da dose entre de 0,5 a 3,0cm de profundidade no tecido [AAPM, 1983] [IAEA, 1987].

Considerando esses aspectos da radioterapia foi desenvolvido recentemente no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (SALMAN, 1995), uma pasta à base de ftalato de dioctila/poli(cloreto de vinila) (DOP/PVC), para se comportar como um simulador de tecido, com a finalidade de deslocar a dose máxima da radiação, do interior do corpo humano para a superfície da pele e preservar os tecidos sadios localizados próximo ao tumor superficial. Esse tipo de material é conhecido também como “**bolus**”. Placas do bolus de DOP/PVC, que tem o mesmo comportamento de absorção da energia que a pele, são colocada sobre ela conforme a espessura necessária, e esta região do paciente é irradiada.

Estudos realizados junto ao Centro de Atenção Integral à Saúde da Mulher (CAISM) do Hospital de Clínicas da UNICAMP têm mostrado que esse bolus é eficiente para esta aplicação, porque, além de ser tecido equivalente, o bolus deve ser transparente para mostrar a localização do feixe, flexível para moldar-se ao contorno do paciente, resistente a altas doses de radiação, durável, fácil de limpar, não inflamável, disponível em várias espessuras e de baixo custo [SALMAN e col., 1996].

Entretanto, sabe-se que polímeros irradiados sofrem cisão da cadeia principal e/ou reticulação, com conseqüente alterações das propriedades óticas, mecânicas e químicas. Se o polímero for irradiado na presença de ar, ocorre a oxidação com conseqüente cisão da cadeia principal.

Como um dos componentes do bolus é o PVC, que é um polímero que sofre cisão da cadeia principal na radiólise, além de ocorrer a formação de polienos que são grupos cromóforos, e o outro componente é o DOP, que é um composto orgânico com o anel aromático presente na sua estrutura química, que confere maior resistência radiolítica, houve a necessidade de se estudar o efeito da radiação nesse material. Por isso o objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento radiolítico do bolus de DOP/PVC, visando quantificar com uma margem de segurança, o número de vezes que o material poderá ser reutilizado, sem que ocorra qualquer degradação.

Para este estudo, amostras do bolus foram irradiadas com raios gama e com feixes de elétrons em várias doses, e estudadas as propriedades óticas, as mudanças estruturais e a formação de radicais.

No Capítulo seguinte serão abordadas algumas características do PVC e do DOP, como também as teorias envolvidas no processo de plastificação. Posteriormente, serão apresentadas algumas noções gerais sobre a química das radiações e sobre as técnicas utilizadas neste trabalho para investigar as mudanças de propriedades. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos, como o amarelecimento, a formação de grupos cromóforos, as alterações dos grupos funcionais, as cisões radiolíticas, a formação de radicais e as modificações moleculares. Baseados nesses conhecimentos algumas conclusões serão apresentadas.

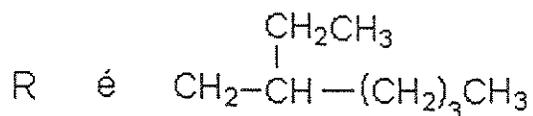
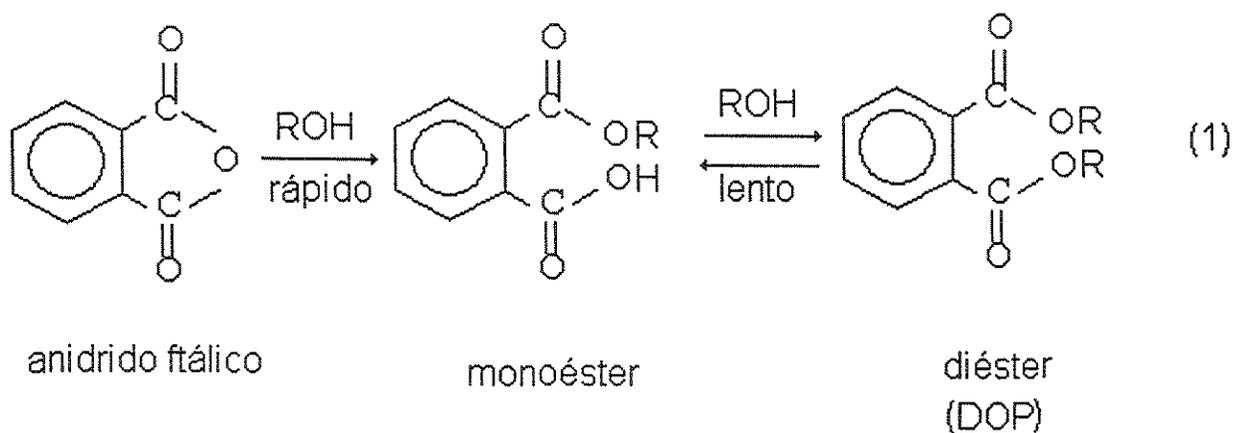
CAPÍTULO 2

PLASTISSOL DE PVC/DOP

Neste Capítulo serão dadas noções gerais sobre os componentes principais do simulador de tecido em estudo, o PVC e o DOP, bem como sobre o próprio plastissol de PVC/DOP. Serão abordados os processos de obtenção, as características e as aplicações.

2.1. DOP

O ftalato de dioctila (dioctil phtatalate - DOP) conhecido comercialmente como dioctil ftalato, é um diéster ftálico derivado do anidrido ftálico e do 2-etil hexanol, conforme a reação 1 [ELVERS, 1992] e seu nome científico é ftalato de 2-dietil-hexila (2-dietilhexil phtatalate - DEHP).



No primeiro passo rápido da reação forma-se o monoéster. O segundo passo é a conversão do monoéster em um diéster com a consequente formação de água. Esta é uma reação reversível e lenta, onde a água formada é removida por destilação.

O DOP é um líquido incolor, viscoso, com um leve odor, insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos como o tetrahidrofurano (THF). Segundo [SALMAN, 1995], o DOP possui uma perda de massa de 1,06% a um tempo de 24 horas a uma temperatura de 60°C. É esperado ter alta resistência radiolítica pela presença do anel aromático em sua estrutura molecular. Isto significa que os efeitos diretos da absorção de energia podem ser insignificantes. Mas os efeitos indiretos são esperados serem significantes, porque o estado líquido favorece as reações químicas com as espécies radiolíticas.

Em 1929, Kyrides patenteou o uso do DOP como plastificante para PVC, substituindo a cânfora, que foi muito utilizada como plastificante para nitrato de celulose e acetato de celulose no início do século [ELVERS, 1992].

Dentre os diversos componentes utilizados na formulação de compostos de PVC, os plastificantes são, pelo menos em volume de aplicação, os mais importantes, e dentre eles, os ftálicos ocupam lugar de destaque. Todos os materiais semi-rígidos e flexíveis utilizam, em quantidades variáveis, algum tipo desse aditivo, aumentando a flexibilidade, processabilidade e a resistência ao impacto da resina pura [GONÇALVES, 1990].

Das 95.000t de plastificantes ftálicos consumidas no Brasil em 1989, segundo dados da Scandiflex, cerca de 92% foram para o PVC, e o DOP respondeu por 40.000t da demanda, nesse período. O DOP é utilizado em todo o mundo, em 80% das aplicações de todos os plastificantes. No Brasil, o índice gira em torno de 60%. Tal desempenho foi alcançado graças à sua excelente compatibilidade, disponibilidade e relativo baixo custo [GONÇALVES, 1990].

A Comissão de Segurança de Produtos de Consumo, que é ligada ao FDA (Food and Drug Administration), tem pedido mais estudos sobre o DOP, principalmente com relação à sua suscetibilidade de efeitos tóxicos em crianças, uma vez que ele é utilizado em chupetas entre outros produtos para bebês. Este interesse tem eventualmente causado uma redução no uso deste plastificante, devido à má publicidade em torno do DOP. No Brasil desejava-se liberar uma norma proibindo o uso de plastificantes contendo o radical octil em brinquedos. De acordo com o presidente da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), foram feitas pesquisas de caráter biológico em camundongos com os plastificantes contendo o radical octil. Esses animais apresentaram uma alteração genética, visível nos filhotes, denominada sindactília, onde ocorre uma diminuição do número de dedos nas patas. Essa anomalia foi observada após a ingestão de altas doses do plastificante, mas a American Society for Testing and Materials (ASTM) não mencionou nenhuma proibição do uso do DOP na norma F963-86, que trata da segurança de brinquedos [GONÇALVES, 1990].

Outros órgãos de responsabilidade como o International Agency for Research on Cancer (IARC) e um grupo de especialistas da Comissão da Comunidade Européia, concluíram que não existem dados suficientes que demonstrem a evolução da carcinogenicidade provocada pelo DOP em seres humanos, tanto que o DOP de grau alimentício é utilizado e aprovado no mundo inteiro nos segmentos de maior responsabilidade, tais como bolsas de sangue, embalagens alimentícias, etc. Porém o interesse em estudar o seu potencial carcinogênico continua [THE VINYL INSTITUTE, 1994].

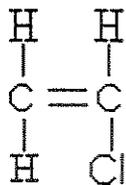
Conforme observado, o DOP só apresenta riscos quando ingerido em altas doses. Para aplicação em radioterapia o material é colocado sobre a pele do paciente por um curto espaço de tempo.

2.2. PVC

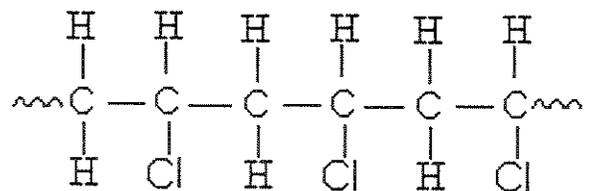
De todos os termoplásticos sintéticos, o PVC está entre os polímeros mais antigos. Em 1835 o monômero cloreto de vinila foi produzido por Regnault na França. Mas foi somente em 1872 que Baumann obteve a sua polimerização, expondo por vários meses à luz solar, tubos selados contendo o monômero. O polímero obtido consistia de um pó branco [SILVERIO, 1984].

A primeira patente referente à produção de PVC por um outro processo, a partir do cloreto de hidrogênio e do acetileno, datada de 1912, pertence ao alemão Fritz Klatte. Mas foi somente em 1931, que se iniciou na Alemanha a sua produção comercial [SILVERIO, 1984].

O PVC é um polímero de elevada massa molar média, obtido a partir do cloreto de vinila, cujas fórmulas estruturais são as seguintes:



Cloreto de vinila



Poli(cloreto de vinila) - PVC

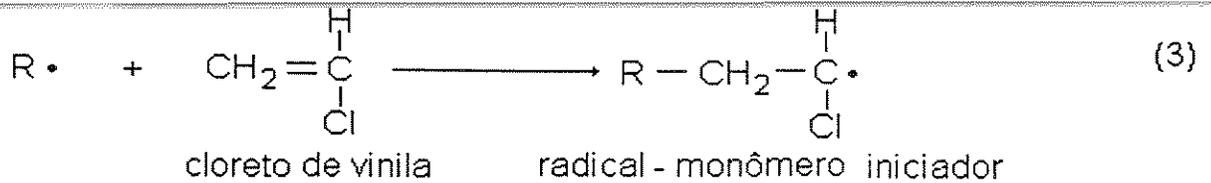
A sua obtenção consiste de duas etapas: a síntese do monômero cloreto de vinila e a sua polimerização. O PVC pode ser sintetizado por três processos industriais: 1) hidrocloração do acetileno, 2) síntese mista a partir de etileno e acetileno e, 3) cloração e oxicloração do etileno pelo ácido clorídrico na presença de oxigênio, de modo que este último processo é o mais utilizado comercialmente [SILVERIO, 1984].

A polimerização do cloreto de vinila, mostrada na Figura 2, segue um mecanismo de reação em cadeia via radicais livres [BILLMEYER JR, 1984], que são gerados na **etapa de iniciação** (reações 2 e 3) pela decomposição térmica e/ou fotoquímica de peróxidos, hidroperóxidos orgânicos e compostos azo ou diazo. Estes radicais livres reagem com cloreto de vinila, adicionando-se à dupla ligação do monômero formando o radical-monômero iniciador da reação.

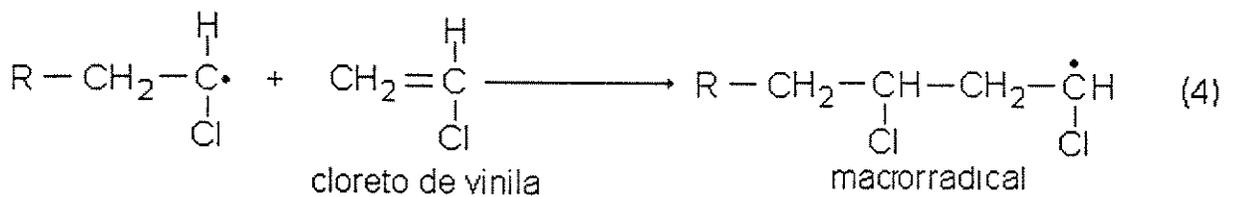
A etapa seguinte é a **etapa de propagação** (reação 4), responsável pelo crescimento da cadeia, que ocorre através de sucessivas adições dos monômeros ao macrorradical. O crescimento do macrorradical ocorre somente pela configuração cabeça-cauda, na qual o átomo de cloro encontra-se ligado alternadamente aos átomos de carbono. A **etapa de propagação** prossegue até que os macrorradicais reajam entre si na **etapa de terminação**.

A **etapa de terminação** (reações 5 e 6) pode ocorrer de duas maneiras, por combinação ou por desproporcionamento. No caso da terminação por combinação ocorre a reação entre os dois macrorradicais e forma-se uma ligação covalente com elétrons emparelhados. Já no caso da terminação por desproporcionamento, ocorre a transferência de um hidrogênio de um macrorradical para o outro, formando uma macromolécula saturada e outra insaturada.

ETAPA DE INICIAÇÃO

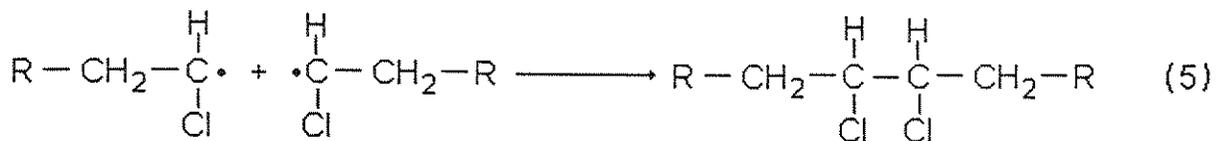


ETAPA DE PROPAGAÇÃO



ETAPA DE TERMINAÇÃO

* Combinação



* Desproporcionamento

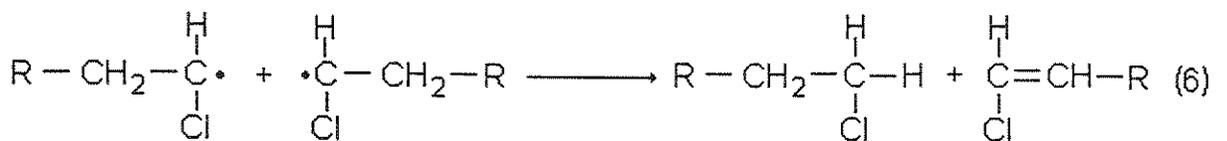
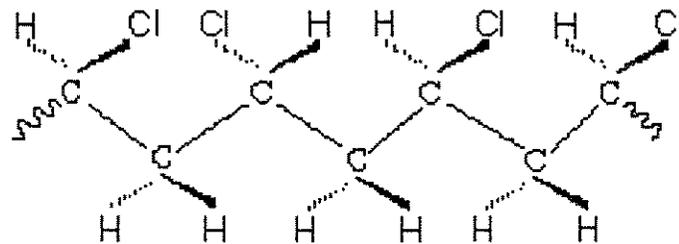


Figura 2. Síntese do PVC via mecanismo radicalar.

Na ausência de catalisador estereoespecífico durante a síntese, o polímero apresenta estruturas na qual a disposição espacial de cloro é irregular. Este tipo de arranjo é denominado de configuração atática, conforme mostrado abaixo:



Configuração atática do PVC

Devido a esta configuração o PVC é um polímero predominantemente amorfo com baixo grau de cristalinidade (10-15%), que é consequência da presença de estruturas sindiotáticas. Sua elevada rigidez é atribuída ao acúmulo de intensas forças bipolares de união entre as cadeias, que surgem devido à presença de átomos de cloro a cada dois carbonos, responsáveis pelas distorções das cadeias. Isto contribui para que a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero seja elevada, aproximadamente 80°C [VELASQUEZ, 1988].

As resinas de PVC, obtidas a partir do $\text{H}_3\text{C}_2\text{Cl}$, são fabricadas por quatro processos básicos, que geralmente seguem as seguintes proporções de produção: polimerização em suspensão (83%), polimerização em emulsão (8%), polimerização em massa (7%) e polimerização em solução (2%).

A escolha da resina a ser utilizada na formulação depende em grande parte das condições de processamento, assim como do tipo de produto a ser manufaturado. Na formulação de compostos rígidos de PVC, por exemplo, escolhem-se geralmente homopolímeros de baixa massa molar média, já que as resinas de massa molar média elevada requerem temperaturas de processamento mais altas, o que torna o composto mais vulnerável à degradação térmica. Para compostos flexíveis de PVC, muitas vezes é dada preferência às resinas de alta massa molar média, porque ajudam a conseguir melhores propriedades mecânicas, especialmente quanto a resistência à tração e ao módulo de elasticidade [STRUBER, 1971].

Uma das características mais importantes deste polímero é a sua termoplasticidade, ou seja, apresenta um comportamento plástico quando submetido à ação do calor. Esta característica o torna extremamente versátil para a elaboração dos mais variados materiais, mediante o uso de diversos processos de transformação.

Quanto às propriedades químicas, o PVC comporta-se como uma substância inerte aos ácidos e álcalis, sensível a certos solventes orgânicos (aromáticos, cetônicos e clorados) sendo altamente resistente à corrosão, à ação da água e às condições ambientais. Além de ser isolante elétrico e térmico, o PVC apresenta uma elevada rigidez à temperatura ambiente, bem como excelentes propriedades mecânicas que se mantêm por um período de tempo relativamente longo [COHAN, 1981].

O PVC é um dos plásticos mais susceptíveis ao calor, luz, envelhecimento e radiação de alta energia. A sensibilidade deste polímero é ilustrada pela formação de ácido clorídrico, alteração de cor, mudança nas propriedades mecânicas e pelo decréscimo ou aumento do peso molecular como resultado da cisão da cadeia principal ou da formação de ligações cruzadas, respectivamente.

Esta sensibilidade tem sido atribuída ao fato de que enquanto a maior parte das ligações de C-Cl no polímero possuem reatividade normal, algumas, excepcionalmente, são muito mais reativas. Essas ligações lábeis, associadas a outros fatores como formação de ligações insaturadas, impurezas e à oxidação, são consideradas responsáveis pela degradação do polímero [ZHRAN, 1985]. Por isso a resina de PVC necessita de estabilizantes térmicos que garantem a sua processabilidade em temperaturas em torno de 180°C.

Quando misturado com plastificantes, tem a sua rigidez intrínseca profundamente alterada, gerando materiais com diversos graus de dureza, o que facilita o seu processamento. Estes materiais são conhecidos como PVC flexível ou plastificado.

As aplicações do PVC rígido e de seus copolímeros são encontradas na fabricação de tubos e conexões, mangueiras, filmes para embalagem de alimentos, tintas, brinquedos, peças internas de automóveis, discos musicais, calçados, garrafas, teclados e gabinetes para microcomputadores, produtos eletroeletrônicos e eletrodomésticos.

As primeiras aplicações comerciais do PVC flexível, obtidas com o uso de plastificantes, ocorreram também na década de 30. Durante este período, uma larga variedade de plastificantes foi produzida e patenteada, devido à busca de um substituto para a borracha natural. Após a Segunda Guerra Mundial, o PVC flexível foi utilizado principalmente na indústria de cabos e fios, além de outros setores. Devido à dificuldade do processamento de composições não plastificadas, algumas aplicações do PVC rígido desenvolveram-se mais lentamente [TESTER, 1984].

O PVC ocupa uma posição dominante entre os termoplásticos e tem se mantido como um dos polímeros mais importantes nos últimos anos, tendo o seu consumo crescido rapidamente nas duas últimas décadas. A sua posição de destaque deve-se principalmente à sua boa compatibilidade com outros produtos, tais como plastificantes, estabilizantes e cargas; o que fornece uma larga faixa de propriedades mecânicas, produzindo materiais de rígidos a flexíveis [CLOUGH e col., 1996].

Além dessas aplicações, o PVC é o polímero mais frequentemente utilizado em produtos médicos, devido à sua alta performance. É fundamental que estes materiais sejam isentos de qualquer contaminação por bactérias e microorganismos, sendo preciso submetê-los à esterilização. Esta pode ser feita por vários processos, inclusive por radiação [OLIVEIRA, 1991]. Algumas das aplicações da resina de PVC na área médica são mostradas na Tabela 1 [LEAVERSUCH, 1988].

Tabela 1. Aplicações e vendas das resinas de PVC flexível e rígido na área médica [LEAVERSUCH, 1988].

APLICAÇÃO	VENDAS (1000 ton.)
<u>FLEXIVEL</u>	
Bolsas de sangue	18
Tubos para sangue	16
Bolsas Intravenosas	6
Luvas descartáveis	9
<u>RÍGIDO</u>	
Materiais para laboratório	14
Partes moldadas Intravenosas (filtros, válvulas e conectores)	5
Embalagens médicas	59
Acessórios hospitalares (pinças, garras, etc.)	52
Cápsulas, Containers	18
Cestos de lixo	5

2.3. PLASTISSOL DE PVC/DOP

É interessante ressaltar que o PVC flexível, utilizado em várias aplicações contém cerca de 80% da resina de PVC, 19% de plastificante que são geralmente ftalatos e 1% de aditivos. Entretanto, o material em estudo, que é utilizado em radioterapia como simulador de tecido, o plastissol de PVC/DOP, é constituído de 76% de DOP e 23% de PVC, além de 1% de aditivos, como por exemplo estabilizantes térmicos.

O plastissol é obtido através de uma mistura física entre o DOP, o PVC e os aditivos, que depois de aquecida em estufa em alta temperatura (160°C), forma um material sólido, de elevada resistência química e mecânica, facilmente moldável aos contornos da pele do paciente e transparente o suficiente para que se veja a marca de incidência do feixe de radiação. Além dessas propriedades, a densidade do bolus é de 1.05g/cm³, muito próxima da densidade do tecido humano, que é 1.04g/cm³ e as curvas de absorção da radiação de elétrons do bolus são coincidentes com as curvas de absorção da água, considerada como o melhor simulador de tecidos, por sua densidade ser muito próxima da densidade do tecido humano. Os valores do número atômico efetivo do bolus e do músculo também são muito próximos. Todas estas características são de extrema importância para a aplicação deste material em radioterapia. Entretanto, até o momento, esta foi a única aplicação encontrada para o bolus, pois existe ainda algumas dúvidas a respeito do potencial carcinogênico do DOP. Para outras aplicações que envolvam um contato maior do bolus com fluídos orgânicos, como por exemplo a saliva, este material não seria recomendado sem um estudo prévio, pois o DOP é solúvel em tais fluídos.

Como o PVC é termicamente instável à temperatura requerida para o seu processamento (180°C), não é possível o aproveitamento da sua termoplasticidade sem o auxílio de outras substâncias capazes de evitar a

degradação térmica do polímero durante o processamento [CLOUGH e col., 1996]. Estas substâncias, recebem a classificação de estabilizantes térmicos. A mistura da resina de PVC com tais estabilizantes e outros aditivos é conhecida como composto de PVC, embora este termo seja frequentemente confundido com resina de PVC [STRUBER, 1971].

Os estabilizantes térmicos atuam através da eliminação das ligações de C-Cl lábeis, da interrupção da formação de insaturações, reações com as impurezas e a proteção antioxidante.

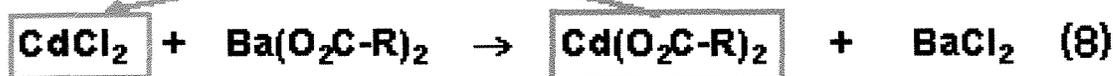
Do ponto de vista do processamento e do uso, os estabilizantes devem ser facilmente dispersos em compostos de PVC, totalmente miscíveis com todos os outros componentes, não prejudicar as condições de processamento, apresentar baixo custo, ser eficientes, atóxicos e inodoros, não sofrer migração e não provocar alterações nas propriedades do polímero de modo a prejudicá-las [STRUBER, 1971].

Como exemplo de estabilizantes térmicos e sistemas de estabilização tem-se: estereato de chumbo, silicato de chumbo, estereato de cálcio, sais e sabões de bário, compostos de zinco, combinações de bário/cádmio, bário/zinco, cálcio/zinco, bário/cádmio/zinco, magnésio/cálcio/zinco/cádmio/bário, entre outras combinações [OLIVEIRA, 1991].

O sistema de estabilizantes que será utilizado neste trabalho é a mistura sinérgica de um estabilizante primário à base de bário/cádmio/zinco e de um estabilizante secundário oligomérico específico para PVC, o óleo de soja epoxidado.

Estabilizantes à base de Ba são eficientes à altas temperaturas de transformação e prolongado período de exposição ao calor. Aqueles à base de Cd e Zn são mais efetivos durante o estágio inicial de fusão e por consequência, minimizam o amarelamento inicial. Os sistemas líquidos apresentam a vantagem

de maior facilidade de dispersão. [GÄCHTER & MÜLLER, 1985]. A estabilização do PVC com estes estabilizantes são mostradas nas reações 7, 8 e 9:



onde o HCl é consequência da desidrocloração do PVC que também forma duplas ligações [PANZARINI, 1996].

O carboxilato de cádmio age minimizando os sítios de cloro alílico e é regenerado no final do processo, enquanto que o carboxilato de bário neutraliza o ácido clorídrico formado. O carboxilato de zinco age da mesma forma que o carboxilato de cádmio [AGNELLI, 1996].

Compostos do tipo **plastissol** e **organossol** podem ser descritos como dispersões de uma qualidade específica de resina vinílica e outros sólidos em líquidos orgânicos especiais. Se o componente líquido é formado exclusivamente por plastificantes, a dispersão é chamada **plastissol**. Quando parte do líquido é constituído por solventes orgânicos, o resultado é um **organossol**. Quando cargas são adicionadas à dispersão, o resultado é um **rigissol** [STRUBER, 1971]. Portanto o material em estudo é um **plastissol de PVC**.

As formulações de compostos de plastissol e organossol requerem resinas de dispersão (pasta) devido ao tamanho reduzido das suas partículas (0,5 - 5 μ) e seu teor de agentes tenso-ativos (1 a 3%). Estas resinas são fabricadas principalmente por polimerização em emulsão [STRUBER, 1971].

Várias teorias foram propostas para se tentar explicar o processo da plastificação. A teoria da lubrificação enfoca o processo macroscopicamente, enquanto que as teorias do gel e do volume livre fazem um enfoque em termos das interações entre as moléculas.

A teoria da lubrificação considera que o plastificante atua como um lubrificante, provocando deslizamento das cadeias poliméricas e facilitando a deformação devido à redução do atrito molecular [ELVERS, 1992].

A teoria do gel considera que o plastificante age quebrando as interações secundárias polímero-polímero, provocando o afastamento das cadeias macromoleculares. O PVC apresenta muitos pontos de interação ao longo de sua cadeia e a introdução de um plastificante reduz as forças de interação entre as macromoléculas, produzindo o efeito similar ao de um polímero com poucos pontos de ligação, aumentando a mobilidade das cadeias e permitindo a elasticidade do polímero [YAMAKI, 1997].

A terceira teoria é a teoria do volume livre. O volume livre é a medida do espaço interno disponível em um polímero para aumentar a mobilidade das cadeias macromoleculares [ELVERS, 1992]. Essa teoria considera que as moléculas do plastificante não interagem com a cadeia do polímero. Elas seriam apenas responsáveis pelo aumento do volume livre do sistema. Um dos efeitos mais surpreendentes provocados pela plastificação é o abaixamento da Tg [PITA, 1996]. O estudo da plastificação seria então o estudo de como abaixar a Tg, criando um polímero flexível à temperatura ambiente.

CAPÍTULO 3

QUÍMICA DAS RADIAÇÕES

3.1 - NOÇÕES GERAIS

A química das radiações estuda os efeitos químicos causados na matéria pela radiação ionizante.

As radiações ionizantes são radiações de alta energia que promovem a ionização da matéria. Apenas parte desta energia é transferida em uma única interação e o processo não é seletivo. A energia existente é suficiente para quebrar qualquer ligação química mas, na prática, algumas ligações são preferenciais.

As alterações químicas provocadas pela radiação podem ser causadas pela interação direta com a matéria, ou indireta, quando as espécies radiolíticas primárias e secundárias são formadas com excesso de energia e promovem outros eventos químicos. É muito difícil de se evitar a interação direta da radiação, mas na indireta é possível intervir.

A dose absorvida depende da densidade eletrônica da amostra, porque as radiações ionizantes interagem com a eletrosfera do átomo. Átomos de chumbo absorvem mais energia da radiação do que moléculas de água. A dose absorvida é a quantidade de energia depositada por unidade de massa [SPINKS & WOODS, 1990].

Até recentemente, a unidade de dose utilizada era o **rad**, que corresponde à deposição de 100ergs em um grama do material, mas por razões práticas, o megarad (**Mrad**) ou 10J/Kg também foi utilizado. Atualmente, a unidade oficial estabelecida pelo Sistema Internacional de Unidades é o **Gray (Gy)**, que corresponde a 100rad e a unidade prática utilizada é o kiloGray (**kGy**), que corresponde a 0,1Mrad.

A taxa de dose é a dose absorvida por unidade de tempo, expressa em $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$.

As radiações ionizantes podem ser classificadas conforme a sua carga e a sua massa. As partículas diferem da radiação eletromagnética (raios gama e raios x) porque tem massa, como por exemplo, feixe de elétrons, partículas α , partículas β^- , nêutrons. Todas essas partículas interagem com a eletrosfera do átomo não tornando a matéria radioativa, exceto os nêutrons que não possuem cargas e por isso interagem com o núcleo atômico, tornando a matéria radioativa, como consequência de reações nucleares [SPINKS & WOODS, 1990].

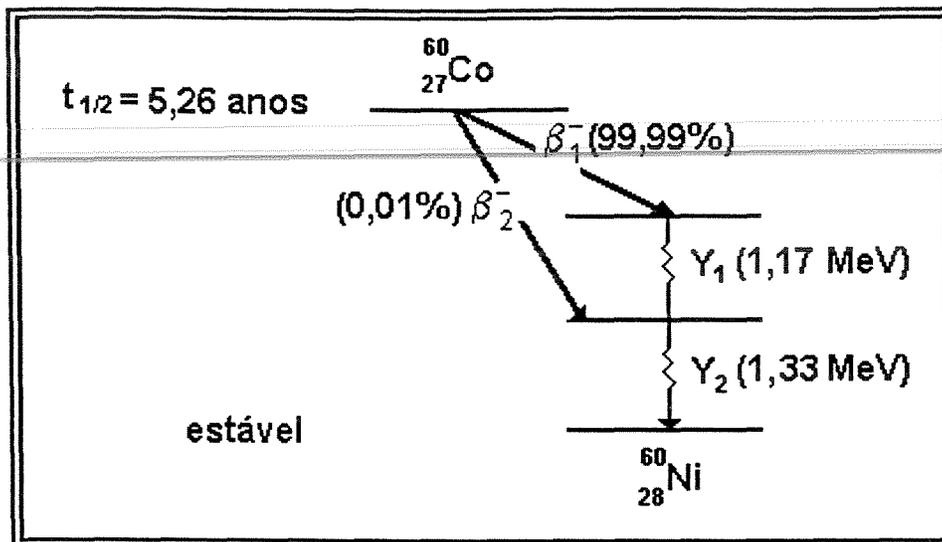
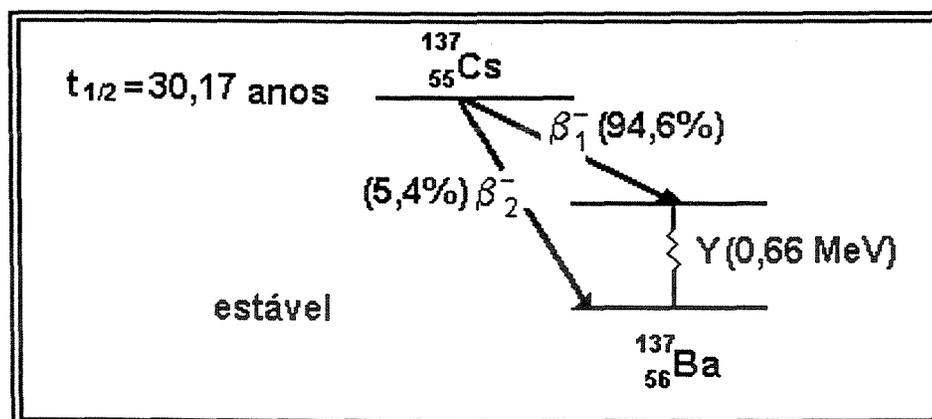
As radiações ionizantes utilizadas neste trabalho são raios gama, que são radiações eletromagnéticas de origem nuclear, e feixes de elétrons que tem origem na eletrosfera do átomo. Os raios gama não possuem massa e nem carga elétrica e, por isso tem grande poder de penetração na matéria. Apresentam comprimentos de onda na região de 3×10^{-11} a $3\times 10^{-13}\text{m}$ e por isso transportam energias entre 40keV e 4MeV. Os feixes de elétrons têm carga negativa e massa pequena, por isso podem ser freados pelas cargas positivas do núcleo atômico e podem colidir com os elétrons da eletrosfera do átomo gerando raios x. Os feixes de elétrons tem baixo poder de penetração na matéria, o qual depende das suas energias e da densidade da amostra.

3.2. FONTES DE RADIAÇÃO IONIZANTE

As fontes de radiação ionizante, geralmente utilizadas em química das radiações podem ser divididas em dois grupos. O primeiro grupo envolve isótopos radioativos, tais como, ^{60}Co , ^{137}Cs , radônio, rádio; enquanto que o segundo grupo abrange as máquinas que aceleram partículas, como os geradores de raios-x, aceleradores lineares, cíclotrons, etc [PANZARINI, 1996]. Em radioterapia, as fontes mais utilizadas são os aceleradores de elétrons e a fonte de ^{60}Co . Em tumores superficiais ou pouco profundos são utilizadas radiações eletromagnéticas de alta energia, como os raios-x ou raios gama [TAUHATA & ALMEIDA, 1984].

As fontes emissoras de radiação gama mais disponíveis são as que contêm os radionuclídeos ^{60}Co e ^{137}Cs , com tempos de meia-vida respectivamente de 5,26 e 30,17 anos. Apesar do tempo de meia-vida do ^{137}Cs ser maior que o do ^{60}Co , este último é preferido por liberar raios gama mais energéticos [SPINKS & WOODS, 1990]. Fontes de ^{60}Co emitem raios gama com energia média de 1,25MeV, enquanto que as fontes de ^{137}Cs emitem raios gama com energias de 0,66MeV.

Os esquemas simplificados dos decaimentos do ^{60}Co e ^{137}Cs são mostrados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

Figura 3. Esquema de decaimento do ^{60}Co .Figura 4. Esquema de decaimento do ^{137}Cs .

O ^{60}Co decai através de dois esquemas de probabilidades bem diferenciadas: em um o decaimento β_1^- é seguido da emissão sucessiva de dois raios gama com energias distintas de 1,17 e 1,332MeV e o outro em que o decaimento β_2^- é seguido de um único raio gama de 1,33MeV. Tendo em vista a alta probabilidade de ocorrência da emissão β_1^- (99,99%), considera-se este como sendo o decaimento do cobalto-60. Por outro lado, a maior probabilidade do ^{137}Cs é aquela onde após a emissão de um β_1^- é gerado um único raio gama, de 0,66MeV, que transporta cerca da metade da energia dos raios gama de ^{60}Co [ANAZAWA, 1992].

Existe dois tipos de irradiadores de ^{60}Co , onde em um tipo a fonte radioativa é mantida em um poço de chumbo, quando não está irradiando, e é dita fonte de ^{60}Co tipo seca. Esse tipo é muito utilizado em pesquisas que não requerem alta atividade da fonte, até cerca de 20.000Ci. No segundo tipo, fonte úmida, de alta atividade (1000.000 a 1.000.000Ci), é guardada em uma piscina de água de 6m de profundidade, para permitir a manutenção. Este tipo é utilizado em aplicações industriais [SPINKS & WOODS, 1990] [DENARO & JAYSON, 1972].

Neste trabalho foram utilizadas esses dois tipos de fontes de ^{60}Co . A tipo seca que está instalada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) e a tipo úmida que está instalada na IBRAS-CBO (Indústria Cirúrgica e Ótica S.A.) Uma representação esquemática deste último irradiador é ilustrada na Figura 5.

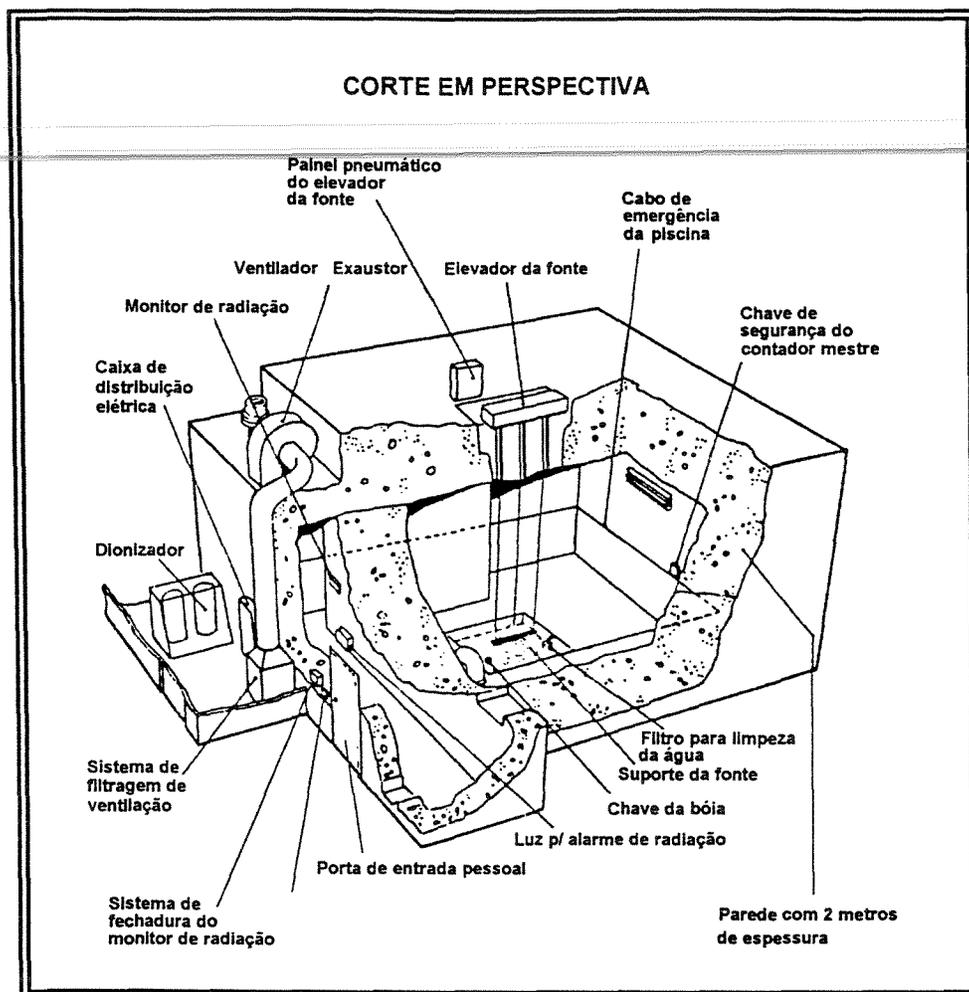


Figura 5. Representação esquemática do irradiador de ^{60}Co .

Conforme as especificações fornecidas pela IBRAS-CBO, a fonte encontra-se instalada em uma câmara ventilada, construída de concreto concentrado com espessura de dois metros sob todos os ângulos e fica mergulhada em uma piscina com capacidade de trinta e seis mil litros, que é preenchida com água circulante, desmineralizada, para a blindagem da radiação gama.

A placa da fonte contém dois módulos e cada módulo contém cinquenta e quatro cilindros. Estes últimos, por sua vez, são constituídos por dezesseis tarugos de ^{60}Co , duplamente encapsulados em aço inoxidável. A fonte radioativa ao ser emersa por um sistema pneumático, acionado por controle remoto, posiciona-se aproximadamente no centro geométrico das caixas que contêm o material a ser irradiado.

Os aceleradores de elétrons não emitem partículas por reações nucleares, mas os elétrons são arrancados de um filamento de tungstênio por aquecimento e, são acelerados no vácuo por diferenças de voltagem que podem chegar a 12.000V. Passam através de uma folha fina de titânio e atingem a amostra a ser irradiada. A faixa de energia dos elétrons, obtida nos aceleradores, pode variar de 0,15 a 14MeV, podendo até mesmo ser superior.

O acelerador linear de elétrons da Dynamitron, modelo DC 1500/25/4, instalado no IPEN/CNEN-SP foi também utilizado neste trabalho. As Figuras 6 e 7 mostram os esquemas da instalação da máquina e da produção do feixe de elétrons, respectivamente.

Conforme as especificações fornecidas pelo IPEN, este é um acelerador de partículas de alta voltagem desenvolvido para produzir um feixe de 375kW de energia em um potencial máximo de 1500kV. A alta voltagem é proporcionada por um sistema retificador em cascata de multi-estágio, impulsionada por um oscilador de alta frequência. O controle é feito na sala de controles localizada ao lado do equipamento e protegida da irradiação por uma parede de concreto de 1,5m de espessura.

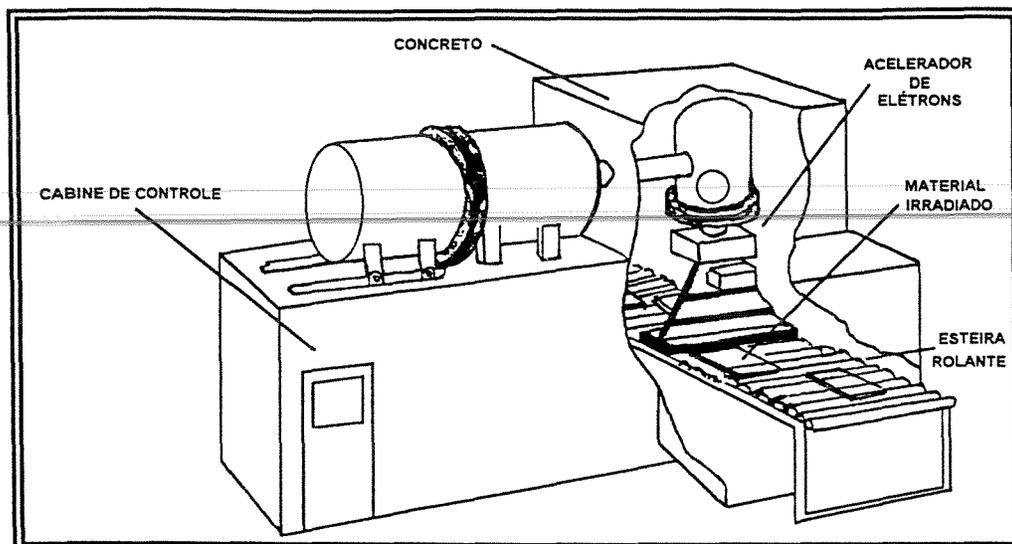


Figura 6. Esquema geral da sala de irradiação do IPEN.

Uma importante diferença que uma máquina aceleradora de partículas apresenta, quando comparada com as fontes de radioisótopos, é que a emissão da radiação é interrompida quando se desliga a máquina. Além disso, essas máquinas aceleradoras fazem com que a taxa de dose seja cerca de 10.000 vezes maior que a da fonte de radioisótopo. Portanto as irradiações em aceleradores de elétrons demoram segundos enquanto que nas fontes de ^{60}Co a mesma dose é atingida após horas ou dias.

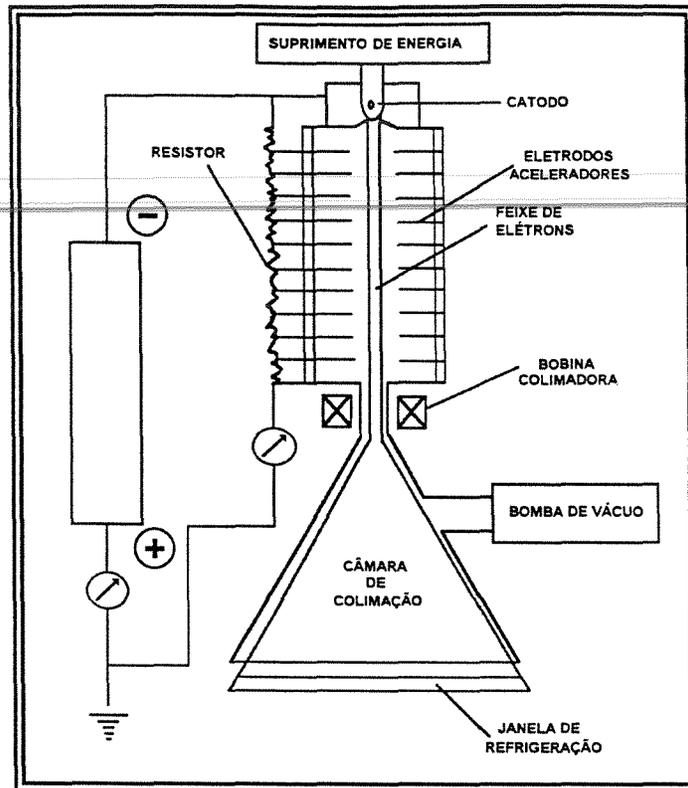


Figura 7. Representação esquemática do acelerador de elétrons.

3.3. INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE COM A MATÉRIA

Neste Item serão abordados os principais tipos de interação dos raios gama e dos feixes de elétrons com a matéria. Nos raios gama são os fótons que transportam a energia.

Quando a radiação gama incide na matéria, ocorrem interações com os elétrons das moléculas. Estas interações são fortemente dependentes da energia da radiação e do meio em que ela atravessa. Quando o fóton interage com a matéria, sua energia é transferida principalmente por três processos de natureza física diferentes: efeito fotoelétrico, efeito Compton e formação de pares [TAUHATA e ALMEIDA, 1984].

No efeito fotoelétrico (Figura 8A), predominante a baixas energias da radiação e com átomos de elevado número atômico, o fóton transfere toda a sua energia para um elétron atômico. O elétron ejetado, tem uma energia igual à diferença entre a energia do raio gama incidente e a energia de ligação do elétron. Este processo é chamado de processo de ionização. O resultado deste efeito é a formação de um par de íons, o átomo positivo e o elétron ejetado.

A perda do elétron forma uma lacuna na camada mais interna, que é preenchida por um elétron de uma camada mais externa, sendo que a energia deste salto é transferida para um elétron externo e este é ejetado. Este efeito é chamado de efeito Auger [BERTRAN, 1987]. Esse elétron da camada externa também pode perder a sua energia emitindo raios x.

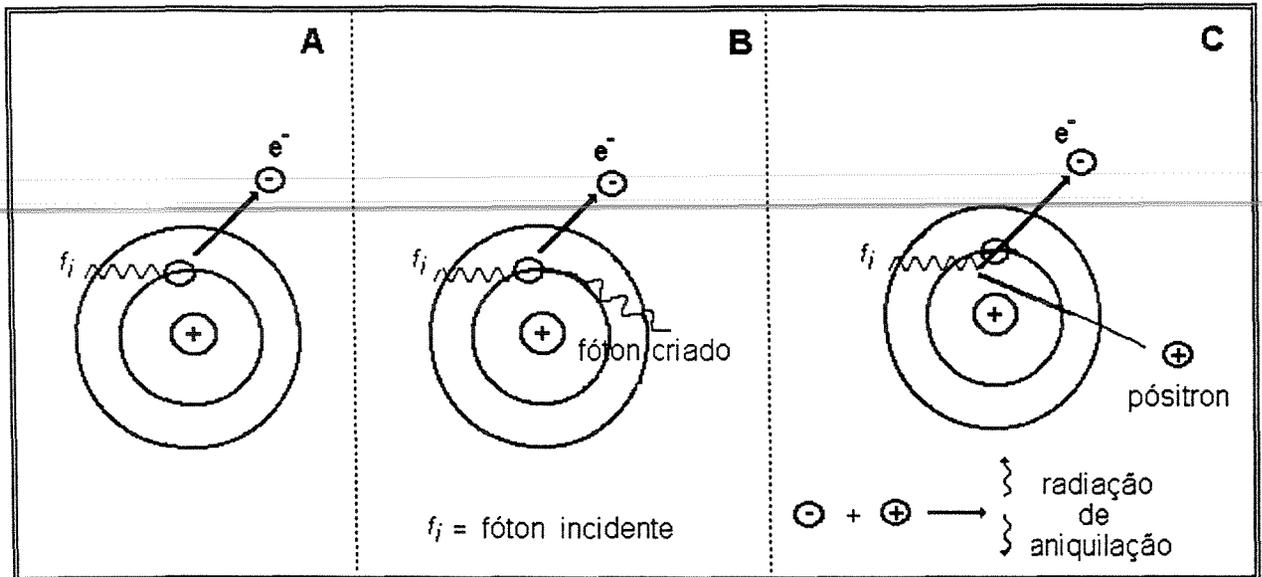


Figura 8. Esquema representativo do efeito fotoelétrico (A), efeito Compton (B) e formação de pares (C).

O efeito Compton ocorre quando um fóton interage com um elétron do átomo ou um elétron livre, Figura 8B, que é acelerado e, um novo fóton é criado com energia menor que a do incidente. Este efeito predomina para fótons com energias entre 1 e 5MeV que interagem com materiais de número atômico alto. Para a água ou materiais com densidades eletrônicas próximas, este efeito predomina para energias da radiação entre 0,03MeV e 20MeV [SPINKS & WOODS, 1990]. Como os raios gama, provenientes de fontes de ^{60}Co , tem energias de 1,33MeV e o bolus apresenta densidade eletrônica próxima à da água, a interação predominante neste trabalho é o efeito Compton.

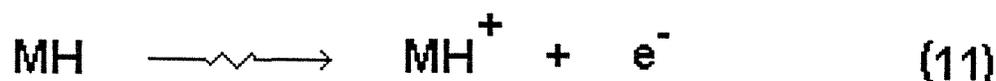
O fóton criado pode escapar, ou então, produzir novas ejeções eletrônicas. Os elétrons ejetados transferem a sua energia cinética para o meio material onde se deslocam, em interações sucessivas [BERTRAN, 1987].

A formação de pares é o resultado da absorção completa de um fóton, produzindo o par pósitron-elétron, que está representado na Figura 8C. Este é um exemplo de energia sendo convertida em matéria. Para que o processo seja possível, a energia do fóton deve ser igual ou superior a 1,02MeV, que é a soma das energias de repouso do elétron e do pósitron. Mas na prática esta interação ocorre com fótons cuja energia é da ordem de 10MeV ou superior, para materiais com densidade eletrônica próxima à da água. O pósitron e o elétron perdem energia para o meio, produzindo as mudanças químicas e físicas. O pósitron, ao se chocar com um elétron, sofre aniquilação e emite dois raios gama, em sentidos opostos, com energias iguais a 0,51MeV cada.

Nos três tipos de interação da radiação gama as primeiras consequências são a absorção de energia e a produção de uma grande quantidade de elétrons com energia cinética elevada e menor que a do fóton incidente. Portanto a interação gama provoca átomos e moléculas excitadas e ionizadas. Os elétrons ejetados possuem energia cinética suficiente para se deslocarem no interior do material, transferindo por colisão esta energia às moléculas, causando ionizações, dissociações e excitações. A probabilidade desta transferência de energia é inversamente proporcional à velocidade dos elétrons. Assim, quanto mais energético o elétron é, maior será o caminho que ele percorre em interações sucessivas [BERTRAN, 1987].

3.4. RADIÓLISE

A radiação ionizante produz, através da interação direta com a molécula (MH), espécies primárias excitadas (MH*) (reação 10), elétrons e cátions (MH⁺) (reação 11).



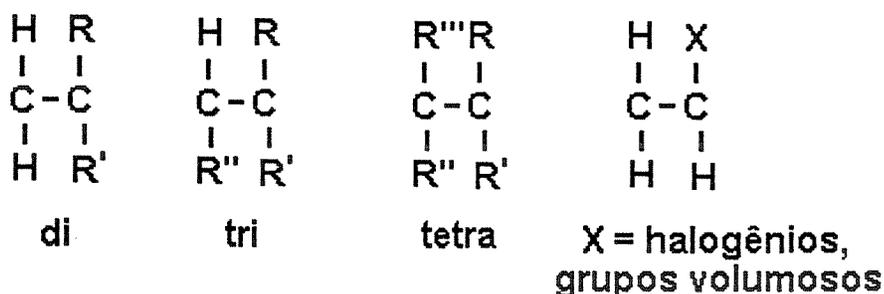
Essas espécies primárias que possuem energia em excesso são responsáveis pelas reações químicas secundárias que ocorrem na amostra, até a obtenção de espécies termalizadas e estáveis quimicamente. Esses efeitos ocorrem como consequência da interação indireta da radiação.

A espécie MH* pode voltar ao estado fundamental pela perda do excesso de energia ou pode sofrer cisões homolíticas das ligações produzindo radicais (reação 12), ou cisões heterolíticas produzindo íons (reação 13).



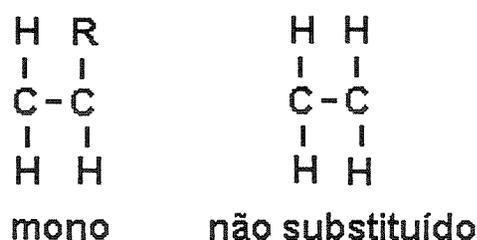
Tanto os radicais como os íons formados nas reações 11, 12 e 13 possuem energia em excesso e são altamente reativos, reagindo entre si e com outras moléculas. Entretanto, a interação da radiação ionizante com compostos orgânicos, como polímeros e ftalatos, promove principalmente a formação de radicais que podem ser observados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Polímeros irradiados sofrem predominantemente a cisão da cadeia principal ou a reticulação, com conseqüente mudança de propriedades. A cisão da cadeia principal diminui a massa molar média do polímero com conseqüente perda das propriedades mecânicas, enquanto que a reticulação promove o aumento da massa molar média com melhoria de algumas das propriedades mecânicas [SPINKS & WOODS, 1990]. Polímeros di, tri ou tetra substituídos, e polímeros mono substituídos por halogênios ou grupos volumosos, em geral cindem:



(CISÃO)

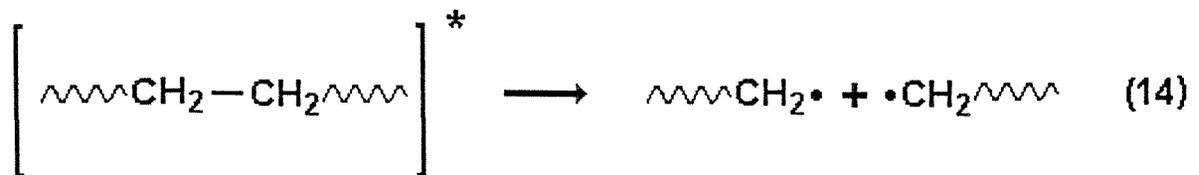
enquanto que os não substituídos e os mono substituídos reticulam:



(RETICULAÇÃO)

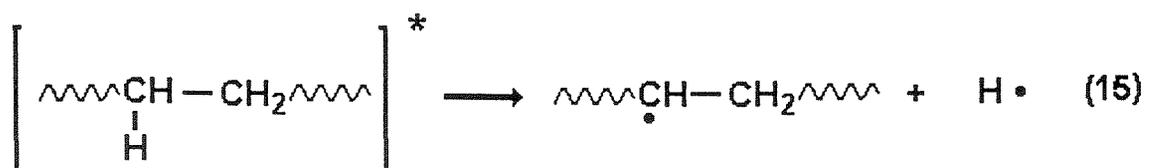
Assim, o poli(metacrilato de metila), o polipropileno e o PVC são polímeros que sofrem cisão, enquanto que o polietileno reticula [O'DONELL & SANGSTER, 1970].

A cisão da cadeia principal consiste da cisão homolítica da ligação C-C com a formação de dois radicais poliméricos diferentes e reativos (reação 14).

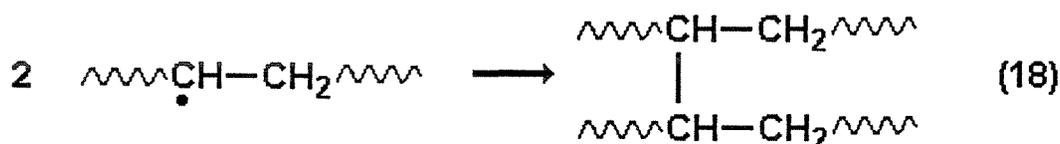
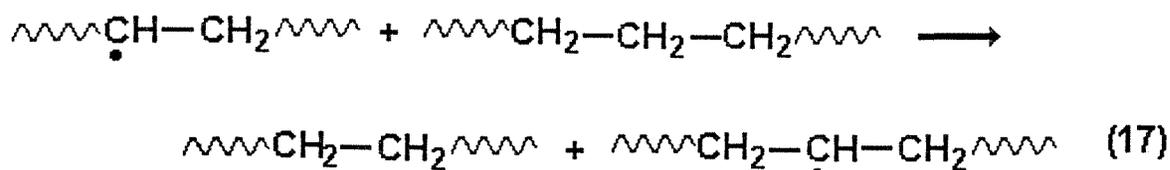
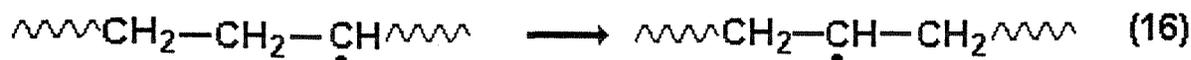


Esses macrorradicais podem reagir entre si, com outras moléculas poliméricas, com o átomo de H formado na cisão homolítica de ligações C-H e com o oxigênio do ar.

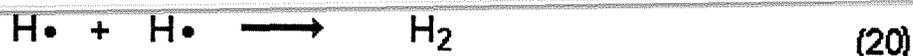
As reações de reticulação das cadeias poliméricas envolvem basicamente duas etapas, que são a formação do radical macromolecular e a recombinação desses radicais. Os radicais macromoleculares são formados como consequência da cisão homolítica da ligação C-H (reação 15).



O sítio radicalar pode migrar pela macromolécula (reação 16) ou pode ser transferido para uma outra macromolécula (reação 17). Isto facilita a ocorrência da reticulação entre dois macrorradicais próximos ou que se entrelaçam (reação 18).



Outras reações que podem ocorrer em polímeros são a formação de H_2 (reações 19 e 20) e de duplas ligações (reação 21). O hidrogênio molecular pode ser formado pela abstração de um átomo de hidrogênio da molécula por outro átomo de hidrogênio com energia cinética suficiente (reação 19) ou pela reação entre dois átomos de hidrogênio (reação 20).



As duplas ligações também podem ser saturadas pelo átomo de hidrogênio (reação 22):



Quando os polímeros são irradiados na presença de ar, os danos radiolíticos são maiores do que quando a irradiação é feita na ausência de ar. O oxigênio reage com os radicais radiolíticos através do mesmo mecanismo químico que a oxidação ocorre quando outros agentes promovem a formação de radicais, tais como o calor, a luz ultravioleta, a tensão mecânica, etc. Como o oxigênio tem grande facilidade para difundir e afinidade por radicais, as reações oxidativas acontecem e é possível observar grupos funcionais na estrutura polimérica como os cetônicos, os de ácidos carboxílicos e de álcoois, além das espécies oxidadas como o CO, CO₂ e H₂O. A oxidação polimérica também cinde a cadeia principal [MARK e col., 1987].

As reações radiolíticas que ocorrem em compostos orgânicos dependem da sua estrutura. Ftalatos de ésteres orgânicos apresentam três componentes na sua estrutura que têm um comportamento radioliticamente diferente: o anel

aromático, o grupo carbonila e o grupo alifático. O anel aromático oferece maior resistência radiolítica, porque parte da energia absorvida pode ser descentralizada e ficar dispersa por um tempo maior que no grupo alifático [SKIENS, 1980].

Entretanto, o grupo carbonila se comporta ao contrário. A radiação ionizante promove cisões nesta região com emissão de CO e CO₂ [TERENCE, 1996]. Com o grupo alifático é esperado haver cisões das ligações C-H, com formação também de radicais alifáticos e de H₂, e das ligações C-C com formação também de radicais alifáticos [DOLE, 1973].

Portanto, é esperado que a radiação ionizante, na presença de ar, interaja direta e indiretamente no plastissol de PVC/DOP promovendo modificações estruturais que podem ou não alterar as propriedades óticas, mecânicas e químicas. Algumas modificações dessas propriedades serão investigadas por técnicas adequadas.

CAPÍTULO 4

MÉTODOS

O plastissol PVC/DOP foi irradiado com raios gama e feixe de elétrons e suas propriedades óticas foram investigadas por colorimetria e espectroscopia uv visível. As mudanças estruturais por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), por espectrometria de massas (EM) e de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C . A formação de radicais foi investigada por ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Em seguida serão apresentados noções gerais de cada um desses métodos.

4.1. COLORIMETRIA

A colorimetria é a ciência da medição da cor. Sua utilização se deve à necessidade de um sistema preciso de medição de cores para identificar, reproduzir e/ou padronizar as diferentes cores existentes. A luz visível é compreendida em uma estreita faixa do espectro de energia eletromagnética que se estende de 380 a 760 nm. A cor pode ser definida como o efeito das ondas de luz refletidas ou absorvidas pelos objetos, e depende da fonte de luz sob a qual é observada. Os instrumentos mais comuns para medições de cores são os espectofotômetros e os colorímetros. Os espectofotômetros fornecem o comprimento de onda de cada energia radiante de todo o espectro visível, enquanto que os colorímetros fornecem apenas o valor médio da energia radiante de cada cor primária.

A colorimetria relaciona conceitos psicológicos e psicofísicos [LOZANO, 1978]. Os conceitos psicológicos, que referem-se à percepção da cor são: **a cor**, que é um aspecto da percepção visual pelo qual um observador pode distinguir diferenças entre dois campos estruturais, de mesmo tamanho e forma; **o tom**, que é a atribuição da cor denominada azul, verde, amarelo, vermelho, etc; **a luminosidade**, que é a qualidade da cor e descreve-se pelas palavras claro e escuro; **a saturação**, que é a qualidade que descreve a extensão através da qual uma determinada cor difere de uma escala de cor de mesma luminosidade e **a cromaticidade**, que é a percepção da cor composta pelas atribuições de tom e saturação (LOZANO, 1978).

Já os conceitos psicofísicos dizem respeito à combinação de um campo fotométrico com outro, verificando-se suas similaridades e graus de diferenças. Deste modo, uma cor é especificada pelos valores de triestímulos da energia radiante, cujos principais conceitos são: **a cor**, que é característica da energia radiante visível, pela qual um observador pode distinguir diferenças entre dois campos estruturais de mesmo tamanho e forma; **as cores primárias**, que são as três referências luminosas (vermelho, azul e amarelo) e que misturadas, dão origem a outras cores; **os valores de triestímulos**, que são as três referências luminosas requeridas para dar, pela sua mistura aditiva, a combinação de uma cor considerada e **as coordenadas de cromaticidade**, que é a razão de cada valor de triestímulo da cor pela sua soma [LOZANO, 1978].

A Comissão Internacional de Iluminação (CIE) parte do princípio de que os estímulos de cor são provenientes da combinação de uma fonte de luz, um objeto e um observador, havendo padronização da fonte de luz e do observador (campo de 2° ou 10°, em uma distância de 45cm). O método utilizado para o cálculo dos valores de triestímulos da cor de um dado objeto está ilustrado na Figura 9.

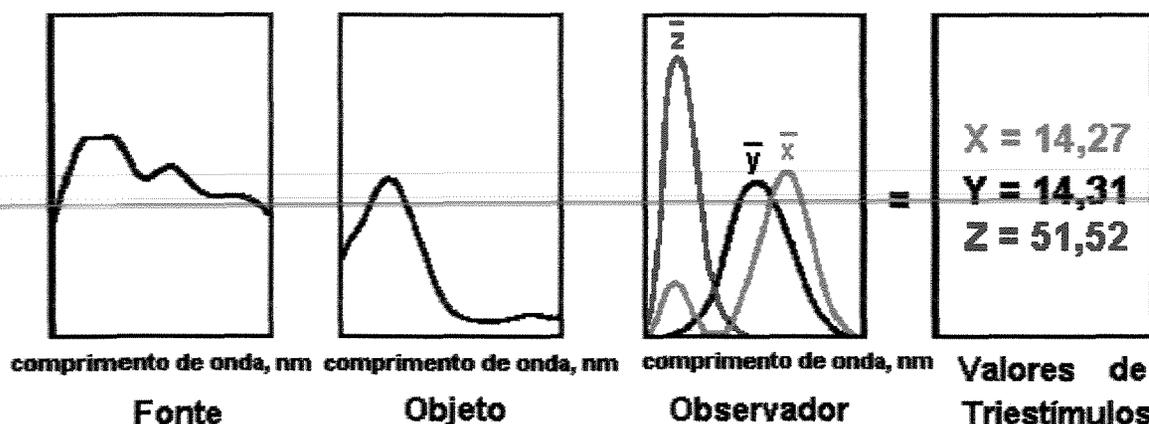


Figura 9. Valores de triestímulo X, Y e Z, de uma cor, no sistema CIE [BILLMEYER & SALTZMAN, 1981].

Multiplica-se a fonte iluminante pela reflectância do objeto e pela função x , y e z , do observador. Os produtos são somados para dar o espectro de comprimento de onda, no visível, composto de triestímulo X, Y e Z. O valor máximo de Y é igual a 100, ou seja, o objeto reflete 100%. Entretanto, não há restrições para os valores de X e Z [BILLMEYER & SALTZMAN, 1981].

Existem vários sistemas diferentes para a descrição de todos os aspectos das cores, destacando-se entre eles o de **Munsell Color** (1905) e o de **coordenadas oponentes** (1942), ambos aceitos e empregados em vários países.

O sistema **Munsell Color** baseia-se na descrição das cores em termos de três coordenadas: saturação, tom e luminosidade. As cores são arranjadas em um sólido (Figura 10), no qual a luminosidade está posicionada verticalmente, tendo o branco no topo e o preto na parte inferior, e a saturação na direção horizontal. Cada cor possui uma notação que consiste de três símbolos representando a tonalidade (combinação de letra e número, sendo que os números variam de 1 a 10 e as letras representam as cores: vermelho-R, azul-B, verde-G, etc). Luminosidade e saturação, surgem após a designação do tom sendo separadas por uma linha diagonal. Exemplificando: 5R5/10.

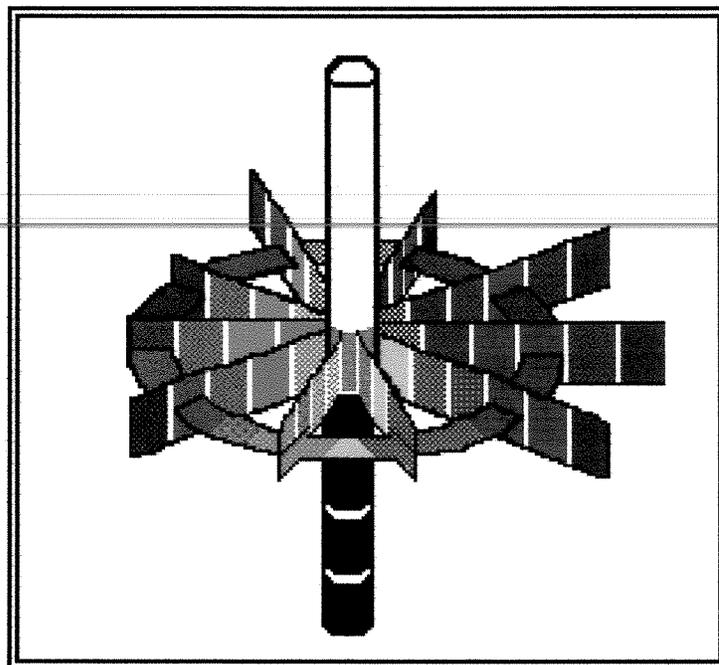


Figura 10. Sólido representativo do sistema *Munsell Color* (BILLMEYER & SALTZMAN, 1981).

As características deste sistema são práticas e interessantes, que tem contribuído para sua utilidade e a sua grande aceitação. Apresenta pequeno desvio, em relação à percepção visual. Desta forma, qualquer cor concebível pode ser colocada no sistema.

O sistema de **coordenadas oponentes** baseia-se no fato de que o cérebro, ao receber sinais vindos de um objeto, os codifica como claro-escuro, verde-vermelho e amarelo-azul. Assim, no sistema em questão, uma cor não pode ser, ao mesmo tempo, vermelha e verde ou amarela e azul mas, por outro lado, nada impede de que seja vermelha e amarela, por exemplo, como o laranja.

A coordenada vermelho-verde pode ser expressa pela letra *a*, enquanto que a coordenada amarelo-azul é representada pela letra *b*. A terceira coordenada, que descreve a luminosidade, é representada pela letra *L*, como é mostrado na Figura 11.

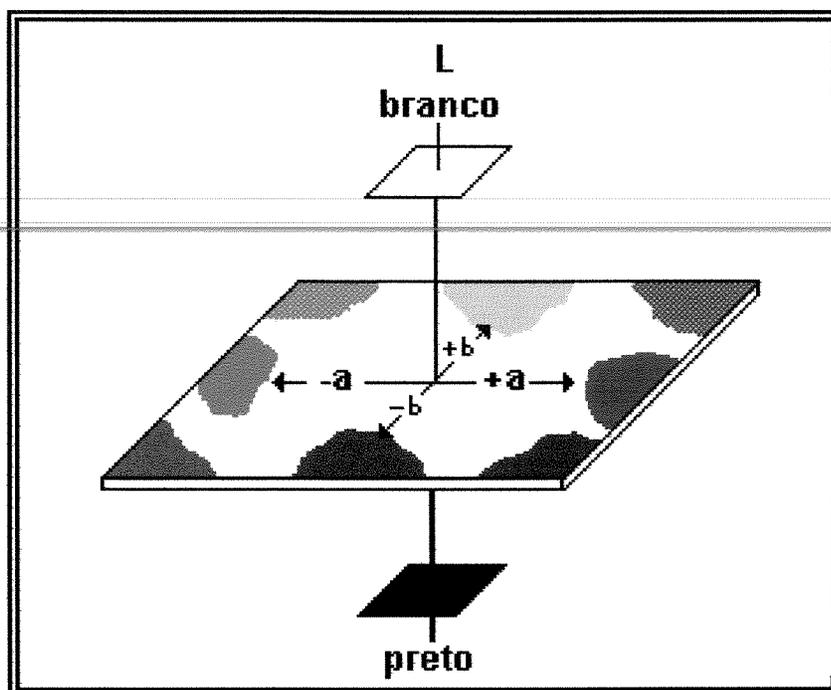


Figura 11. Coordenadas do espaço de cor a, b e L, do sistema de coordenadas oponente [BILLMEYER & SALTZMAN, 1981].

O **sistema de coordenadas oponentes** possui grande popularidade pelo fato de que a cor pode ser avaliada através de computadores. Em 1945, Adans e Nickerson associaram a este sistema equações de diferenças de cor e tabelas com valores de Munsell corrigidas, facilitando assim, o uso do espaço gerado, agora denominado ANLAB. Em 1973, o espaço ANLAB foi modificado com a introdução de uma função cúbica, incorporada em L^* , em detrimento da incômoda função Munsell, conforme descrita nas equações 23 a 25:

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (23)$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (24)$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (25)$$

onde n é a referência.

Tal modificação foi reconhecida em 1976 e recomendada pela CIE, sendo conhecida como espaço $L^*a^*b^*$ ou CIELAB.

A diferença de cor ΔE neste sistema pode ser calculada como sendo a distância geométrica entre as duas posições no espaço de cor CIELAB, conforme a equação 26:

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (26)$$

Uma vantagem importante deste sistema é que a diferença de cor pode ser avaliada igualmente nos componentes de tom, luminosidade e saturação.

Este sistema é ainda mais preciso que o **sistema Munsell Color**, pois especifica a cor em bases quantitativas, eliminando a necessidade do olho humano ou comparações com julgamentos subjetivos, por isso foi usado este método para avaliação do amarelecimento no bolus irradiado.

4.2. ESPECTROSCOPIA UV VISÍVEL

Um grupo funcional ou parte de uma molécula que absorve a luz em um domínio espectral específico no ultravioleta ou no visível é chamado de grupo cromóforo. O domínio de absorção de um cromóforo pode variar através da interação eletrônica com outros cromóforos ou com outros grupos funcionais presentes na mesma molécula [BRAUN, 1986].

Para a análise de um espectro de absorção uv-visível de um material degradado, é necessário ter os comprimentos de onda (λ) e os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) de todos os cromóforos que possam estar presentes.

No caso do PVC degradado, a complexidade do espectro para uma mistura de polienos depende de como as bandas se sobrepõem.

Na presença de duas duplas conjugadas, aparece no espectro de uv-visível uma banda intensa a 220nm ($\epsilon \cong 20.000$), devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Os trienos apresentam normalmente, três máximos de absorção enquanto que os polienos maiores, quatro máximos principais. A adição de uma ou mais duplas conjugadas desloca o máximo de absorção do sistema para comprimentos de onda maiores. Quando polienos de vários comprimentos estão presentes, como é o caso do PVC irradiado, uma sobreposição extensiva ocorre e o espectro não mostrará as bandas características de cada polieno isolado, mas sim uma banda larga resultante da somatória das bandas de todos os polienos presentes [SBAMPATO, 1984].

Além do efeito do deslocamento do λ_{\max} , outros grupos, como fragmentos de catalisadores ou impurezas, ligados ao polieno, também contribuem para a perda da resolução e o alargamento das bandas do espectro eletrônico do PVC degradado [SBAMPATO, 1984].

4.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Existem várias técnicas que possibilitam a caracterização de alterações estruturais nos materiais. Uma das mais importantes é a espectroscopia na região do infravermelho, pois permite identificar e quantificar os grupos funcionais que

aparecem ou desaparecem após a irradiação, sendo possível acompanhar o efeito das doses de irradiação sobre a degradação do material.

A radiação infravermelha (IV) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas, 4000 a 400 cm^{-1} . Quando esta radiação é absorvida quantizadamente por uma molécula orgânica, esta é promovida a estados rotacionais e vibracionais de maior energia. Consequentemente surgirão bandas de absorção vibração-rotação no espectro IV. A posição dessas bandas é característica de cada grupo funcional. As intensidades das bandas podem ser expressas na forma de porcentagem de transmitância (T) ou absorbância (A) em função do número de onda, cuja unidade é o inverso do centímetro (cm^{-1}). A relação entre T e A é dada pela equação 27:

$$A = \log_{10} (1/T) \quad (27)$$

A intensidade das bandas de absorção no IV depende da variação do momento dipolar das ligações. Quanto maior o momento dipolar durante a vibração maior é a intensidade da banda. Grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ dão origem a bandas fracas, enquanto que os grupos $\text{C}=\text{O}$ dão origem a bandas intensas. Bandas de estiramento simétrico (γ_s) do CO_2 são inativas no IV porque a variação do momento dipolar é zero. Entretanto as bandas de deformação axial assimétrica são ativas no IV.

Os espectrofotômetros na região do IV cobre uma faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , que é a região de maior interesse. Aqueles com transformada de Fourier permitem obter espectros com ótima relação sinal/ruído em até frações de segundos, além da possibilidade de acumulação de espectros, varreduras sucessivas e soma de espectros poucos intensos, em tempos menores que os espectrofotômetros normais. Em geral são constituídos por cinco partes

principais: fonte de radiação IV, área da amostra, interferômetro, detector e registrador.

A técnica de reflectância interna múltipla é utilizada em superfícies de sólidos ou líquidos. A radiação IV, ao atingir a superfície do cristal, penetra na amostra a ser analisada, reflete, retorna ao cristal e assim sucessivamente. A profundidade de penetração dessa radiação varia de acordo com o seu ângulo de incidência. O mesmo ocorre com o número de reflexões no cristal, que pode atingir de 9 a 90 reflexões [BUENO, 1989].

A partir da espectroscopia na região IV, pode-se acompanhar a formação ou o desaparecimento de grupos funcionais ativos, tanto do DOP como do PVC quando o bolus é irradiado. Essas informações podem ajudar a esclarecer o mecanismo principal da radiólise.

4.4. ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A espectrometria de massas tem avançado muito nos últimos anos, particularmente em conjunto com eficientes métodos de separação, tais como a cromatografia gasosa, devido principalmente à grande sensibilidade do método. Na análise de plásticos, esta combinação é muito interessante na identificação de produtos da degradação química ou térmica de polímeros, depois de separados pela cromatografia gasosa [HUMELL & SCHOLL, 1988].

No espectômetro de massas, as moléculas são bombardeadas com feixe de elétrons energéticos, são ionizadas e quebram-se em vários fragmentos, alguns dos quais são íons positivos. Cada tipo de íon tem uma particular razão massa/carga (m/z), e por isso são desviados diferentemente por um campo elétrico aplicado. Para a maior parte dos íons, $z=1$, então, o valor m/z é simplesmente a massa do íon [MORRISON & BOYD, 1992].

A intensidade de cada sinal reflete a abundância relativa da produção do íon. O pico mais intenso é chamado de pico base e os outros picos são normalizados em relação a ele. Se um elétron é removido de uma molécula M, então ocorre a formação do íon molecular M⁺, cujo valor m/z é a massa molecular da molécula (equação 28). O espectro de massas é o conjunto de todas as intensidades relativas dos sinais de vários valores m/z e é altamente característico para cada composto.



A espectrometria de massas é uma ferramenta útil para ajudar a detectar os locais mais prováveis de ocorrer a cisão radiolítica.

4.6. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é observada somente em espécies que possuem momento magnético eletrônico. Nas moléculas, os elétrons são geralmente encontrados aos pares, de modo que para cada elétron em um dado orbital, com uma certa orientação de spin, existe um elétron no mesmo orbital com orientação oposta. O emparelhamento dos elétrons causa um cancelamento do momento magnético resultante. As substâncias nas quais isso ocorre são denominadas **diamagnéticas**. Desta forma, a maioria das ligações químicas das moléculas não apresenta ressonância em RPE, porque os elétrons estão emparelhados.

As substâncias que contêm em sua estrutura elétrons desemparelhados, são denominadas **paramagnéticas**. Como exemplo de substâncias paramagnéticas pode-se citar os íons dos metais de transição e os radicais livres.

RPE é um método excelente para se estudar a formação e o decaimento de radicais, porque possuem propriedades magnéticas devido ao momento angular intrínseco (S) do elétron desemparelhado que assume os valores de $S = \pm \frac{1}{2} (h/2\pi)$, onde h é a constante de Planck ($6,625 \cdot 10^{-27}$ erg.s)

Sob a ação de um campo magnético externo (H), o momento magnético do elétron (μ_e) se orienta em duas direções espaciais diferentes, correspondentes aos dois possíveis movimentos de precessão. A orientação na qual o μ_e tem sentido oposto ao do campo magnético externo é a de máxima energia. A outra orientação é a de menor energia. A energia de cada estado eletrônico pode ser determinada pela equação 29,

$$E = g_e \beta_e S H \quad (29)$$

onde β_e é o magneton de Bohr ($\beta_e = 9,274096 \cdot 10^{-21}$ erg G⁻¹) e g_e é uma constante adimensional, conhecida como fator g de LANDE, cujo valor depende das espécies magnéticas presentes. O fator g varia de 1,9 a 2,1 para os diversos sistemas paramagnéticos ($g_e = 2,0023$ para o elétron livre) e caracteriza a posição absoluta das linhas do espectro RPE no campo magnético.

Como S pode ter dois valores possíveis, as energias que o elétron livre pode ter quando submetido a um campo magnético são dadas pela equação 30.

$$E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e H \quad (30)$$

Esse aumento do número de níveis energéticos como consequência da ação de um campo magnético é chamado de efeito Zeeman.

Nas condições de ressonância, uma substância paramagnética colocada sob a influência de um campo magnético externo, absorve energia de uma microonda de excitação conforme a equação 31, onde γ é a frequência das microondas.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\gamma = g_e \beta_e H \quad (31)$$

Assim, as radiações eletromagnéticas capazes de causar a transição entre dois estados de spin eletrônicos, tem comprimentos de onda da ordem de centímetros, encontrando-se na região das microondas e, quando a energia da microonda coincide com a energia necessária para a transição, ocorre o fenômeno conhecido como ressonância.

A emissão ou absorção da radiação só é detectada se existir uma diferença populacional entre os dois níveis de energia. A diferença entre as populações depende da energia térmica média kT , onde k é a constante de Boltzman ($k = 1,38044 \cdot 10^{-18}$ erg. $^{\circ}C^{-1}$) e T é a temperatura, e da diferença de energia ($g_e \beta_e H$) entre os estados (ΔE). Essa dependência é expressa pela distribuição de Boltzman (equação 32),

$$\frac{N(E_2)}{N(E_1)} = \frac{E_1 - E_2}{e^{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g_e \beta_e H}{kT}} \quad (32)$$

onde N representa a população de cada nível energético.

À medida que aumenta a razão $N(E_2) / N(E_1)$ a intensidade do sinal RPE aumenta, pois a absorção passa a predominar sobre a emissão. O mesmo aumento ocorre se houver diminuição da temperatura T .

Aumentando-se a densidade de energia da microonda, isto é, a sua potência, o sinal aumenta até um valor máximo. A partir desse ponto, o sinal diminui e se alarga, até desaparecer, pois ocorre um processo de saturação, quando as populações dos dois estados de spin, se tornam iguais.

A separação, em unidades de campo magnético, entre as linhas desdobradas no espectro, como consequência da presença de campos magnéticos nucleares vizinhos, é chamada de **constante de acoplamento hiperfino** e é simbolizada por a . A unidade normalmente utilizada é o Gauss (G) e a unidade no sistema SI é o Tesla. Essa interação produz um espectro com desdobramentos hiperfinos de bandas. Geralmente, n prótons equivalentes magneticamente originam um desdobramento de linhas igual a $2nI + 1$, onde I é o spin nuclear. Através da análise do número de linhas, sua separação e intensidades relativas, é possível determinar a estrutura do radical livre presente e uma estimativa quantitativa da concentração deste, pois a área integrada sob a banda RPE é proporcional à concentração de elétrons desemparelhados.

Em um experimento de RPE a absorção por ressonância é detectada aplicando-se uma frequência constante ($\nu \cong 10\text{GHz}$) ao sistema e variando-se o campo magnético ($H \cong 0,5\text{T}$). Essa absorção é registrada na forma de primeira derivada, para obter maior definição das bandas.

A identificação dos radicais pode ser feita por comparação do espectro obtido com o da literatura ou com o espectro conhecido de substâncias semelhantes. Por outro lado, a análise quantitativa relativa pode ser realizada obtendo-se a relação entre as alturas dos picos da amostra e as do padrão (Mn^{2+}).

Entretanto a relação entre as áreas das bandas de absorção da amostra e do DPPH, permite obter um valor do número de spins.

Em geral um espectrômetro RPE contém sete unidades [WILLARD e col., 1979]: o eletroímã que é o gerador do campo magnético externo, o “klystron” que é o gerador da microondas, a ponte de guias, a cavidade ressonante, o sistema de detecção das microondas, o registrador e o computador.

4.6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C

Outra técnica bastante útil para se detectar alterações estruturais é a RMN de ^{13}C . Esta técnica baseia-se no mesmo princípio que o do RPE, sendo apenas diferente o valor da frequência da microonda aplicada, GHz para RPE e MHz para RMN, e a intensidade do campo magnético. Também são possíveis diferentes estados energéticos mas para o núcleo, como consequência da influência do campo magnético externo, quando o núcleo possui momento magnético nuclear (μ_n) diferente de zero, como por exemplo o ^1H e o ^{13}C . Entretanto o ^{12}C , cuja concentração isotópica natural é de 99,99%, apresenta $\mu_n = 0$.

O espectro de RMN de ^{13}C nos dá muitas informações sobre o esqueleto da cadeia carbônica. O número de sinais mostra a quantidade de carbonos diferentes, ou seja, com vizinhanças diferentes. O “dept” de 135 e 90 mostra a hibridização (sp^3 , sp_2 , sp) de cada carbono.

O deslocamento químico (δ) mostra o ambiente eletrônico de cada carbono com respeito a outros átomos vizinhos. A escala dos deslocamentos químicos (δ) se estende de 0 até 200ppm, onde o valor zero corresponde ao $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Cada núcleo de um átomo tem a sua própria densidade eletrônica, diferente da densidade eletrônica de outros núcleos não equivalentes. Deste modo, ele “sente” um campo magnético diferente [MORRISON & BOYD, 1992].

Os deslocamentos químicos para ^{13}C em vários tipos de compostos orgânicos encontram-se na Figura 12.

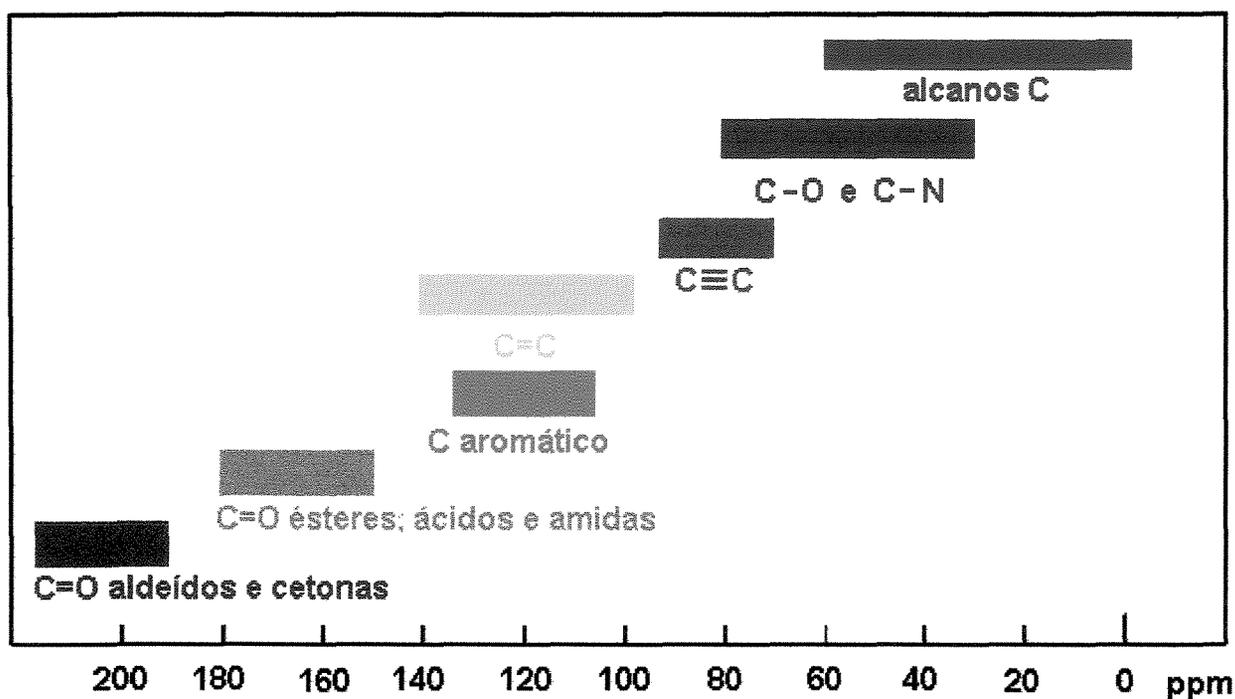


Figura 12. Deslocamentos químicos para ^{13}C [MORRISON & BOYD, 1992].

CAPÍTULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAIS

Para a obtenção do bolus, que é uma pasta de DOP/PVC, foram utilizados os seguintes materiais:

- **Resina de PVC para pastas**, conhecida comercialmente por NORVIC EP131, que foi fornecida pela TRIKEM S.A. Essa resina foi obtida pelo fabricante pelo processo de polimerização em emulsão, na forma de um pó fino e branco, de alto peso molecular, cujas especificações são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações técnicas da resina de PVC fornecidas pela TRIKEM S.A.

PROPRIEDADES	UNIDADE	VALOR
Valor K	–	72
Materiais Voláteis	%	≤ 0.4
Viscosidade Brookfield (37,5% de DOP)	cP	≤80.000
Granulometria > 63µm	%	≤1

Como estabilizantes térmicos para o processamento utilizou-se:

- **Sistema BaCdZn** (Bário, Cádmió e Zinco) em solução e
- **Óleo de soja epoxidado**, ambos fornecidos pela Scandiflex do Brasil S.A.

Como plastificante foi utilizado:

- **DOP desodorizado de grau alimentício**, conhecido comercialmente como Scandinol 1000, fornecido também pela Scandiflex do Brasil S.A.

Finalmente, também foram utilizados:

- **Graxa de silicona**
- **DLP 911**, fornecido pela Scandiflex do Brasil S.A.

A silicona tem a função de proporcionar uma maior adesão à pele e ajudar na degaseificação, evitando assim, a formação de bolhas no bolus, enquanto que o DLP, um diéster ftálico de um álcool linear, que pode variar de C₉ a C₁₁ (especificações do fabricante), foi adicionado para promover uma maior transparência ao bolus.

Utilizou-se THF da Merck como solvente do bolus nas análises de RMN de ¹³C e FT-IR.

5.2. MÉTODOS

5.2.1. FORMULAÇÃO E PROCESSAMENTO DO BOLUS

A formulação utilizada foi a desenvolvida por [SALMAN, 1995]. Optou-se pela exclusão do estabilizante para altas energias, como por exemplo o Chimassorb 81, com o intuito de se observar o efeito da radiação no bolus. As Tabela 3 e 4 apresentam, respectivamente, a formulação do bolus e a porcentagem dos aditivos utilizados nesta formulação.

Tabela 3. Formulação do bolus.

COMPONENTES	PORCENTAGEM
Resina de PVC	23%
DOP	76%
Aditivos	1%

Tabela 4. Porcentagem dos aditivos utilizados na formulação.

ADITIVOS	PORCENTAGEM
DLP 911	0,25%
Silicone	0,25%
Óleo de soja epoxidado	0,3%
Bário/Cádmio/Zinco	0,2%
Porcentagem de aditivos	1%

Os reagentes foram pesados em um béquer de 500mL e misturados com o auxílio de um misturador planetário Suprilab, com rotação de 10rpm, por 35min, em banho termostatzado de $70^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. A mistura foi colocada em um molde de vidro de 30cm / 30cm com espessura de 3,4mm e levada à estufa, previamente aquecida à 60°C por 10min. Em seguida, a temperatura da estufa foi aumentada para 160°C e quando esta temperatura foi atingida, a mistura foi deixada na estufa por mais 30min. A amostra mãe do bolus foi então dividida em várias amostras menores, para garantir que todas as amostras em estudo fossem processadas nas mesmas condições experimentais.

5.2.2. IRRADIAÇÃO

As amostras foram irradiadas com raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co JS6300, tipo industrial, fabricada pela AECL (Atomic Energy of Canada Limited), instalada na IBRAS-CBO, cuja taxa de dose foi de $1,0 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$, em diferentes doses de 6, 15, 25, 50 e 75 kGy, na presença de ar, à temperatura ambiente.

As amostras de PVC, DOP e bolus, utilizadas para investigar radicais por RPE foram irradiadas também com raios gama, mas provenientes de uma fonte ^{60}Co , tipo panorâmica da Yoshizawa Kiko Co. LTD., instalada no IPEN/CNEN - SP, cuja taxa de dose foi de $0,22\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ e a dose foi de $5,2\text{kGy}$. Essas amostras foram seladas em uma linha de alto vácuo (10^{-5}mmHg) no IPEN/SP e irradiadas em tubos de suprasil para RPE à temperatura de 77K (N_2 líquido). Uma outra amostra de bolus foi selada na presença de ar e irradiada nas mesmas condições.

As amostras de bolus foram também irradiadas, na presença de ar e à temperatura ambiente, com feixes de elétrons, provenientes de um acelerador linear, de elétrons da Dynamitron, modelo DC 1500/25/4, instalado no IPEN/CNEN - SP, cuja taxa de dose foi de $224.215\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ e a energia dos elétrons de $1,5\text{MeV}$. As doses foram de 5, 15, 25, 50 e 75kGy .

5.2.3. ÍNDICE DE AMARELECIMENTO

As medidas do índice de amarelecimento (IA) das amostras de bolus irradiadas (gama e elétrons) no ar e não irradiada, foram obtidas em um espectrofotômetro uv visível - Macbeth do Instituto de Química da UNICAMP, na faixa de número de onda de 350 a 750cm^{-1} . O ângulo de observação foi de 10° , o iluminante C padronizado por CIE e a descrição das cores foi feita através do sistema CIELAB. Os IA foram calculados segundo a norma ASTM D1925-70.

5.2.4. ESPECTROSCOPIA UV VISÍVEL

Os espectros das amostras de bolus não irradiada e irradiadas no ar (com raios gama e feixe de elétrons) foram obtidos no Instituto de Química da

UNICAMP em um espectrofotômetro uv visível - Macbeth, na faixa de número de onda de 350 a 750cm⁻¹.

5.2.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

As amostras de bolus não irradiado e irradiado no ar (com raios gama e feixe de elétrons) foram preparadas dissolvendo-as em THF a quente ($\cong 50^{\circ}\text{C}$). Estas amostras foram colocados entre janelas de KBr.

Os espectros na região do infravermelho, utilizando a transformada de Fourier (FT-IR) dos filmes de bolus, foram obtidos no Instituto de Química da UNICAMP com o equipamento FT-IR 1600 da Perkin Elmer na região de 4000 a 400cm⁻¹, enquanto que o espectro do THF foi obtido no Departamento de Inorgânica do Instituto de Química da UNICAMP, com o equipamento IR-700 Infrared Spectrometer da JASCO.

O espectro de FT-IR do bolus não irradiado, sem ser dissolvido em THF, foi obtido na TELEBRÁS com a técnica de reflexão interna múltipla utilizando o aparelho Magma IRTM Spectrometer 550 Nicolet. O ângulo de incidência foi de 45°, na região de 4000 a 500cm⁻¹.

5.2.6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹³C (RMN de ¹³C)

As amostras de bolus não irradiado e irradiado a 75kGy com raios gama foram dissolvidas em THF a quente ($\cong 50^{\circ}\text{C}$) na concentração aproximada de 30%. Os espectros de RMN de ¹³C foram obtidos no Instituto de Química da UNICAMP com o equipamento GEMINI-300BB à temperatura ambiente. Foi realizado um experimento utilizando as sequências de pulso do tipo DEPT com ângulos de 135° e 90° para o bolus não irradiado.

5.2.7. ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Os espectros de massas das amostras de bolus irradiados a 75kGy com raios gama e feixe de elétrons e o não irradiado, foram obtidos no Instituto de Química da UNICAMP com o aparelho QP-5000 mass spectrometer da Shimadzu. A massa de amostra utilizada foi ao redor de 0,5mg e a taxa de aquecimento foi de 5°C/min. A rampa de aquecimento foi de 32 a 350°C/min.

5.2.8. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

As amostras de PVC, DOP e bolus foram seladas em uma linha de alto vácuo (10^{-5} mmHg). Uma amostra de bolus foi selada na presença de ar. Estas amostras foram irradiadas a 5,2kGy a 77K, com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co tipo seca. Os espectros de RPE foram obtidos na Universidade de São Paulo (Instituto de Física de São Carlos) em um equipamento VARIAN E-109 a 110K.

Um tubo de suprasil que apresenta um sinal em RPE foi preparado na linha de alto vácuo (10^{-5} mmHg), irradiado com raios gama a 5,2kGy a 77K e o espectro foi obtido no Instituto de Física da USP em um equipamento da Bruker também a 77K.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como o bolus de PVC/DOP será utilizado como tecido equivalente para tratamento radioterápico, é importante que se conheça o seu comportamento radiolítico. O estudo do efeito da radiação ionizante foi feito irradiando-se de placas deste material em várias doses, com raios gama e com feixe de elétrons.

Estudou-se então a degradação radiolítica deste bolus por vários métodos de investigação. A formação de grupos cromóforos foi avaliada através do índice de amarelecimento e espectroscopia uv visível. A ocorrência de alterações estruturais foi investigada por FT-IR, espectroscopia de massa e RMN de ^{13}C . A formação de radicais foi investigada por RPE.

6.1. FORMAÇÃO DE GRUPOS CROMÓFOROS

Após a irradiação, as amostras apresentaram um amarelecimento bastante visível com o aumento da dose de irradiação, conforme pode-se ver na Figura 13.

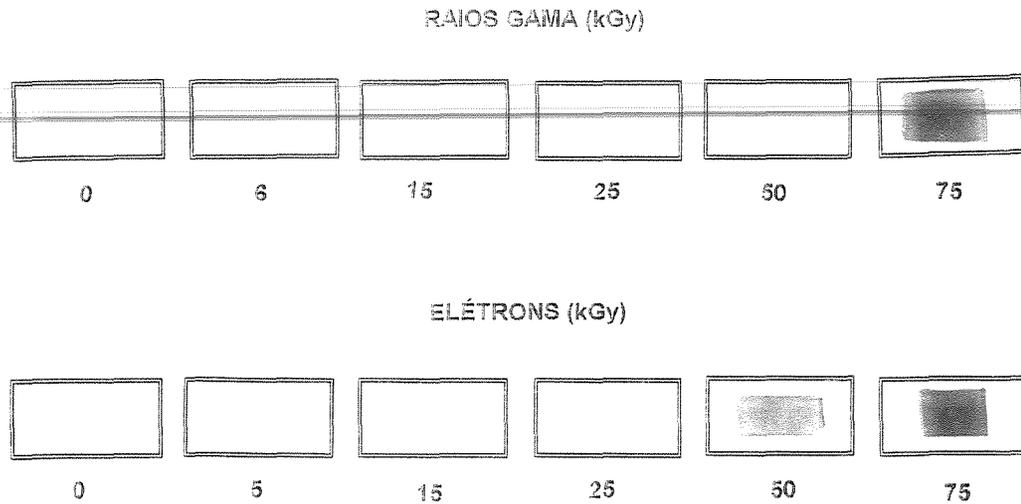


Figura 13. Amarelecimento do bolus irradiado.

Pode-se observar a diferença de tonalidade das amostras, tendendo para o marrom escuro no caso da amostra irradiada com raios gama e para o laranja escuro no caso da amostra irradiada com elétrons, a partir de 50kGy. Observa-se também, que a amostra irradiada com raios gama apresenta uma mudança de coloração muito pronunciada de 50 para 75kGy.

Este amarelecimento foi quantificado através do índice de amarelecimento, descrito no item 4.1, que trata da colorimetria e dos sistemas mais utilizados para a descrição de todos os aspectos das cores.

Utilizou-se como padrão a amostra de bolus não irradiada, que é visualmente incolor. Os valores de L^* (valor da coordenada que descreve a luminosidade), a^* (valor da coordenada vermelho-verde) e b^* (valor da coordenada amarelo-azul) estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de L*, a* e b* obtidos para o bolus não irradiado.

	L*	a*	b*
PADRÃO	39,55	-0,10	0,61

L* - coordenada da luminosidade

a* - coordenada vermelho-verde

b* - coordenada amarelo-azul

Os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE obtidos para as amostras irradiadas com raios gama em várias doses estão relacionados na Tabela 6. ΔE é a diferença de cor, calculada conforme descrito na equação 33 [BILLMEYER & SALTZMAN, 1981], como sendo a distância geométrica entre as 2 posições no espaço de cor CIELAB:

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (33)$$

onde Δa^* descreve a variação de cor da coordenada vermelho-verde em relação ao padrão, que é o bolus não irradiado, Δb^* descreve a variação de cor da coordenada amarelo-azul em relação ao padrão e ΔL^* descreve a variação de luminosidade, ou seja, da coordenada claro-escuro, em relação ao padrão.

Tabela 6. Valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE obtidos para o bolus irradiado com radiação gama.

Dose (kGy)	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
6	-0,13	-0,07	0,30	0,33
15	-0,03	-0,19	0,52	0,56
25	-3,01	-0,22	1,12	3,22
50	-1,34	-0,44	1,77	2,26
75	-1,71	-0,39	3,63	4,03

ΔL^* - variação de luminosidade

Δa^* - variação vermelho-verde

Δb^* - variação amarelo-azul

ΔE - variação da cor

Quando o bolus é irradiado com raios gama os valores de ΔL^* são sempre negativos, tendendo a aumentar ligeiramente com a dose, mostrando que o bolus está escurecendo muito pouco. Os valores de Δa^* aumentam ligeiramente e também são sempre negativos, sugerindo a ausência da cor vermelha. Entretanto, como pode-se ver através dos valores de Δb^* , a cor amarela é ligeiramente intensificada com o aumento da dose, sendo visivelmente perceptível somente a partir de 75kGy (Figura 13). Finalmente, quanto à variação da cor, que envolve todos os outros parâmetros, é observado um aumento dos valores de ΔE .

Os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE obtidos para o bolus irradiado com elétrons em várias doses estão relacionados na Tabela 7:

Tabela 7. Valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE obtidos para o bolus irradiado com elétrons.

Dose (kGy)	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
5	-2,28	-0,06	-0,02	2,28
15	-2,49	-0,18	0,74	2,60
25	0,59	-0,38	1,31	1,48
50	-5,22	0,25	4,56	6,94
75	-12,36	0,33	1,69	12,48

ΔL^* - variação de luminosidade

Δa^* - variação vermelho-verde

Δb^* - variação amarelo-azul

ΔE - variação da cor

Para o bolus irradiado com elétrons, os valores de ΔL^* mostram um escurecimento gradual até 50kGy e a partir desta dose o bolus escurece acentuadamente. Por outro lado, observa-se uma tendência do aparecimento da cor vermelha, pois os valores de Δa^* aumentam gradativamente de -0,06 a 0,33, atingindo valores positivos a partir de 50kGy, concordando com a cor laranja escura do bolus observada visualmente e mostrada na Figura 13. Os valores de Δb^* também aumentam com a dose, mostrando predominância da cor amarela. Finalmente, a variação da cor aumenta rapidamente, principalmente a partir de 50kGy.

Observa-se que para o bolus irradiado a 25kGy tanto com raios gama quanto com elétrons, os valores de ΔL^* e ΔE não seguem a mesma tendência observada para outras doses.

Os índices de amarelecimento obtidos para o bolus irradiado com radiação ionizante foram calculados segundo a norma ASTM D1925 para plásticos e são mostrados na Tabela 8, enquanto que a Figura 14, obtida a partir desta Tabela, ilustra o efeito da dose e taxa de dose sobre o índice de amarelecimento.

Tabela 8. Índices de amarelecimento para o bolus irradiado em função da dose.

DOSE (kGy)	ÍNDICE DE AMARELECIMENTO	
	GAMA	ELÉTRONS
0	3,56	3,56
5	-	3,45
6	4,69	-
15	4,80	6,43
25	5,55	7,86
50	6,25	13,11
75	8,09	22,53

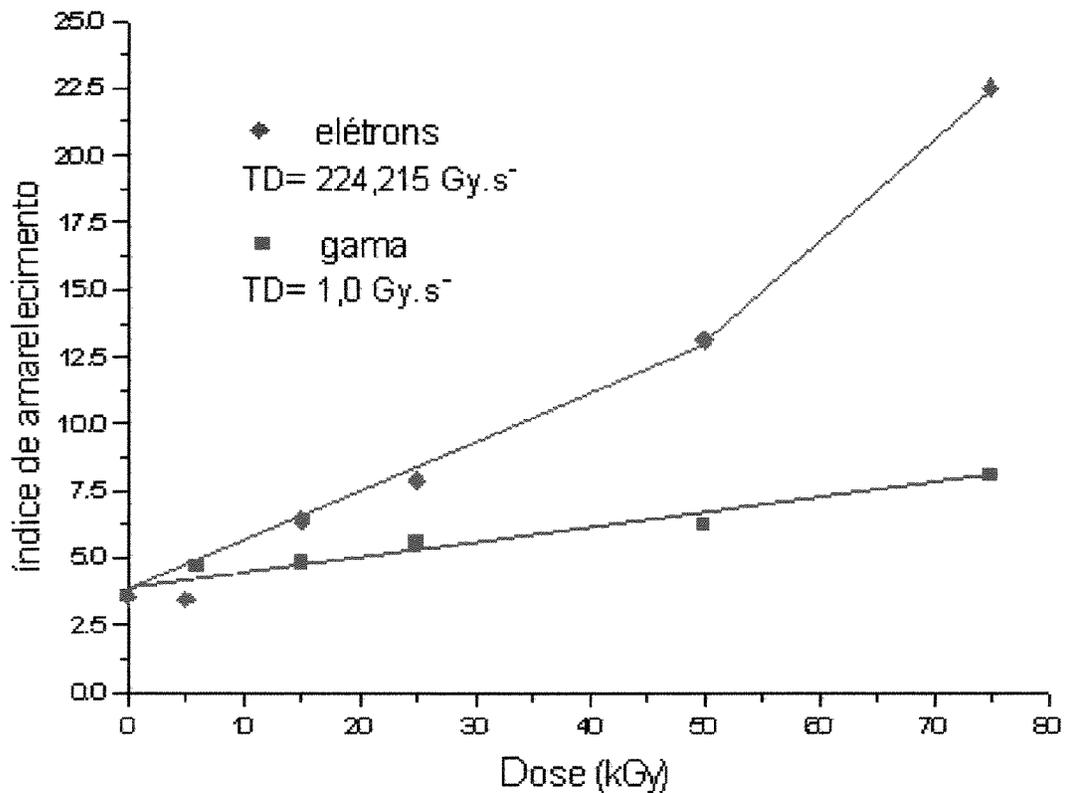


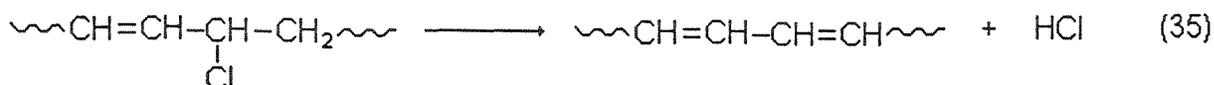
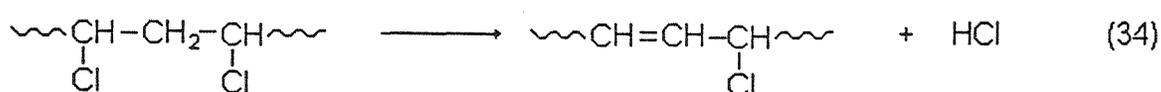
Figura 14. Efeito da dose e da taxa de dose sobre o índice de amarelecimento.

É interessante perceber um aumento bastante acentuado do amarelecimento do bolus com o aumento da taxa de dose. Esta diferença de comportamento é explicada pelo fato de que a taxa de dose utilizada para elétrons (TD = 224.215 Gy.s⁻¹) foi cerca de 224.000 vezes maior do que para raios gama (TD = 1 Gy.s⁻¹), ocasionando uma densidade de espécies radiolíticas muito maior. Por este motivo a degradação do bolus irradiado com elétrons é muito mais severa.

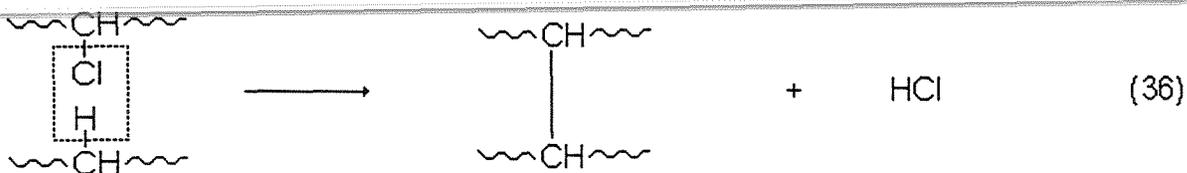
O amarelecimento das amostras é devido a formação de grupos cromóforos. No bolus, tais grupos podem ser provenientes do DOP, do PVC e dos seus aditivos.

Na literatura [CHAPIRO, 1956], o amarelecimento do PVC após a irradiação, é atribuído à formação de polienos conjugados provenientes da desidrocloração intramolecular do polímero (reações 34 e 35). Também pode ocorrer a desidrocloração intermolecular (reação 36), que não produz grupos cromóforos, mas é responsável pela reticulação.

DESIDROCLORAÇÃO INTRAMOLECULAR

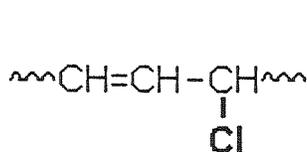


DESIDROCLORAÇÃO INTERMOLECULAR

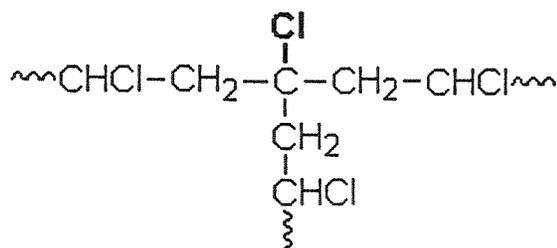


Dependendo da concentração do plastificante presente na formulação, espera-se ou não a ocorrência da reação 36. Com baixas concentrações de plastificante é bem provável que essa reação ocorra, mas no caso do bolus em estudo, a concentração do DOP é muita alta (76%), de forma que qualquer reação entre cadeias vizinhas não é esperada, pois as cadeias de PVC ficam intercaladas por moléculas de plastificante, que também funcionam como lubrificante molecular.

Acredita-se que a desidrocloração do PVC tenha início em sítios instáveis da cadeia macromolecular, onde existem átomos de cloro alílicos e átomos de cloro ligados ao carbono terciário, como mostrado abaixo:



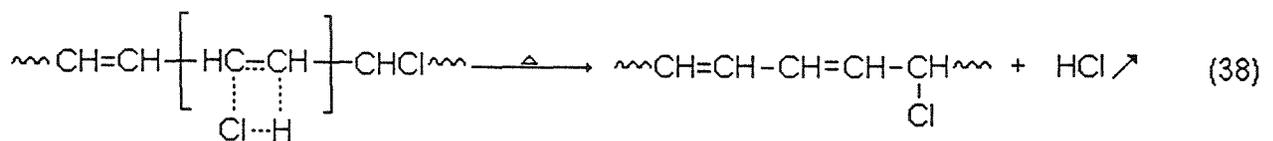
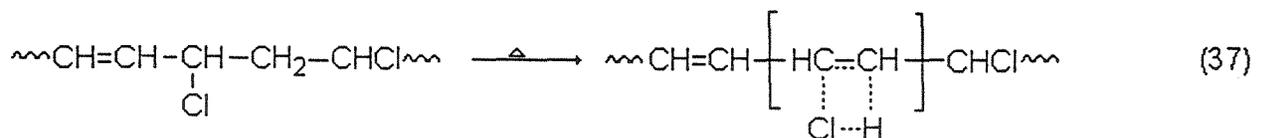
cloro alílico



cloro ligado a C terciário

Estes átomos são resultantes de defeitos estruturais ocorridos durante a sua síntese ou processamento [ABBÁS, 1978]. As causas destes defeitos são ~~falhas de encadeamento, ocorrência de ramificações, autooxidação,~~ termooxidação e efeitos mecanoquímicos. Isto foi comprovado experimentalmente porque o PVC de constituição ideal, ou seja, sem irregularidades estruturais, é termicamente mais estável. A literatura [AGNELLI, 1996] cita que uma ligeira cloração no PVC reduz o grau de insaturações nas cadeias poliméricas e diminui pela metade a velocidade de desidrocloração do polímero a 150°C em atmosfera inerte.

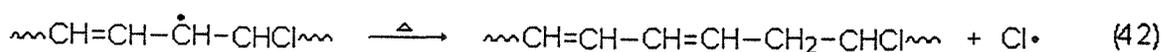
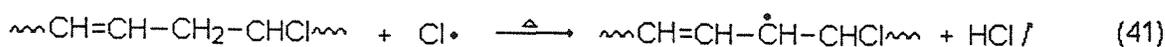
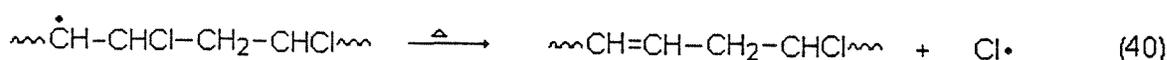
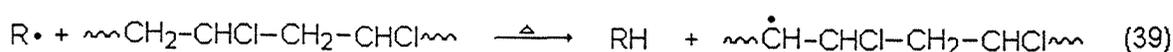
A degradação térmica do PVC foi investigada por vários autores. Entretanto, ela ainda não é completamente compreendida. Existem várias teorias que tentam explicar o mecanismo da desidrocloração do PVC. A primeira é o efeito "zipper", onde ocorre a eliminação de ácido clorídrico através da formação de um estado de transição cíclico, como mostrado nas reações 37 e 38.



A cada eliminação de HCl cria-se uma dupla ligação e forma-se novamente um cloro alílico (reação 38). Este processo repete-se por várias vezes.

A segunda teoria que explica a desidrocloração do PVC é através de um mecanismo radicalar, predominante em altas temperaturas.

Neste caso, ocorre a saída de um átomo lábil (cloro alílico ou cloro ligado ao carbono terciário) como radical cloro, que retira um hidrogênio do metileno alílico para produzir HCl e um radical macromolecular. Este radical reage formando uma dupla ligação e regenerando o radical cloro conforme pode ser visto nas reações 39 a 42. Este processo pode se repetir por várias vezes formando longas sequências de polienos na cadeia macromolecular [ZAHARAN, 1986].



Estes polienos formados no processo de degradação podem ser detectados por várias técnicas. A energia de absorção dos polienos depende do seu comprimento, ou seja, do número de duplas ligações conjugadas, tornando possível o estudo de sua formação por espectroscopia de uv-visível [HILLEMANS, 1993], o qual apresenta um λ_{max} característico.

Observa-se na literatura [ABBÁS, 1978], que a quantidade média de duplas conjugadas varia de 7 a 14, dependendo da temperatura utilizada e da quantidade de cloro alílico presente no polímero virgem. A partir de 7 duplas já é possível observar coloração no polímero, que é intensificada com o aumento das zonas poliênicas [AGNELLI, 1996]. Dependendo do número de duplas conjugadas, o cromóforo absorve em diferentes comprimentos de onda, sendo

muito difícil precisar a posição exata das absorções de cada polieno presente no PVC.

Quando polienos de vários comprimentos estão presentes, como é o caso do PVC degradado, uma sobreposição extensiva ocorre e o espectro não mostrará as bandas características de cada polieno isolado, mas sim a envoltória resultante da somatória das bandas dos vários polienos presentes [SBAMPATO, 1984].

Foram obtidos os espectros de reflectância difusa para o bolus irradiado com raios gama e feixe de elétrons na faixa de comprimento de onda de 360 a 740nm, em função da dose, mostrados nas Figuras 15 e 16.

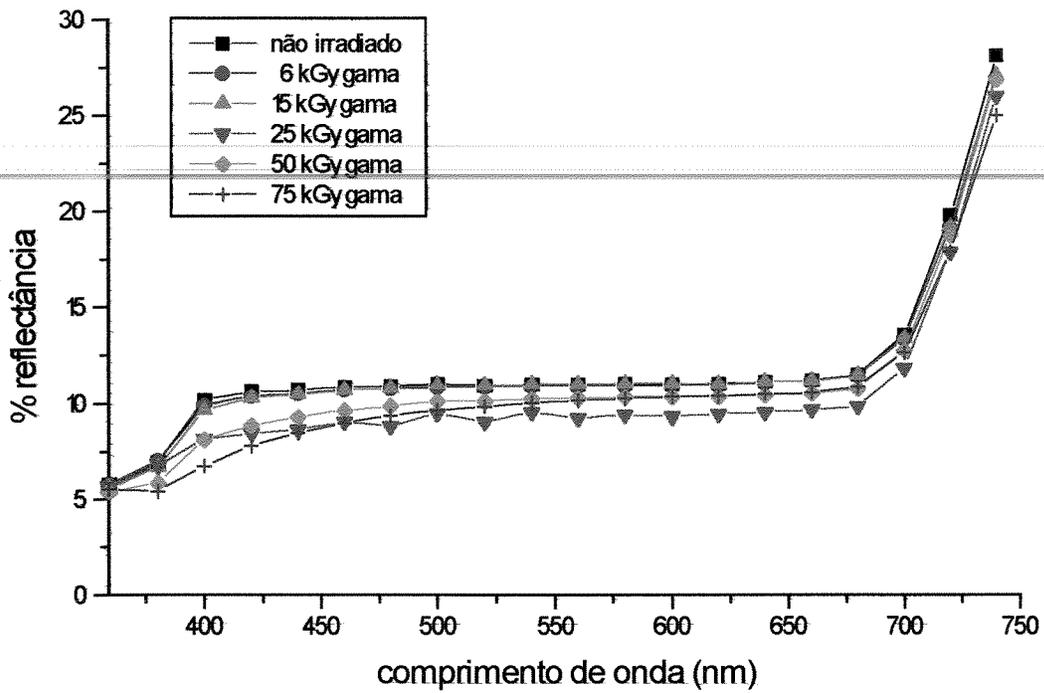


Figura 15. Efeito da dose na % de reflectância para o bolus irradiado com raios gama.

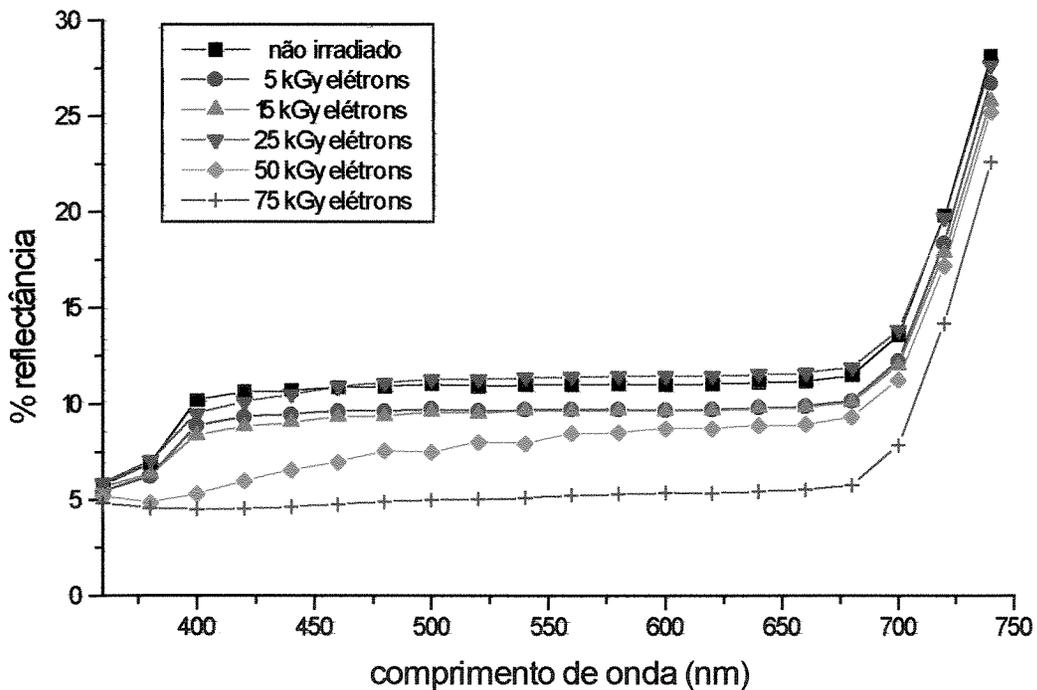


Figura 16. Efeito da dose na % de reflectância para o bolus irradiado com feixe de elétrons.

A partir do valor de % de reflectância (R) a 514nm, foi possível calcular a razão entre o coeficiente de absorção K e o coeficiente de espalhamento S a um dado comprimento de onda (Tabela 9) Esta relação é mostrada na Equação de Kubeka-Munk (equação 43) [JUDD & WYSZECK, 1983]:

$$\frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (43)$$

Segundo [HILLEMANS, 1993], a absorbância a 514nm é uma medida do λ_{\max} para o polieno com 14 duplas conjugadas. Entretanto, polienos com diferentes λ_{\max} podem estar se formando, além de outros grupos cromóforos provenientes do DOP.

Tabela 9. Valores de unidades de absorbância (K/S) a 514nm em função da dose.

DOSE (kGy)	UNIDADES DE ABSORBÂNCIA (K/S) A 514nm	
	GAMA	ELÉTRONS
0	3,621	3,621
5	-	3,661
6	3,661	-
15	3,670	4,305
25	4,456	3,491
50	3,948	5,433
75	4,177	9,480

O efeito da dose nos valores de unidades de absorvância (K/S) pode ser visualizado na Figura 17, que foi obtida a partir da Tabela 9.

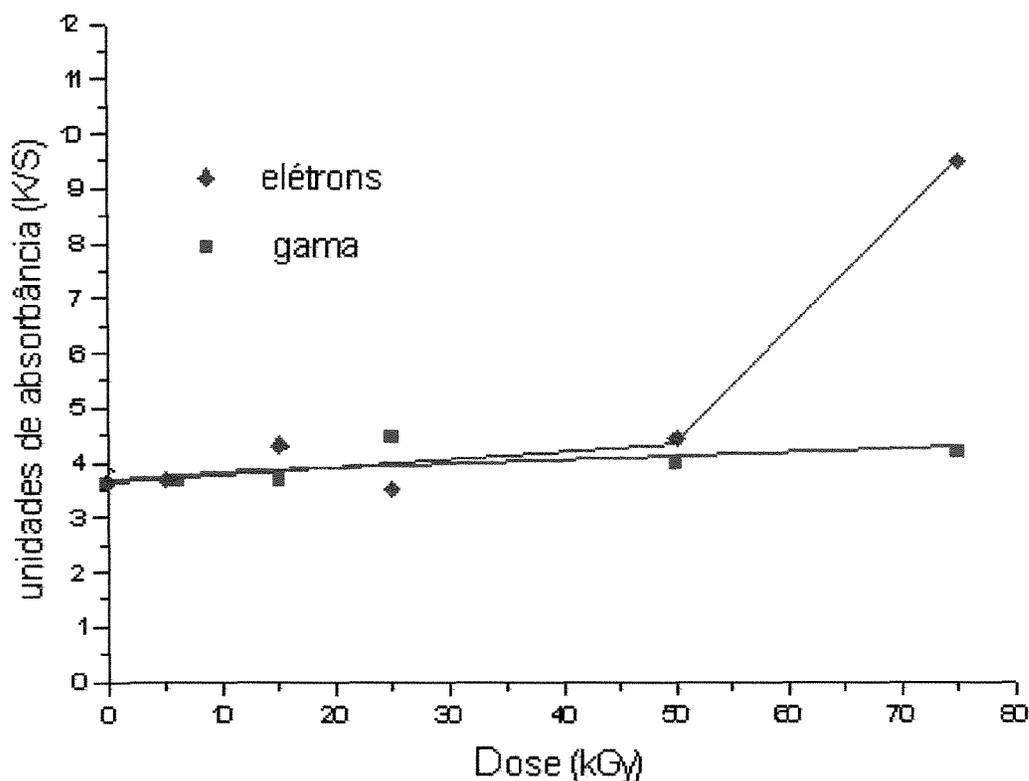


Figura 17. Efeito da dose nos valores de unidade de absorvância (K/S) a 514nm.

Observa-se que antes de irradiado, o bolus já apresenta políenos porque o valor de $(K/S) = 3,6$ (Figura 17). Entretanto, a sua coloração ainda não é visível.

Esta quantidade permanece praticamente constante até 50kGy. Este intervalo inicial corresponde, provavelmente, aos cloros alílicos originalmente presentes no PVC. O rápido aumento da formação de políenos a partir de 50kGy, para o bolus irradiado com elétrons, indica que novos sítios instáveis podem estar sendo formados por transferência radicalar ou por átomos de cloro instáveis

ligados a um carbono terciário em pontos de ramificação. Estes cloros têm frequentemente sido sugeridos como possíveis sítios de iniciação [ABBÁS, 1978].

Abbas observou que depois de um certo tempo de tratamento térmico a formação de novas sequências diminui continuamente, passando a se comportar como uma constante, que pode ser explicado por uma tendência ao decréscimo da transferência radicalar de cadeia, ou pelo fato de que a maior parte das estruturas instáveis já foram ativadas. Neste trabalho o bolus não foi submetido a um tratamento térmico e sim exposto à radiação ionizante.

Como a energia de absorção é dependente do comprimento do polieno, o fato de que as amostras irradiadas com raios gama terem tonalidade diferente das amostras irradiadas com elétrons, pode ser devido à formação de polienos com comprimentos diferentes em cada caso.

É importante lembrar que foi investigado apenas a formação de cromóforos provenientes do PVC. Outras espécies cromóforas provenientes da radiólise do DOP, como os radicais fenóxi, podem e devem estar se formando.

A dose de radiação utilizada em radioterapia por sessão é cerca de 2,5rads, ou seja, $2,5 \times 10^{-5}$ kGy. Como cada paciente sofre no máximo 40 sessões, a dose máxima de exposição do bolus será de 0,001kGy. Portanto, o bolus em estudo pode ser utilizado 40 vezes, sem qualquer amarelecimento do material.

O amarelecimento do bolus, quantificado pelo índice de amarelecimento e a formação de polienos, caracterizada pela espectroscopia uv visível, que sugerem a ocorrência de alterações estruturais no material.

6.2. MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS

Com o intuito de verificar as modificações estruturais que pudessem estar ocorrendo com o bolus após a irradiação, os seguintes métodos de caracterização foram utilizados: espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectrometria de massa (EM) e ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN).

6.2.1. FT-IR

O espectro de FT-IR do PVC comercial, preparado pelo método de pastilha de KBr, e as suas atribuições encontram-se, respectivamente, na Figura 18 e na Tabela 10.

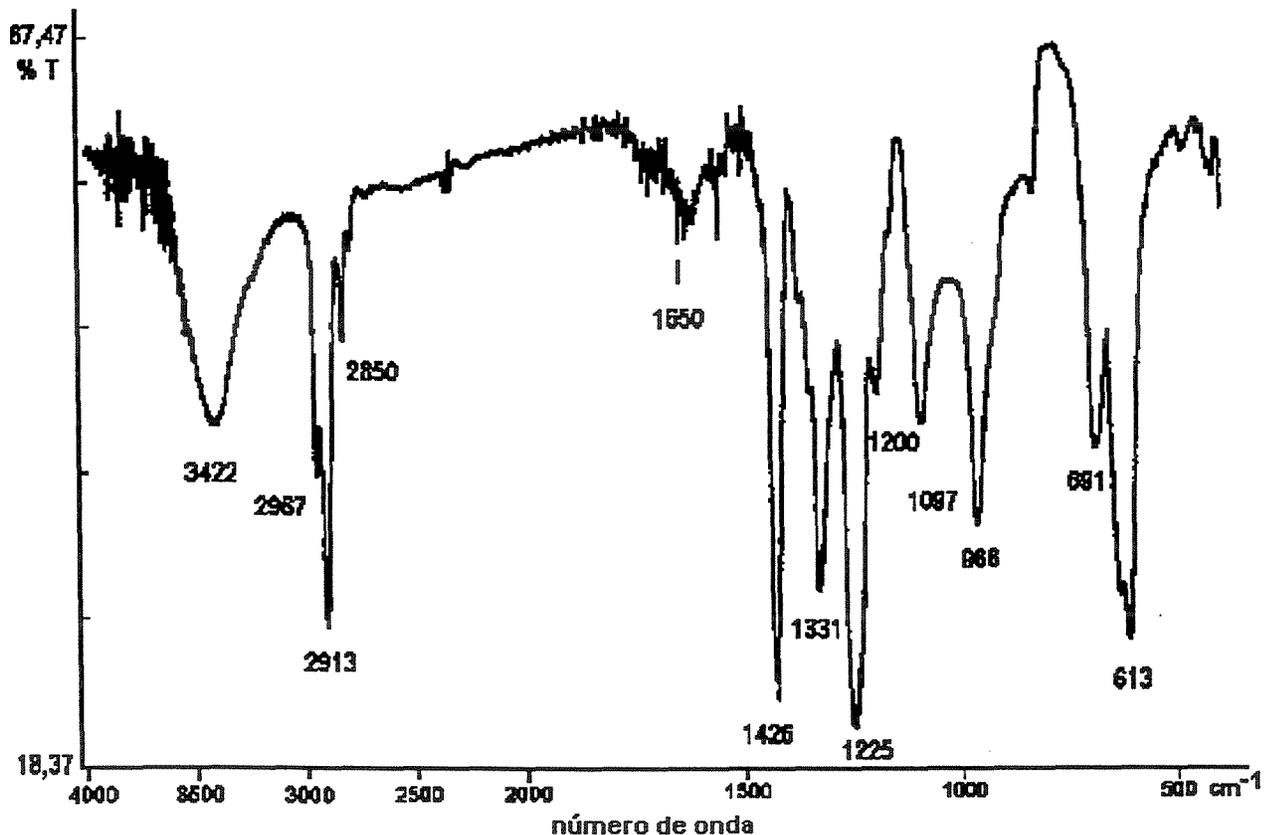


Figura 18. Espectro de FT-IR do PVC comercial.

Tabela 10. Atribuições das bandas do espectro de FT-IR do PVC comercial [SBAMPATO, 1984].

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
~ 3422	v (OH)
2967	v (CH)
2913	v (CH ₂) assimétrica
2850	v (CH ₂) simétrica
1650	v (C=C) ; δ (OH)
1426	δ (CH ₂)
1331	δ (CH)
1255	δ (CH)
1200	ω (CH)
1097	v (C-C)
966	δ (CH ₂)
692	v (C-Cl)
615	v (C-Cl)

ω = deformação angular simétrica fora do plano; δ = deformação angular
v = estiramento axial

No espectro do PVC comercial, pode-se observar uma banda larga em cerca de 3422cm⁻¹, característica de grupos OH, que pode ser atribuída à umidade do KBr.

A banda em 2967cm⁻¹, foi atribuída ao estiramento de CH enquanto que as bandas em 2913 e 2850cm⁻¹ são referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico de CH₂.

A banda fraca em 1650cm⁻¹, que corresponde estiramento de C=C, foi atribuída às duplas ligações já existentes no polímero virgem antes da etapa de processamento. Esta banda, pode estar mascarada pela banda deformação angular da ligação OH proveniente da umidade do KBr.

As bandas em 1255 e 1200 cm^{-1} referem-se, respectivamente, à deformação axial simétrica da ligação C-Cl e à deformação angular simétrica fora do plano da ligação C-Cl e as bandas em 692 e 615 cm^{-1} correspondem a deformação axial da ligação C-Cl.

O espectro de FT-IR do DOP, obtido pelo método de filme sem a utilização de solvente, e as suas atribuições encontram-se, respectivamente, na Figura 19 e na Tabela 11.

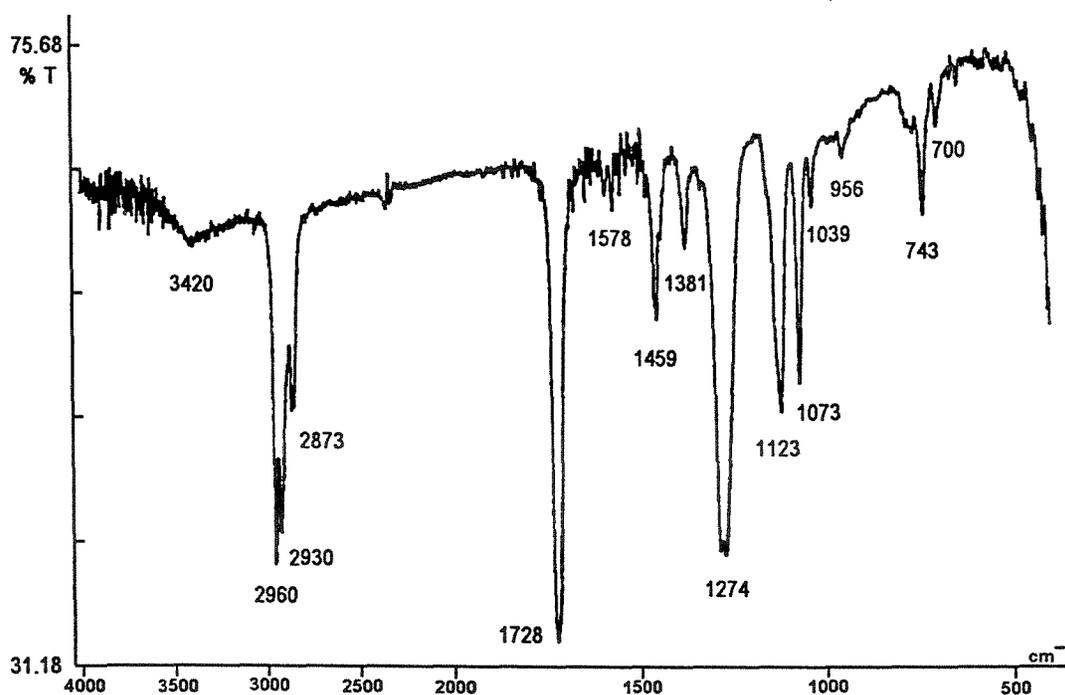


Figura 19. Espectro de FT-IR do DOP.

Tabela 11. Atribuições das bandas do espectro de FT-IR do DOP puro.

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
~ 3420	v (OH)
2960	v (CH)
2930	v (CH ₃) assimétrica
2873	v (CH ₃) simétrica
1728	v (C=O) éster
1599	v (C=C) aromático
1578	v (C=C) aromático
1459	δ (CH ₂) simétrica
1381	δ (CH) simétrica do grupo CH ₃
1274	v (C-O)
1123	δ (CH) fora do plano aromático
743	δ (CH) fora do plano aromático
700	δ (CH ₂) assimétrica

v = estiramento; δ = deformação angular

No espectro de FT-IR do DOP, pode-se observar uma banda muito fraca em 3420cm⁻¹, característica de grupos OH, mas que pode ser confundida com as franjas de interferência.

A banda em 2960cm⁻¹ refere-se ao estiramento de C-H, enquanto que as bandas em 2930 e 2873cm⁻¹, referem-se, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico de CH₃.

Observa-se também duas bandas de absorção bastante intensas em 1728 e 1274cm⁻¹, provenientes dos estiramentos de C=O e C-O.

A banda mais importante e que fornece mais informações sobre a estrutura dos compostos aromáticos, situa-se na região entre 900 e 675cm⁻¹. Esta banda é

observada em 743cm^{-1} . Outra banda em 1123cm^{-1} também foi observada. Ambas foram atribuídas às deformações angulares fora do plano das ligações C-H do anel aromático. Foram observadas também duas bandas em 1599 e 1578cm^{-1} , que correspondem aos estiramentos das ligações C=C do anel.

A banda em 1381cm^{-1} corresponde à deformação angular simétrica das ligações CH do grupamento metila enquanto que as bandas em 1459 e 700cm^{-1} foram atribuídas às deformações angulares simétrica e assimétrica de CH_2 .

As bandas referentes à ligação C-C são fracas e aparecem na região complicada do espectro situada entre 1200 e 800cm^{-1} . Estas bandas, em geral são de pouca importância na identificação.

Os espectros de FT-IR do bolus não irradiado foram feitos por dois métodos diferentes. O primeiro, feito pelo método de reflexão interna múltipla, sem utilização de THF, encontra-se na Figura 20a e o segundo foi feito pelo método de filme, utilizando THF como solvente, encontra-se na Figura 20b.

Comparando-se os espectros obtidos por métodos diferentes, pode-se verificar a presença de uma banda larga em 3424cm^{-1} no espectro obtido por filme utilizando THF como solvente (Figura 20b), que não é observada no espectro da Figura 20a. É interessante observar também o aparecimento de um ombro na banda de C=O em 1765cm^{-1} que só foi observado no espectro da Figura 20b.

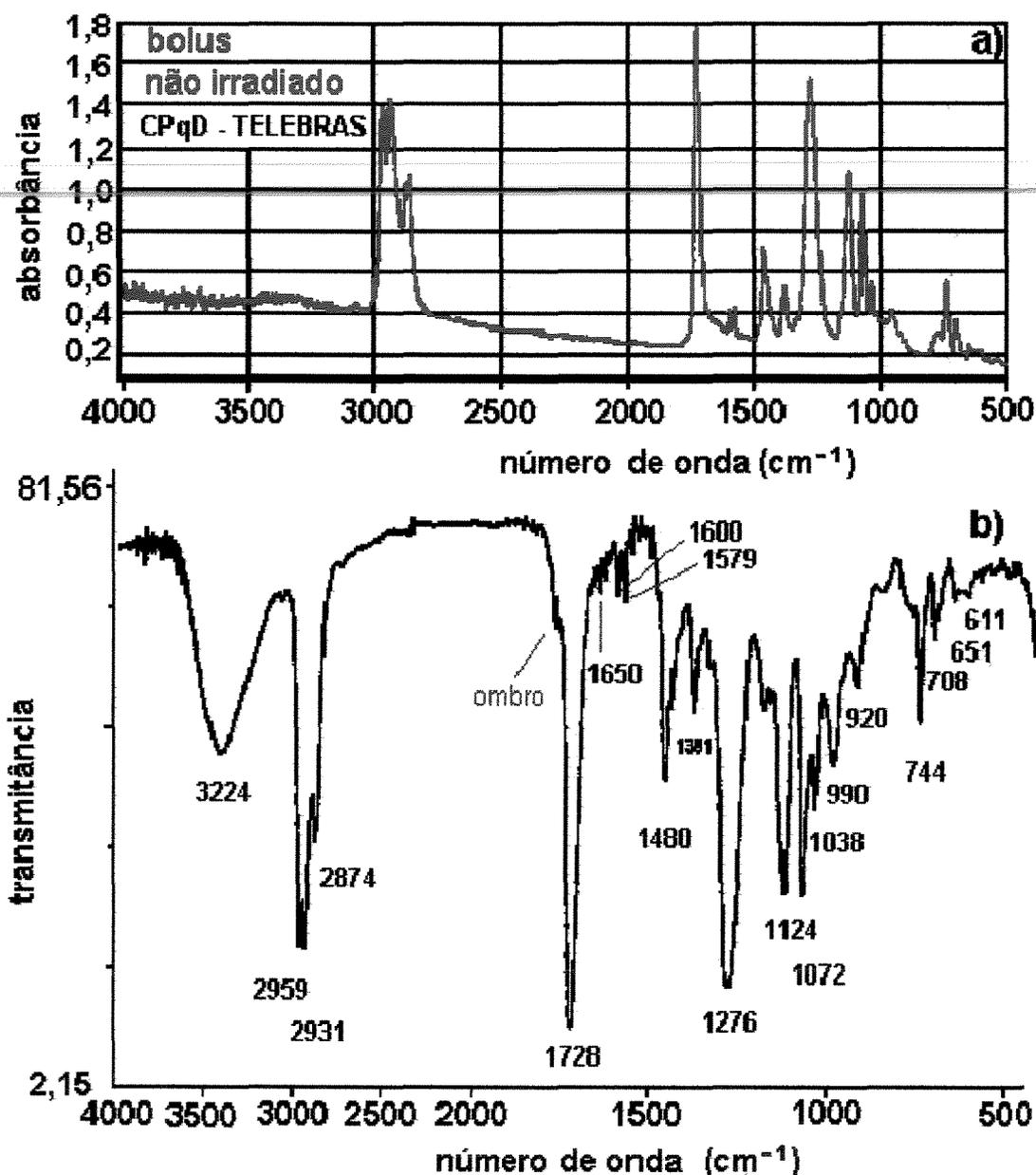


Figura 20. Espectros de FT-IR do bolus não irradiado. a) reflexão interna múltipla; b) método de filme utilizando THF como solvente.

O aparecimento das bandas em 3424 e 1726cm^{-1} pode ser explicado pela presença do solvente utilizado (THF), o qual já estava oxidado, devido às bandas (1720 e 1765cm^{-1} , referente a $\text{C}=\text{O}$) e (3224cm^{-1} , referente a OH), conforme pode-se ver através do espectro de FT-IR do THF utilizado, mostrado na Figura 21.

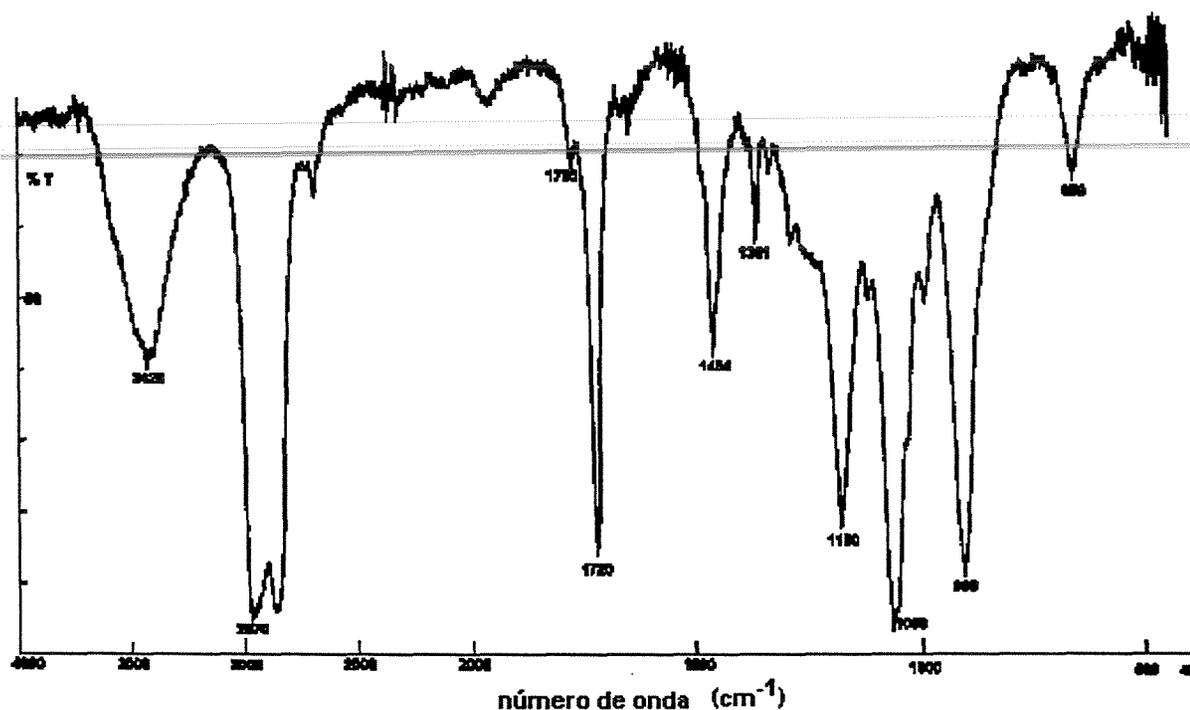


Figura 21. Espectro de FT-IR do THF.

Os espectros de FT-IR para o bolus irradiado com raios gama e com feixe de elétrons encontram-se, respectivamente nas Figuras 22 e 23.

A banda em 3426cm^{-1} tem intensidade aleatória nos espectros das Figuras 22 e 23, mostrando que o THF não foi totalmente eliminado nos experimentos. Isto aconteceu devido ao método de preparação dos filmes, onde as amostras de bolus foram dissolvidas em THF e deixadas evaporar. Os filmes foram colocados em uma janela de KBr e secos com secador de cabelos. Desta forma, todos os espectros apresentam uma concentração maior ou menor de THF, de modo que nos espectros onde a concentração de THF é maior (Fig. 22, amostra irradiada a 6kGy) e (Fig. 23, amostras irradiadas a 5, 15, 25 e 50kGy) são acompanhadas do ombro a 1765cm^{-1} e nos espectros onde a concentração de THF é menor (Fig. 22, amostras irradiadas a 15, 25, 50 e 75kGy) e (Fig. 23, amostra irradiada a 75kGy) não se observa o ombro a 1765cm^{-1} .

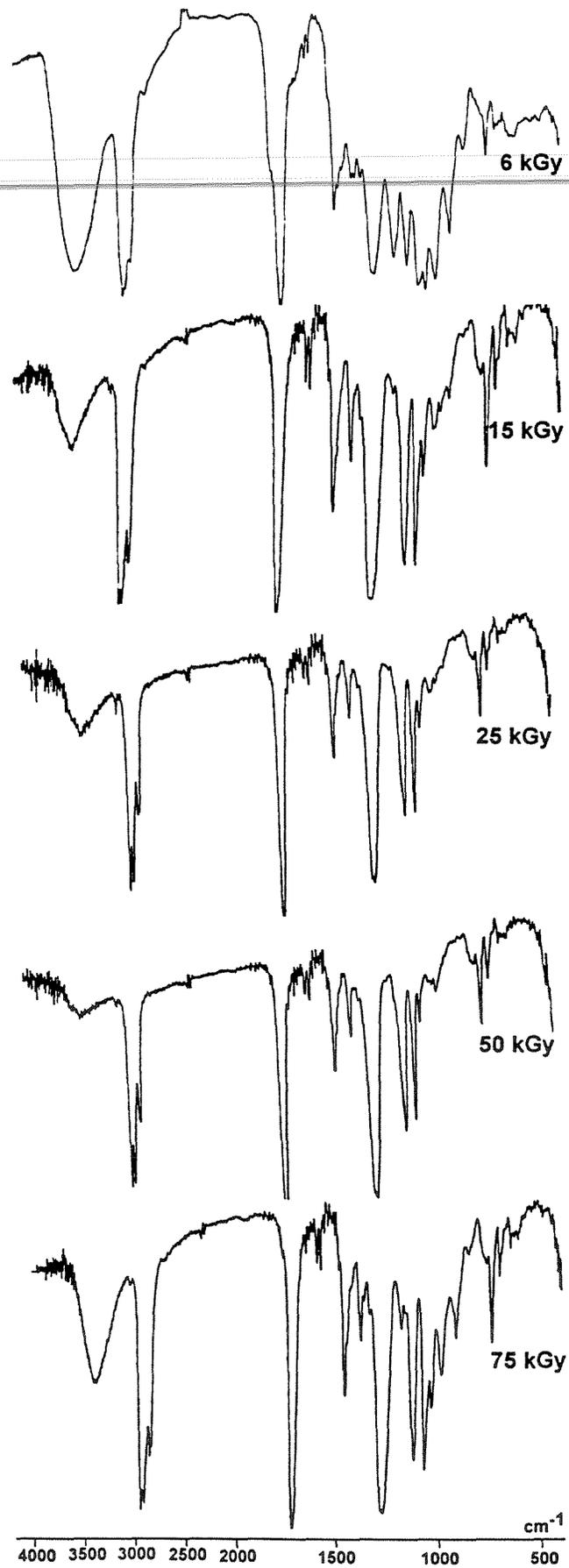


Figura 22. Espectros de FT-IR do bolus irradiados com raios gama.

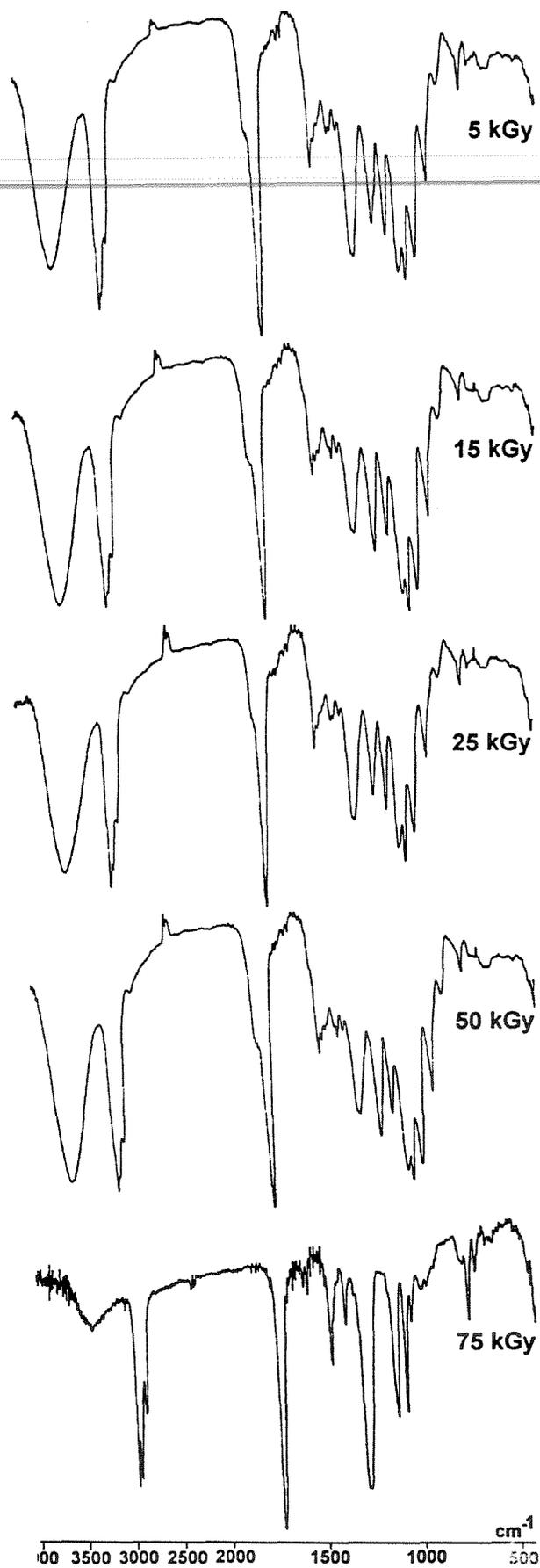


Figura 23. Espectros de FT-IR do bolus irradiados com feixe de elétrons.

Os índices de C=C do bolus, mostrados na Tabela 12, foram determinados através da relação A_{1650}/A_{743} , onde A_{743} é a absorvância correspondente à deformação angular fora do plano das ligações C-H dos anéis aromáticos. Para efeito de cálculo, considerou-se que essa banda não se altera após a irradiação, sendo proporcional à quantidade de DOP presente no bolus. O efeito da dose e taxa de dose no índice de C=C, encontra-se na Figura 23, obtida a partir da Tabela 12.

Tabela 12. Valores de índice de C=C do bolus normalizados em relação ao maior valor.

GAMA		ELÉTRONS	
Dose (kGy)	A_{1650}/A_{743}	Dose (kGy)	A_{1650}/A_{743}
0	5,59	0	5,59
6	3,82	5	2,65
15	5,00	15	4,71
25	9,40	25	6,47
50	9,12	50	7,35
75	6,76	75	10,00

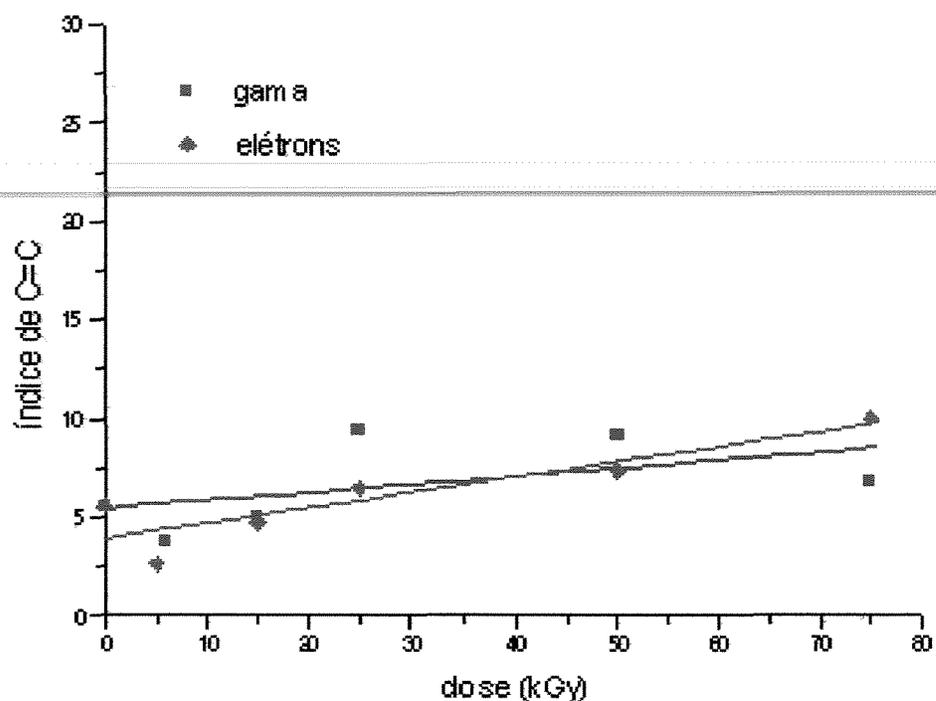


Figura 24. Efeito da dose e taxa de dose no índice de C=C do bolus.

Os índices de carbonila, mostrados na Tabela 13, foram determinados através da relação A_{1771}/A_{743} . O efeito da dose e taxa de dose no índice de carbonila, encontra-se na Figura 25, obtida a partir da Tabela 13.

Tabela 13. Valores de índice de carbonila do bolus normalizados em relação ao maior valor.

GAMA		ELÉTRONS	
Dose (kGy)	A_{1725}/A_{743}	Dose (kGy)	A_{1725}/A_{743}
0	3,69	0	3,69
6	5,73	5	6,82
15	2,39	15	10,00
25	3,60	25	8,18
50	3,41	50	9,78
75	3,00	75	3,63

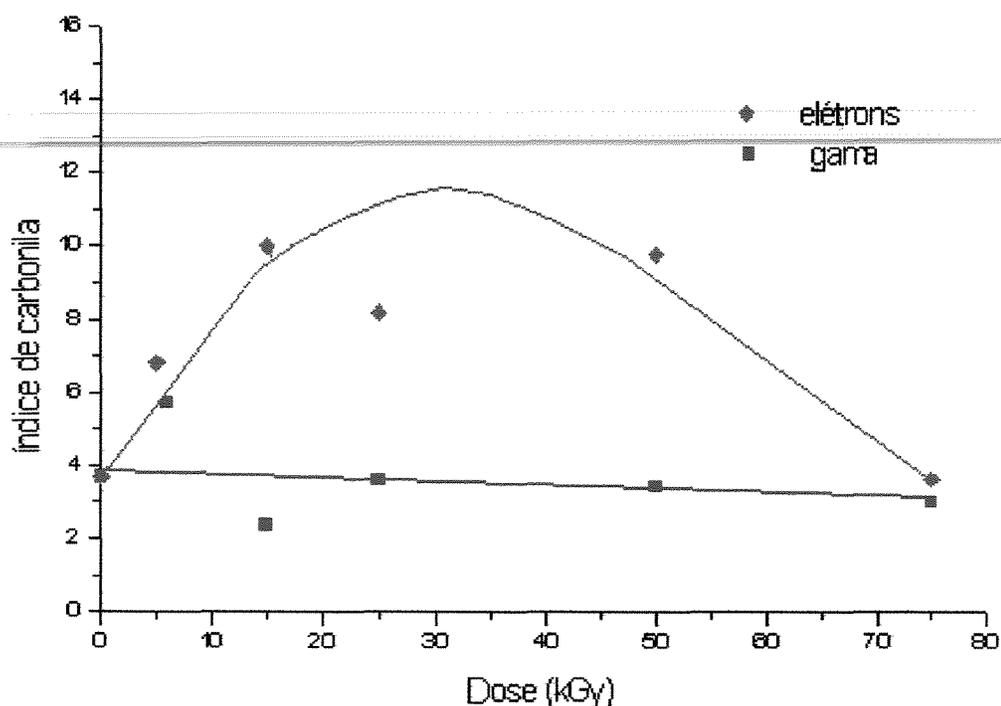


Figura 25. Efeito da dose e da taxa de dose no índice de carbonila do bolus.

Através da Figura 25, pode-se observar que a radiação gama não afeta os grupamentos carbonila do DOP, explicado por sua taxa de dose muito baixa. Entretanto, quando o bolus é irradiado com elétrons, observa-se uma tendência ao aumento do índice de carbonila até por volta de a 30kGy e em seguida uma brusca diminuição destes índices. Este fato pode ser explicado porque inicialmente pode estar predominando a ocorrência de oxidação do THF e após uma certa dose de irradiação, passa a predominar a eliminação de CO e CO₂ do DOP, como será visto na espectrometria de massas.

6.2.2. ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Como não foi feita a espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa, não foi possível separar e identificar outras substâncias que estão sendo volatilizadas ao mesmo tempo, na mesma temperatura que o DOP, pois o espectrômetro só detecta aquela que está saindo em maior quantidade.

Foram obtidos os TIC (Total Ion Chromatogram) do bolus não irradiado e irradiado a 75kGy com gama e elétrons (Figuras 26, 27 e 28). Estes TIC são reconstituídos a partir dos espectros de massa a uma razão de 1 espectro por segundo.

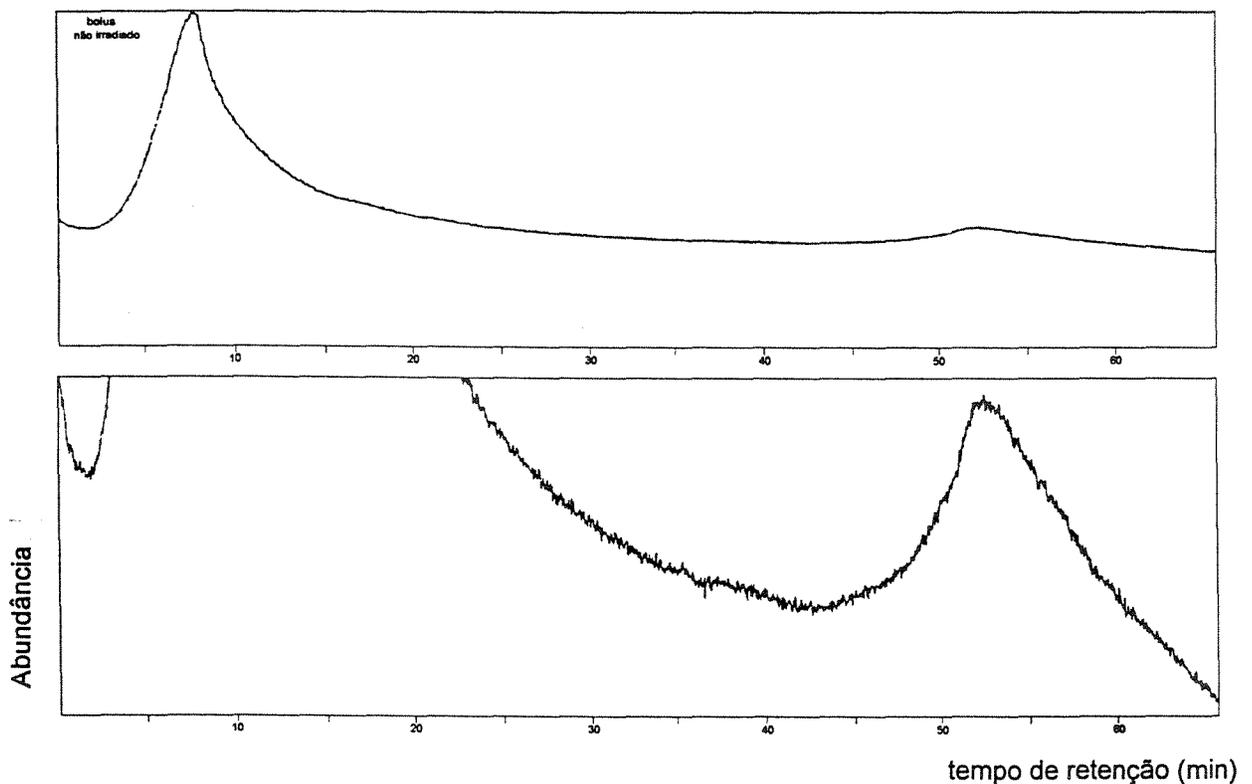


Figura 26. TIC do bolus não irradiado.

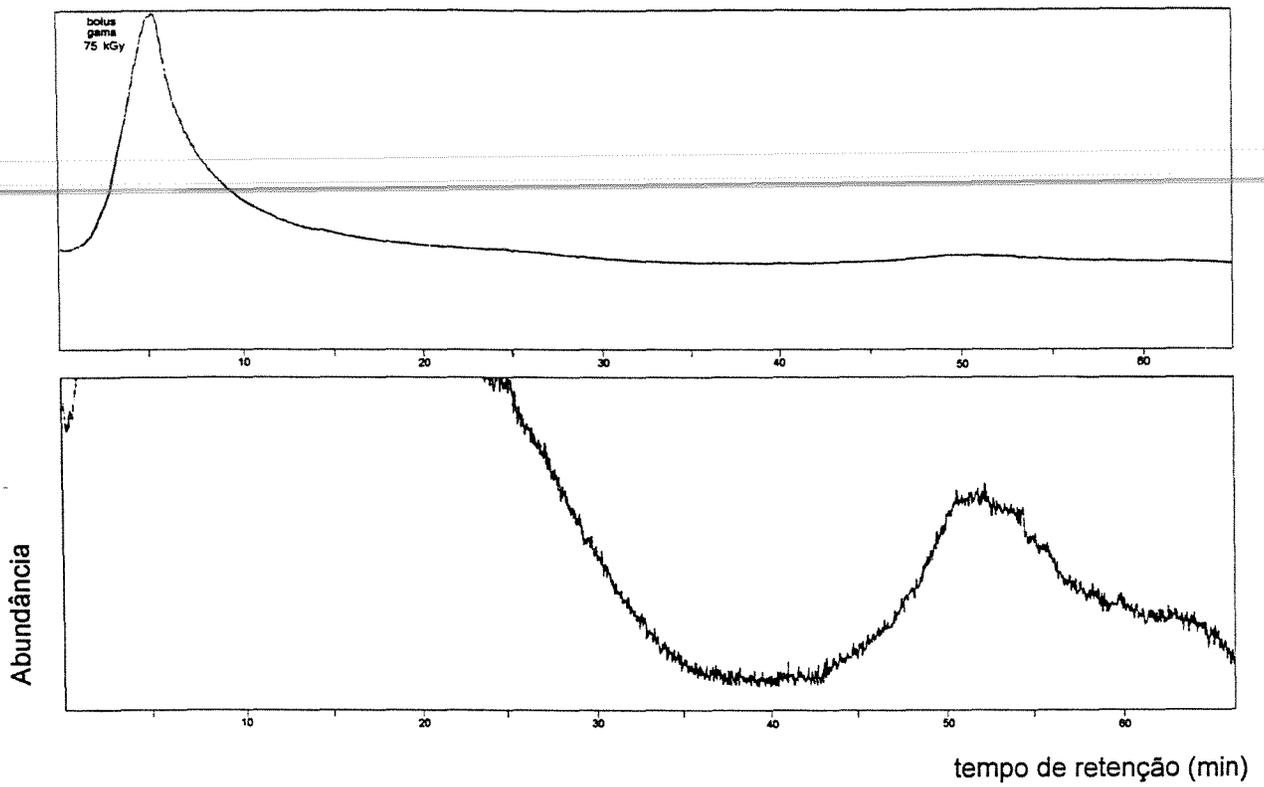


Figura 27. TIC do bolus irradiado a 75kGy com raios gama.

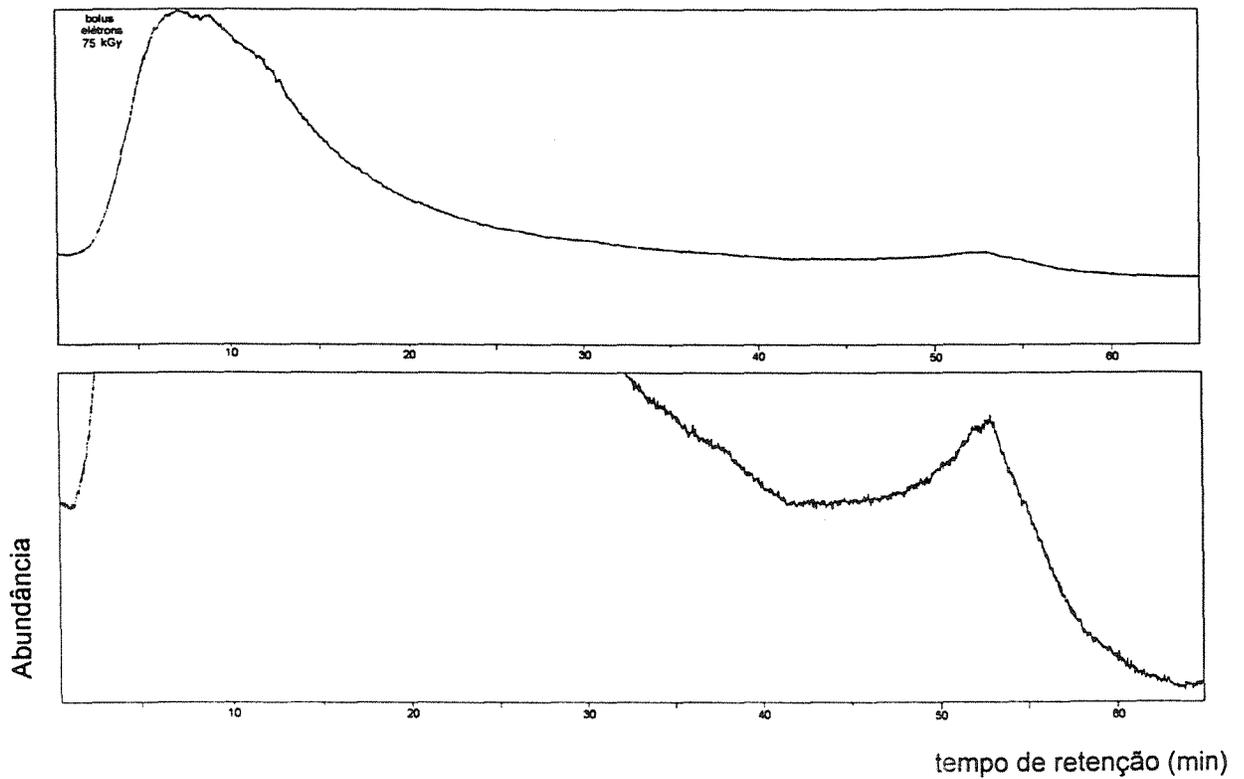


Figura 28. TIC do bolus irradiado a 75kGy com feixe de elétrons.

Observa-se nos três cromatogramas uma curva larga, bastante abundante, onde o ponto máximo apresenta tempos de retenção diferentes. Os espectros de massa obtidos desta curva mostram que a substância que está volatilizando é predominantemente o DOP.

Pode-se observar também que, para o bolus irradiado com raios gama e feixe de elétrons, o DOP está sendo volatilizado antes do que para o bolus não irradiado, mostrando que nas amostras mais degradadas o DOP volatiliza com mais facilidade.

Os valores dos tempos de retenção e as temperaturas de volatilização associadas a estes valores obtidos dos picos máximos das bandas largas para as três amostras estão mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Tempos de retenção e temperatura de volatilização obtidos dos picos máximos das bandas largas para as três amostras de bolus.

AMOSTRAS	tempos de retenção (min)	temperatura de volatilização (°C)
Bolus não irradiado	7,9	74,5
Bolus/gama/75kGy	5,5	62,5
Bolus/elétrons/75kGy	6,4	67,0

Pode-se observar também uma curva fraca, pouco abundante, que também aparece nos três cromatogramas. Os espectros de massas obtidos desta curva não foram associados a nenhum composto pela biblioteca do equipamento.

O espectro de massa obtido no pico máximo para o bolus não irradiado encontra-se na Figura 29, o qual é característico do espectro do DOP (informação obtida no banco de dados do equipamento).

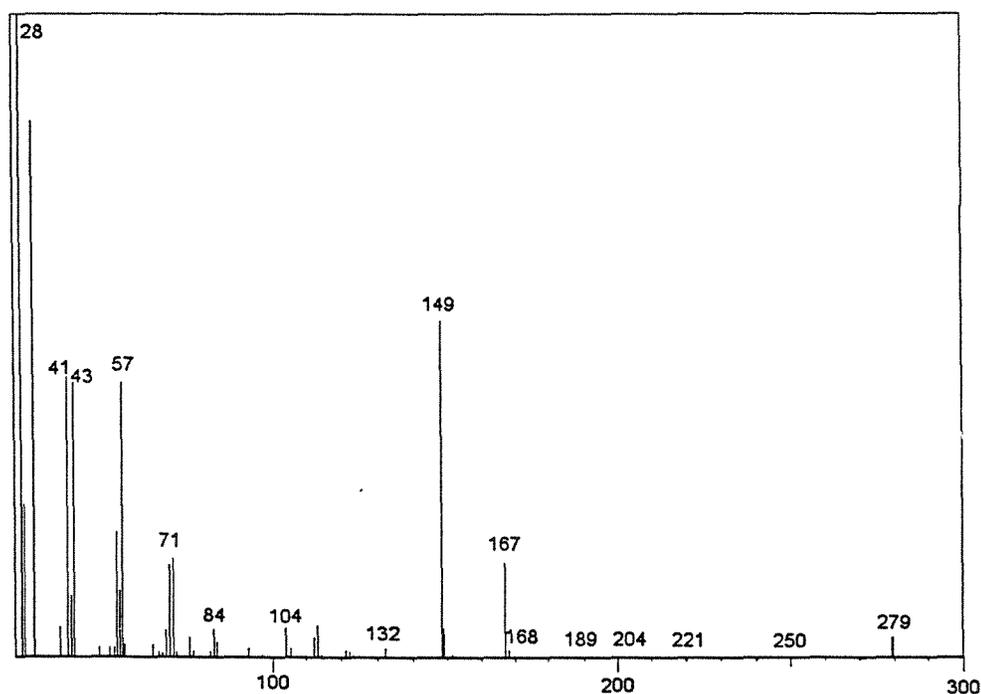
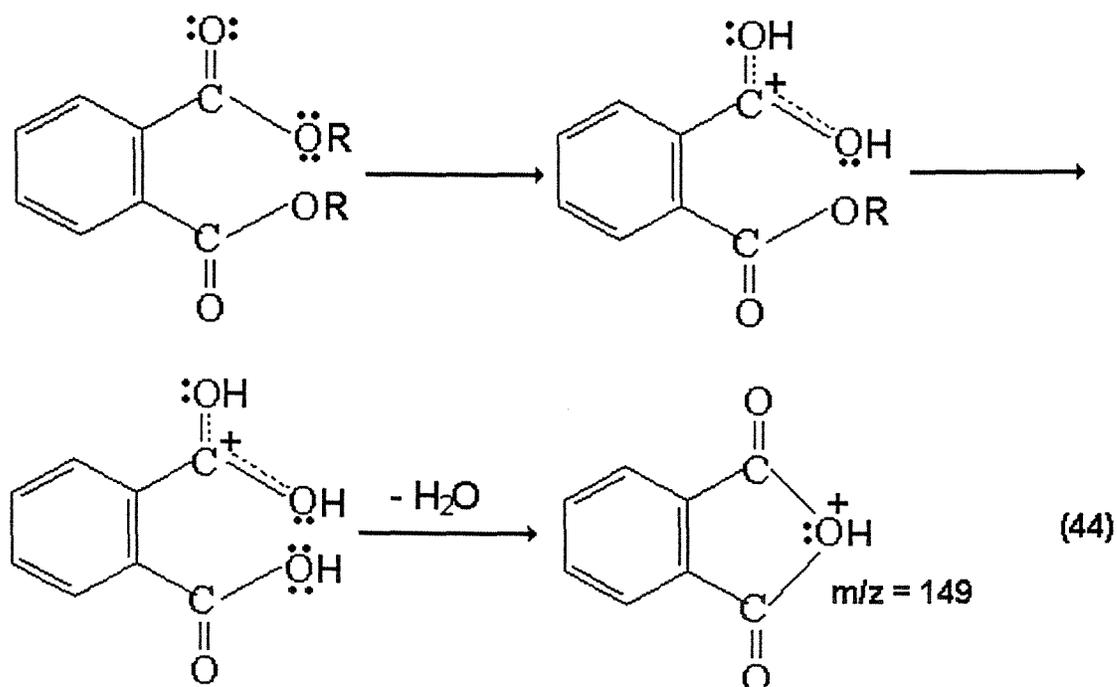


Figura 29. Espectro de massa do bolus não irradiado.

Não está mostrado neste espectro, mas não se observou o pico do íon molecular em m/z 390, o que já era esperado, pois, para ésteres de ácidos aromáticos, com o aumento do tamanho do grupo alifático, a intensidade do pico do íon molecular diminui rapidamente, tornando-se praticamente nula acima de C_5 .

Observa-se também um pico muito intenso de massa 149. Este fragmento é provavelmente formado por duas quebras da ligação éster envolvendo o

rearranjo de dois átomos de hidrogênio, e outro rearranjo de um átomo de hidrogênio, seguido pela eliminação de água, como mostrado na reação 44:



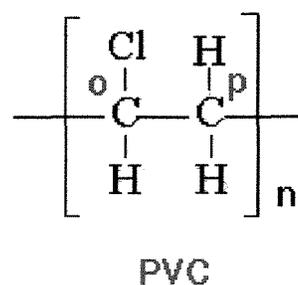
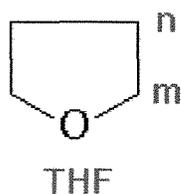
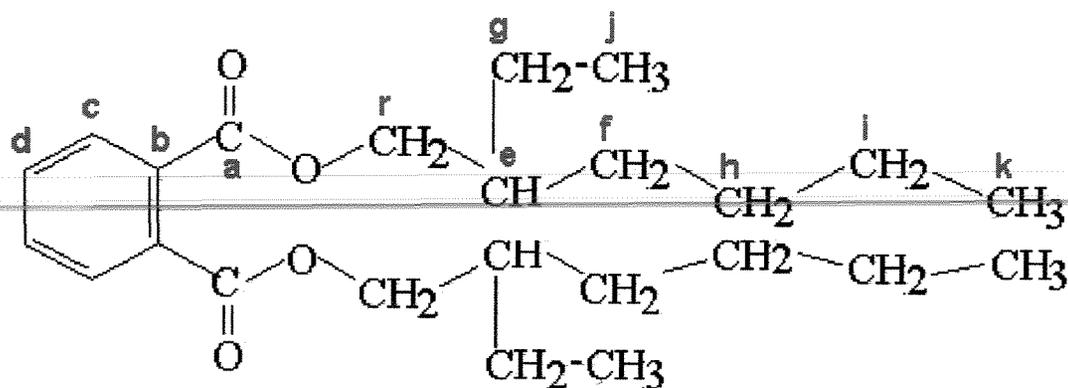
Observam-se 5 picos de alta intensidade em m/z 29, 43, 57, 70 e 84, afastados uns dos outros por 14 unidades de massa (CH_2), sendo que os picos em 43 e 57 são os de maior intensidade. Estes picos foram atribuídos aos fragmentos da cadeia alifática como mostrado a seguir:

6.2.3. RMN de ^{13}C

A seguir, encontra-se na Tabela 15, as atribuições, deslocamentos químicos, intensidade e variação de intensidade dos picos para o bolus não irradiado e irradiado com raios gama a 75kGy.

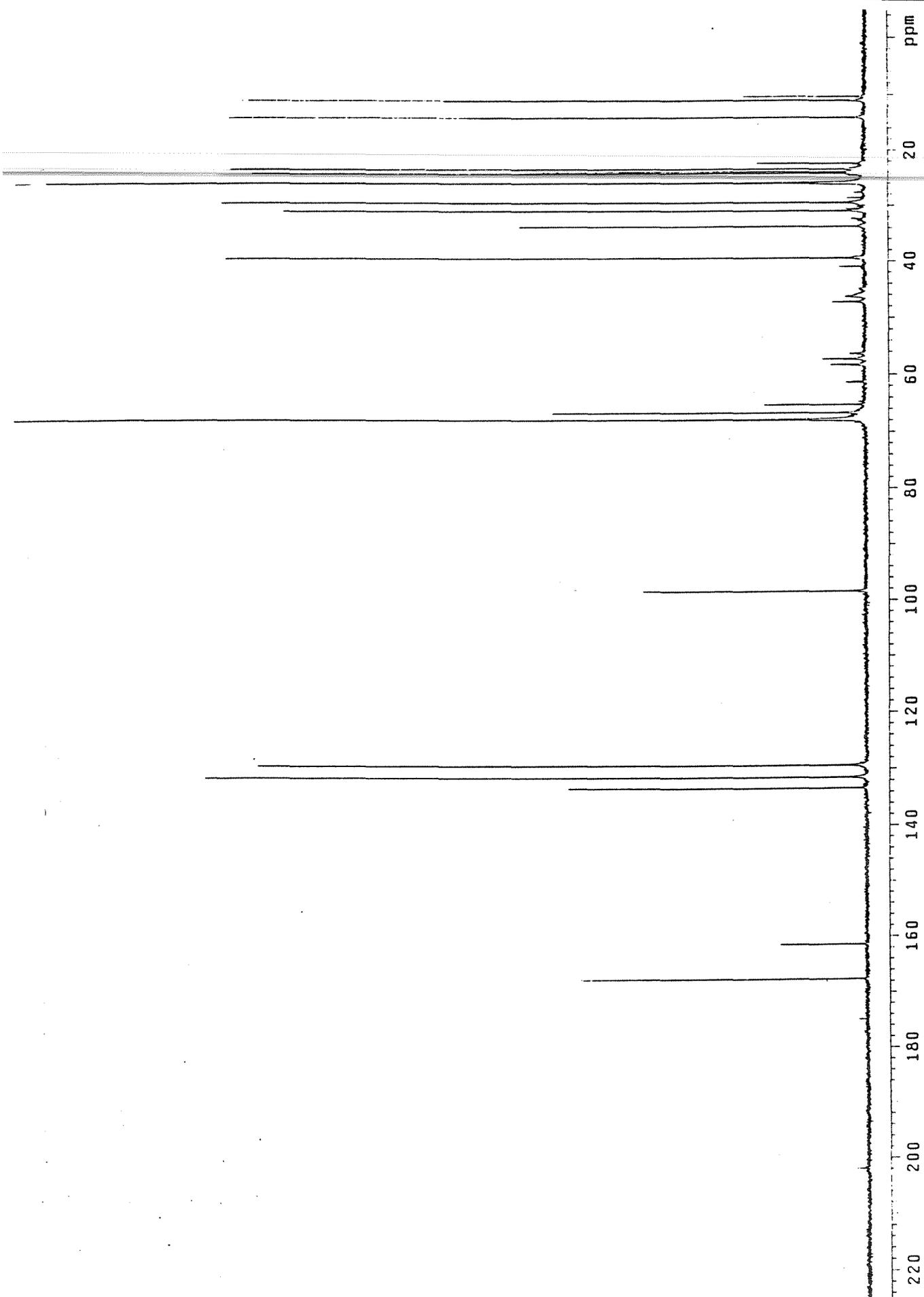
Tabela 15. RMN de ^{13}C do bolus não irradiado e irradiado com raios gama a 75kGy. As atribuições ao THF, DOP e PVC foram feitas com base na literatura [JOHNSON, 1972] [HUMMEL/SCHOLL, 1988] e [LEVY e col., 1980].

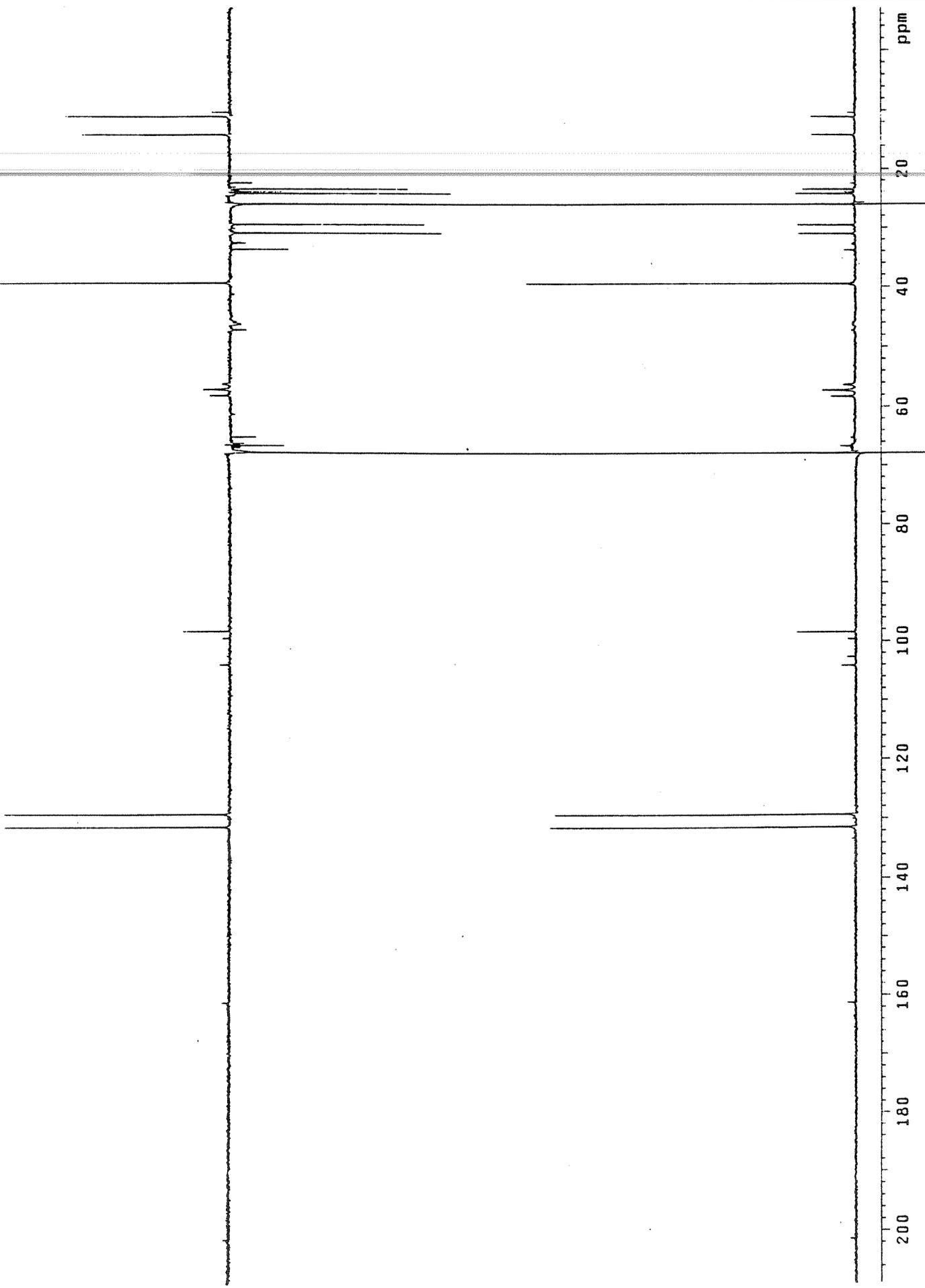
Índice	Deslocamento Químico (ppm)	Intensidade		Variação de intensidade
		não irradiada	raios gama (75kGy)	
a	167,6	52,0	53,6	+ 1,6
b	133,4	54,1	55,8	+1,7
c	131,4	122,5	124,1	+ 1,6
d	129,4	121,0	114,2	- 6,8
e	39,4	118,7	119,8	+ 1,1
f	30,9	113,9	109,2	- 4,7
g	29,5	120,5	120,5	0
h	24,2	117,0	115,1	- 1,9
i	23,4	120,8	119,0	- 1,8
j	14,1	123,5	119,8	- 3,7
k	11,0	118,7	117,1	- 1,6
r	66,7	30,6	58,7	+ 28,1
m	67,9	617,7	616,6	- 1,1
n	26,0	586,1	589,1	+ 3,0
o	58,2	6,3	6,3	0
o	57,2	7,8	7,8	0
o	56,3	2,5	2,5	0
p	47,2	5,9	5,9	0
p	46,3	3,4	3,4	0



Foram realizados os experimentos de RMN utilizando as sequências de pulso do tipo DEPT, com ângulos de pulso de 135° e 90° da amostra para auxiliar na identificação dos carbonos primários, secundários e terciários [BREITMAIER & VOELTER, 1978]

Os espectros de RMN de ^{13}C do bolus não irradiado, do DEPT de 135° e 90° deste e do bolus irradiado com raios gama a 75kGy, encontram-se, respectivamente, nas Figuras 30, 31 e 32.





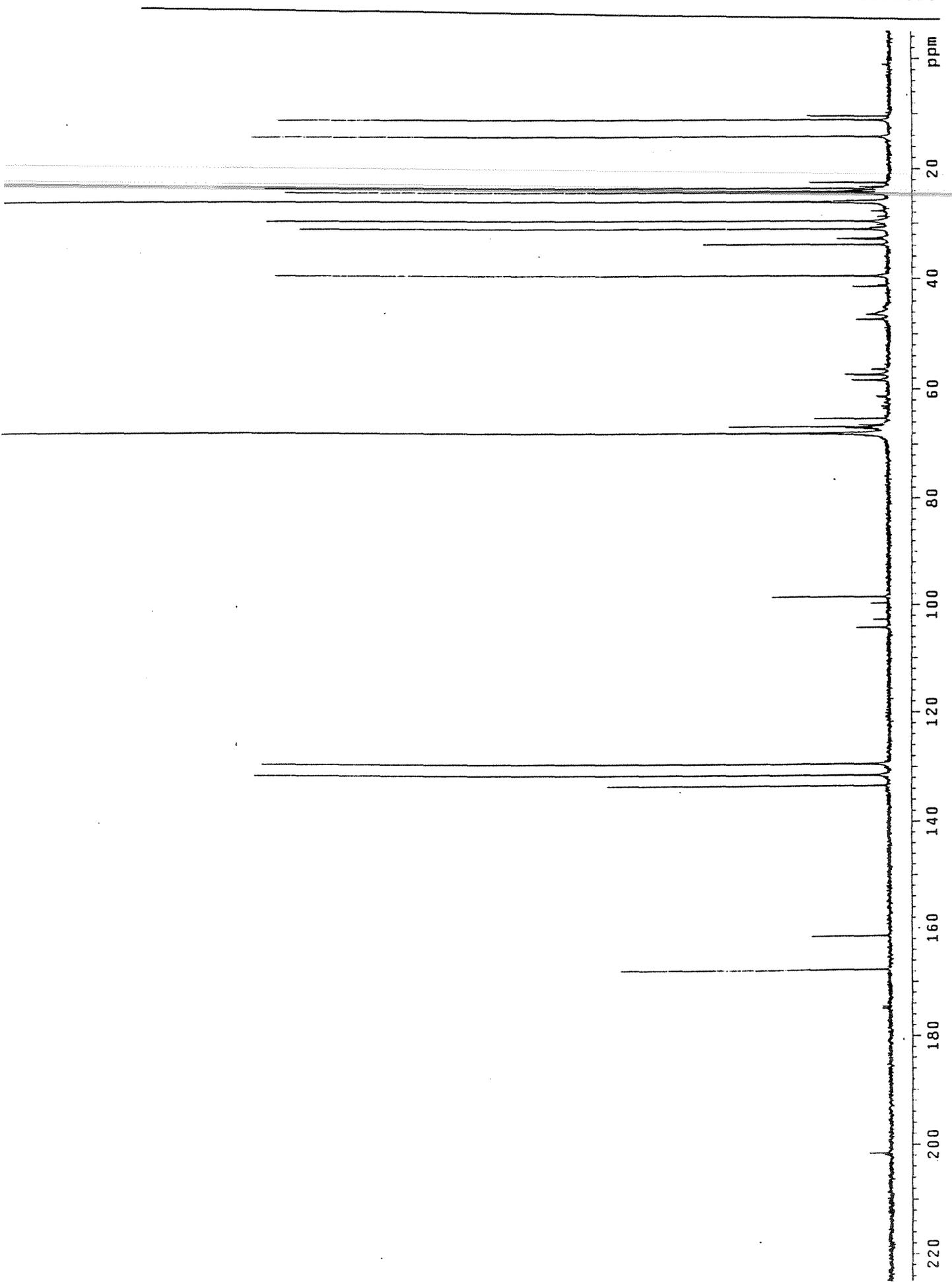


Fig. 1. ¹³C NMR spectrum of the compound. The chemical shift is in ppm.

Analisando a variação de intensidade dos picos, pode-se verificar que os picos referentes ao PVC e ao THF não sofrem nenhuma alteração, enquanto que as alterações de intensidade observadas para alguns picos atribuídos ao DOP foram muito baixas.

Depois da atribuição de todos os picos do DOP, do PVC e do solvente, restaram ainda uma série de picos. Estes picos estão relacionados na Tabela 16.

Tabela 16. Atribuições, deslocamentos químicos, intensidade e variação de intensidade e dos picos restantes.

Índice	Deslocamento Químico (ppm)	Intensidade		Variação de Intensidade
		não irradiada	irradiada	
y	98,5	22,1	41,7	+ 19,6
x	33,7	35,6	64,9	+ 29,3
α	23,9	34,4	61,5	+ 27,1
θ	22,4	14,9	20,2	+ 5,3
β	10,3	15,8	22,7	+ 6,9
γ	201,5	3,5	2,7	- 0,8
q	161,4	14,6	16,1	+ 1,5
s	65,2	14,0	19,0	+ 2,0
w	41,3	6,6	0	- 6,6
z	41,0	1,8	4,5	+ 2,7
u	104,1	5,8	0	- 5,8
v	102,7	2,5	0	- 2,5
t	99,7	3,2	0	- 3,2

Observa-se tanto para amostra não irradiada quanto para a amostra irradiada com gama a 75kGy, um pico em 201,5 de intensidade muito baixa, que é característico de aldeídos ou cetonas. Observa-se também vários picos referentes a CH_2 e CH e um último pico referente a um CH_3 . Pode ser que um aldeído esteja presente, em pouca quantidade, referente à oxidação do THF, como observado pela espectroscopia no infravermelho.

A partir dos resultados de índice de carbonila e da espectrometria de massas, já se pode concluir que quando o bolus é irradiado em altas doses com feixe de elétrons, ocorre cisão da cadeia principal do DOP, com a consequente eliminação de CO e CO_2 . Outra conclusão importante é que a radiação gama não afeta a molécula do DOP, mesmo em altas doses. Um estudo mais aprofundado sobre quais radicais podem estar se formando quando o bolus, o DOP e o PVC comercial são irradiados, será feito a seguir pelo método de ressonância paramagnética nuclear (RPE).

6.3. FORMAÇÃO DE RADICAIS

A formação de radicais na radiólise do PVC, do DOP e do bolus de PVC/DOP foram estudadas a 110K no vácuo e no ar.

Foram utilizados tubos de suprasil, especiais para RPE, que geralmente não apresentam sinal quando irradiados. Entretanto, como estes tubos são antigos e já foram irradiados muitas vezes, em alguns dos espectros das amostras é esperado aparecer o sinal do tubo, além do da amostra. Então, um tubo com sinal foi irradiado nas mesmas condições que as amostras e o espectro é mostrado na Figura 33:

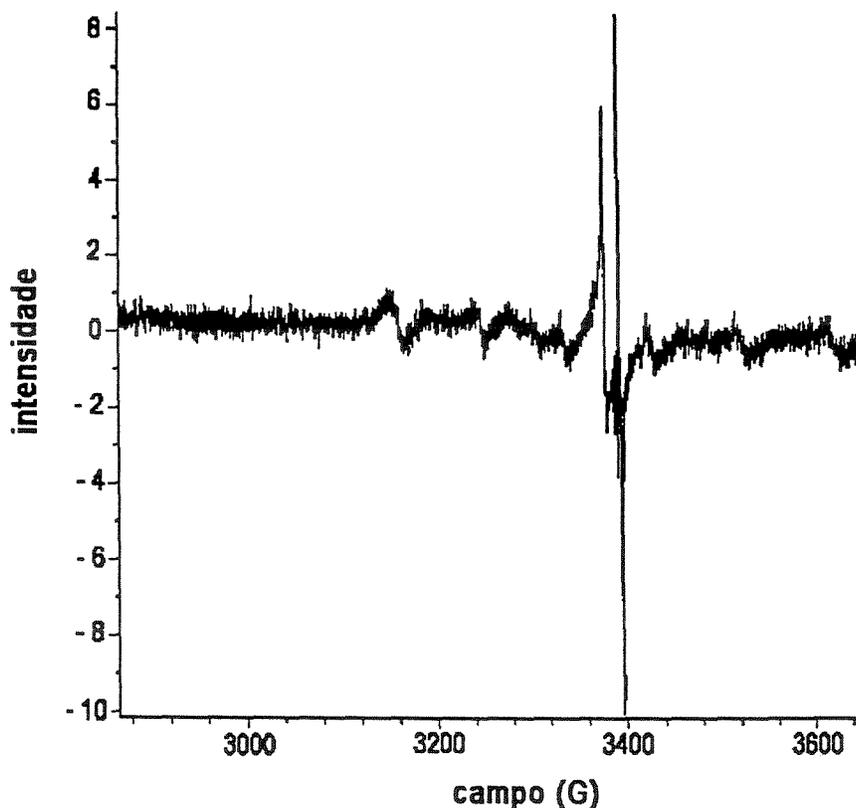


Figura 33. Espectro do tubo a 77K no vácuo.

O espectro do tubo foi obtido a uma frequência de 9509GHz, enquanto que todos os outros espectros das amostras foram obtidos a 9130GHz. Como a frequência está diretamente relacionada com o campo magnético em que ocorre a absorção de microondas, o sinal do tubo de todas as outras amostras deve aparecer em campos mais baixos que no tubo sem amostra. Por isso o sinal do tubo aparece em torno de 3400G enquanto que os dos tubos contendo as amostras aparecem em torno de 3260G.

No espectro do PVC obtido no vácuo a 110K (Figuras 34 e 35), pode-se observar a formação de um duplete com constante de acoplamento (a) de 507G, característico do $H\bullet$, um septeto com $a \cong 20G$ e o sinal do tubo em 3260G.

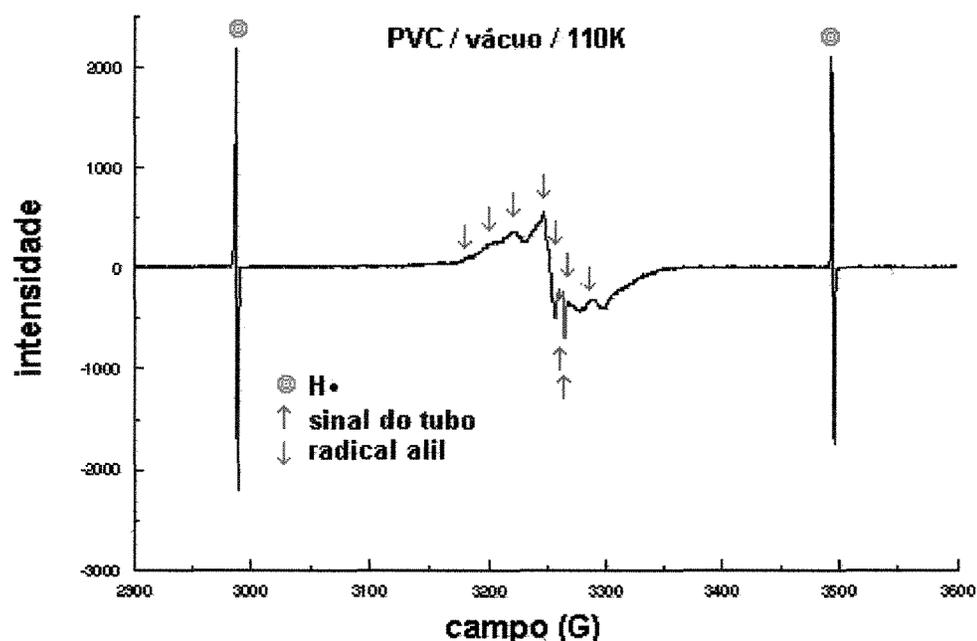


Figura 34. Espectro de RPE do PVC no vácuo a 110K.

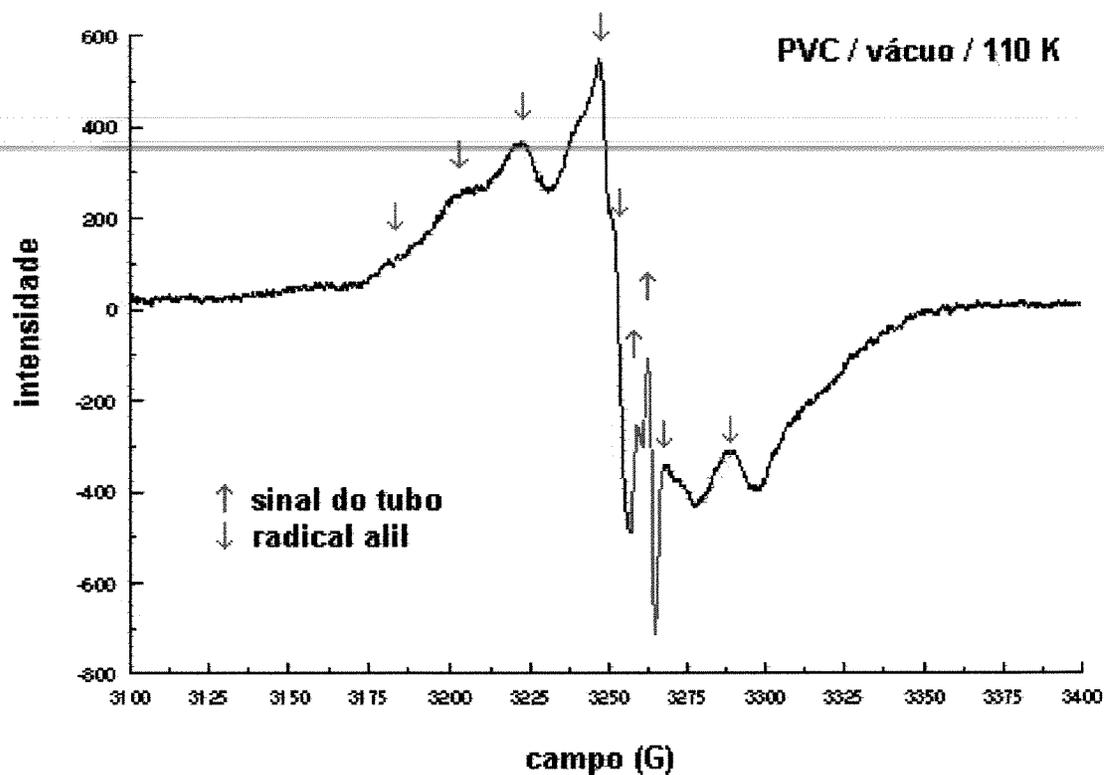


Figura 35. Ampliação dos picos centrais do espectro de RPE do PVC no vácuo a 110K.

Para identificar o septeto proveniente do PVC irradiado, o espectro foi comparado com os espectros dos possíveis radicais do PVC que podem se formar, os quais são mostrados na Figura 36.

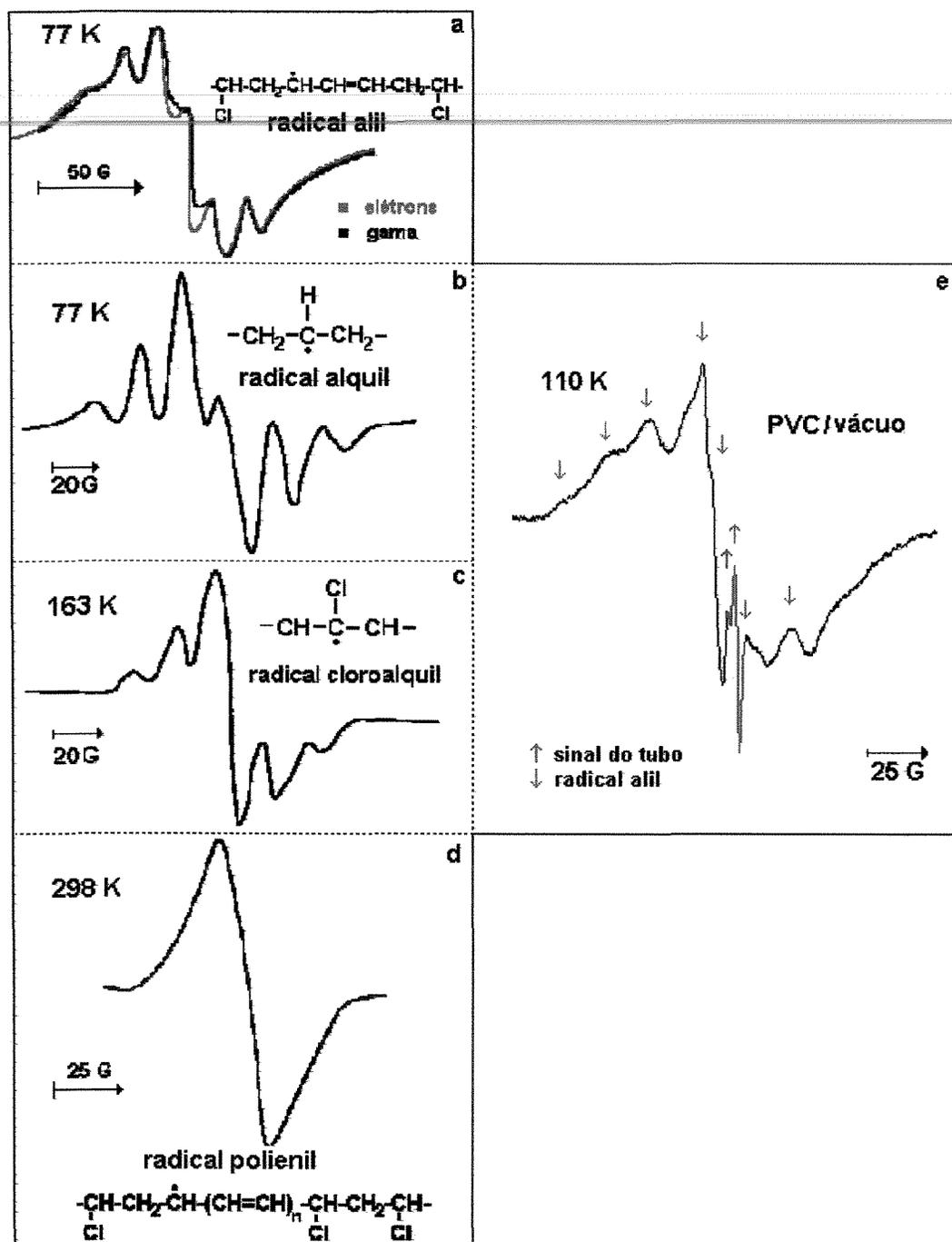
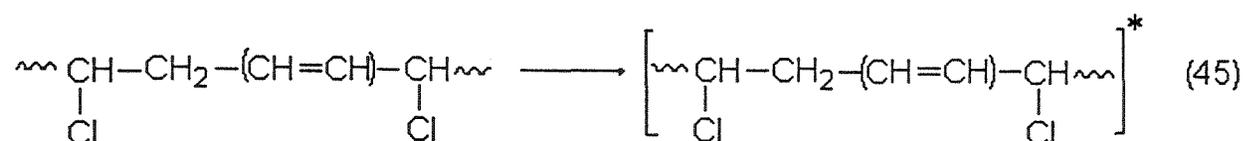


Figura 36. Radicais formados na radiólise do PVC em várias temperaturas: a) [RANBY & RABEK, 1977] b) [LAWTON & BALWIT, 1961] [HUMMEL/SCHOLL, 1988] c) [HUMMEL/SCHOLL, 1988] d) [SALOVEY, 1968], [PANZARINI, 1996] e) experimental.

[RÂNBY & RABEK, 1977] mostram que a 77K, ocorre a formação de um espectro de 7 linhas (septeto) atribuído ao radical alil (Figura 36a). Após o aquecimento até a temperatura ambiente, o espectro de 7 linhas desaparece e um novo singlete de uma linha é formado (Figura 36d). Este singlete é atribuído ao radical polienil [PANZARINI, 1995]. Outros autores [LAWTON & BALWIT, 1961] [HUMMEL & SCHOLL, 1988], sugerem que o radical predominante a 77K é o radical alquil (Figura 36b). Neste caso, um espectro de 6 linhas é esperado (sexteto) e que após o aquecimento a 163K, este é convertido em um espectro de 5 linhas (quinteto), atribuído ao radical cloroalquil (Figura 36c).

Comparando-se o espectro obtido (Figura 36e) com os da literatura, o radical formado pode ser atribuído ao radical alil. A formação deste radical já era esperada, pois o PVC utilizado neste trabalho já continha uma certa quantidade de duplas conjugadas, provenientes de sua síntese, como foi possível verificar através dos espectros de FT-IR e de reflectância difusa.

A interação direta e indireta da radiação com o polímero resulta em um estado eletrônico excitado da molécula, como mostra a reação 45 [PANZARINI, 1996]:



O excesso de energia promove uma cisão homolítica das ligações C-H, com a formação de um radical alil e o átomo de hidrogênio (H•), como mostra a reação 46:

No espectro do DOP obtido no vácuo a 110K (Figuras 37 e 38), pode-se observar também a formação de um dubleto com $a \cong 507\text{G}$, correspondendo ao $\text{H}\cdot$, um singleto intenso e largo, com largura da linha a meia altura de 5,6G e um septeto pouco intenso. Não foi observado o sinal do tubo neste espectro.

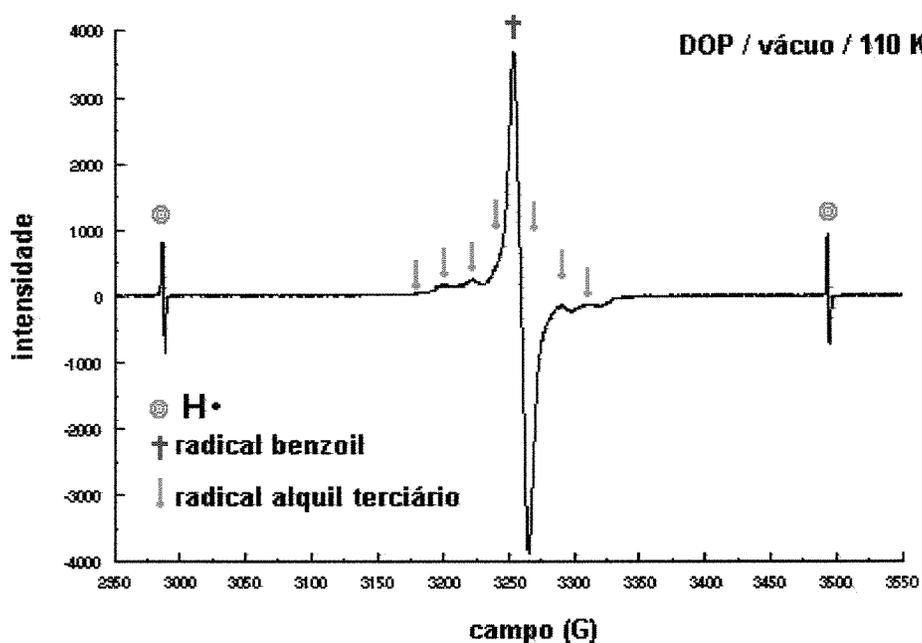


Figura 37. Espectro de RPE do DOP no vácuo a 110K.

A espécie correspondente ao singleto, que se observa preferencialmente, é um radical onde o elétron não sofre a influência de nenhum núcleo com spin nuclear diferente de zero. Dos átomos que compõem o DOP, H, C e O, somente o H tem spin nuclear diferente de zero [$s = 1/2(h/2\pi)$].

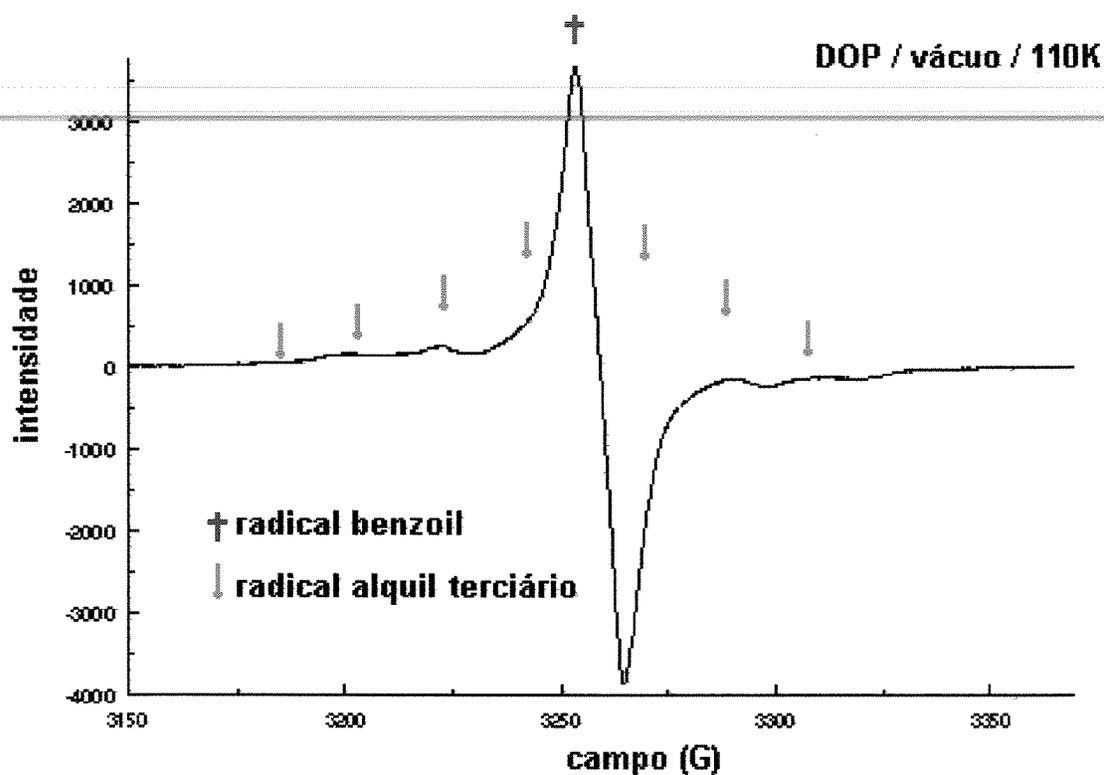
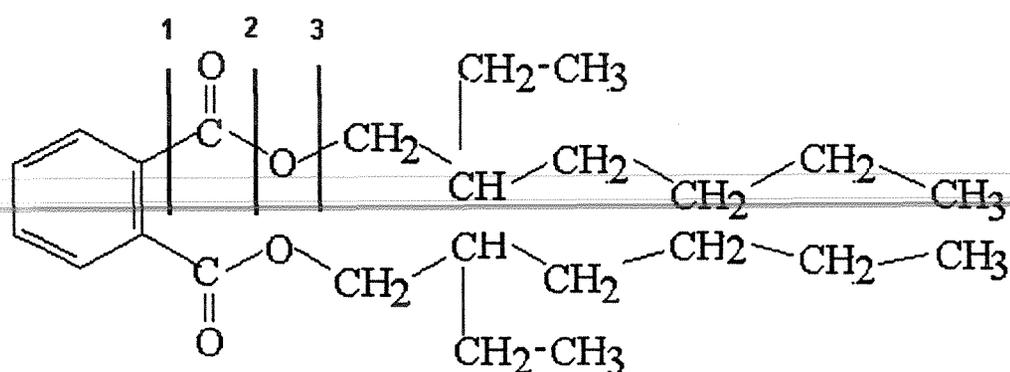
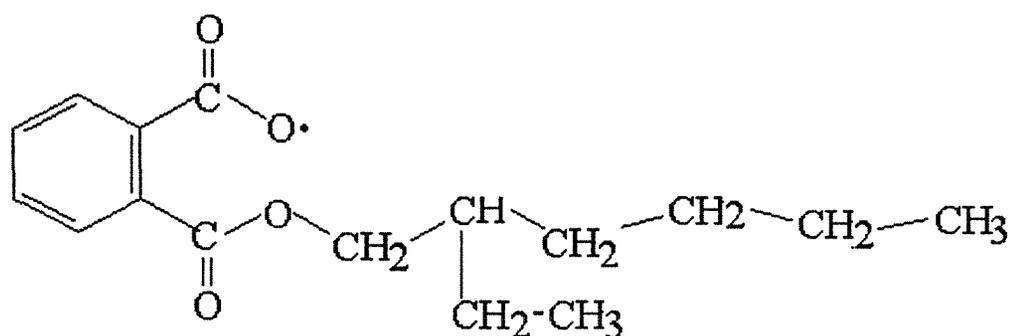


Figura 38. Ampliação dos picos centrais do espectro de RPE do DOP sob vácuo a 110K.

Este singleto nos leva a pensar que tenha ocorrido cisão da cadeia principal na posição 3 do éster, pois o elétron desemparelhado deve estar associado ao oxigênio, cujo spin nuclear é zero, com a formação do radical benzoil, como pode-se ver a seguir:



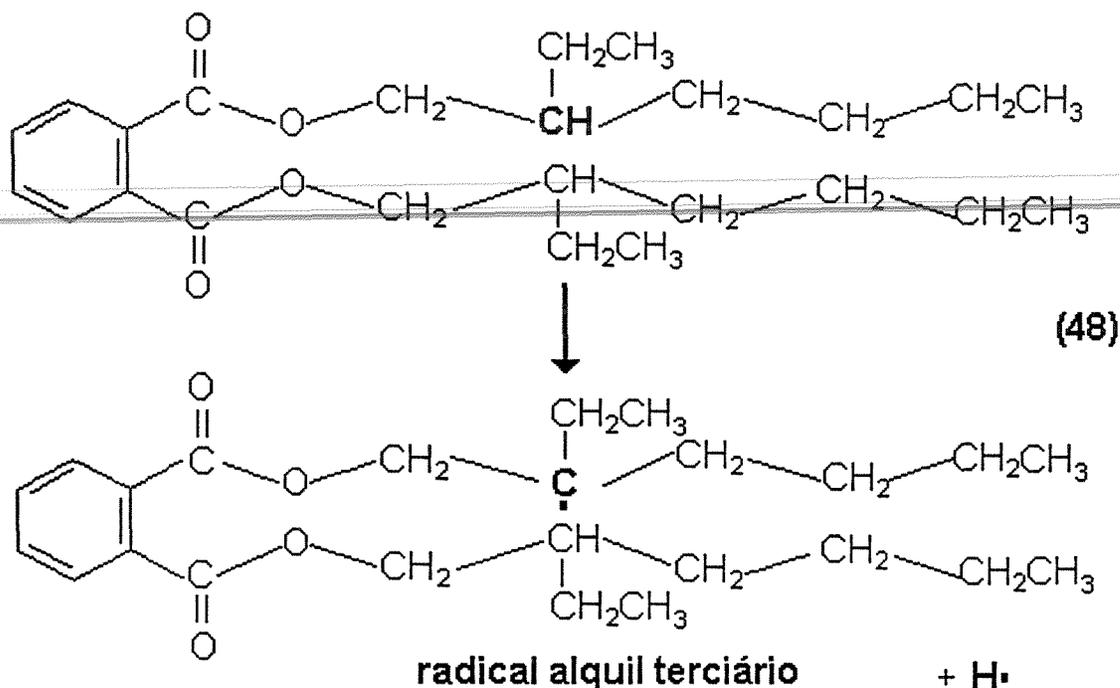
DOP



radical benzoil

A formação deste radical seria razoável, pois como foi possível observar através do espectro de massa do DOP, as posições de cisão mais frequentes são as posições 1, 2 e 3 do éster, devido à absorção da carbonila.

O átomo de hidrogênio pode ser formado na cisão homolítica da ligação C-H do carbono terciário da porção alifática do DOP, visto que os radicais terciários são mais estáveis, o que explicaria a formação do septeto observado, conforme a reação 48:



No espectro do bolus/vácuo a 110K (Figuras 39 e 40) pode-se observar novamente a formação do dubleto correspondente ao $H\bullet$, com $a \cong 507G$, e do singlete com largura de linha a meia altura de 7,3G.

Também se observa um septeto com $a \cong 20G$ correspondente ao radical alquil terciário observado no espectro do DOP irradiado. Entretanto é possível notar um tripleto com $a \cong 20G$ correspondente ao radical alquil primário que pode ser formado na cisão do DOP, na posição 3.

É interessante notar a semelhança do espectro de RPE do bolus/vácuo com o do DOP/vácuo e a diferença com o do PVC/vácuo. Existe uma clara predominância da formação do radical benzoil em relação ao $H\bullet$ e aos radicais alquil. No bolus/vácuo a radiação interage preferencialmente com o DOP, uma vez que ele está em concentração 3,3 maior que a do PVC, além de protegê-lo radioliticamente.

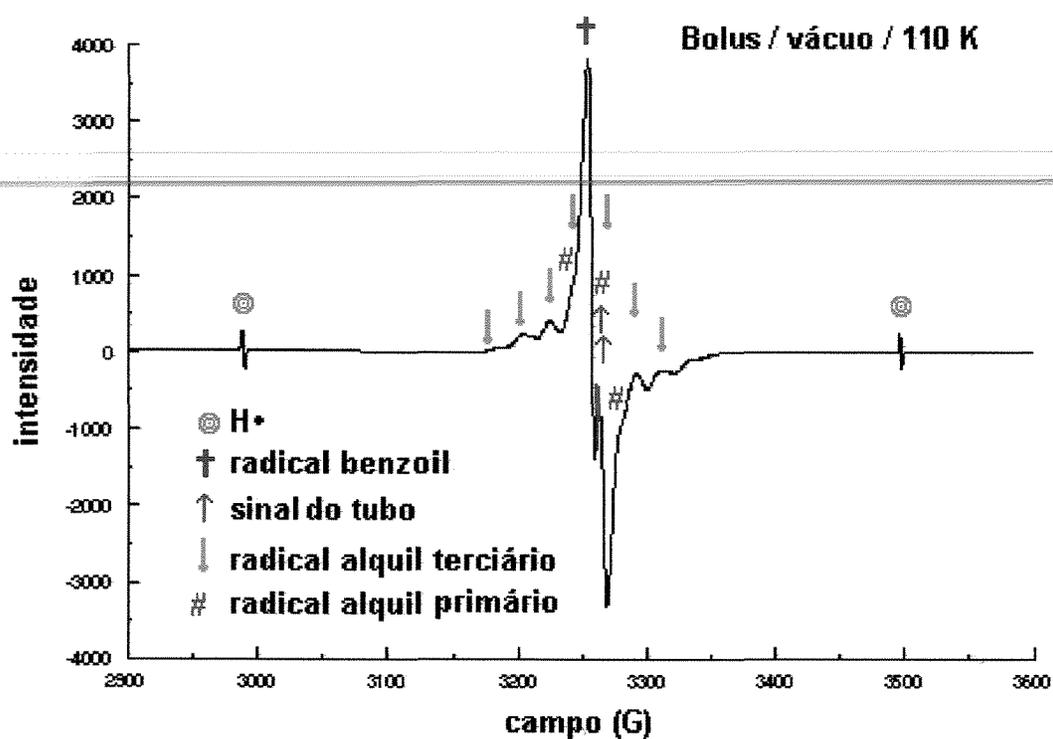


Figura 39. Espectro de RPE do bolus no vácuo a 110K.

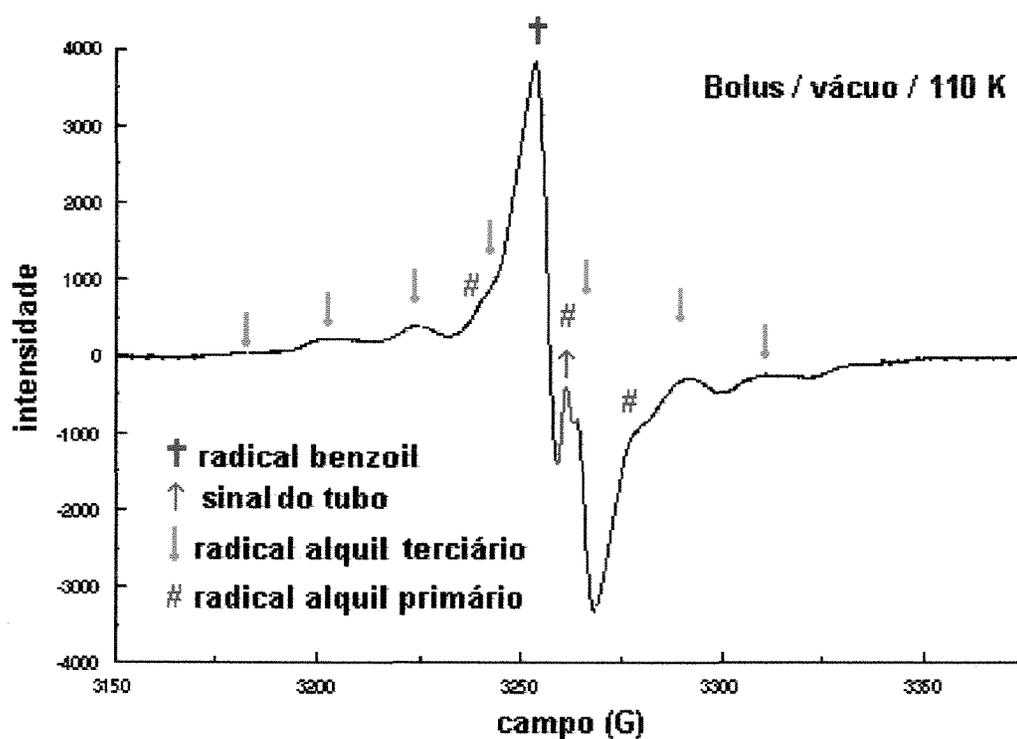


Figura 40. Ampliação dos picos centrais do espectro de RPE do bolus no vácuo a 110K.

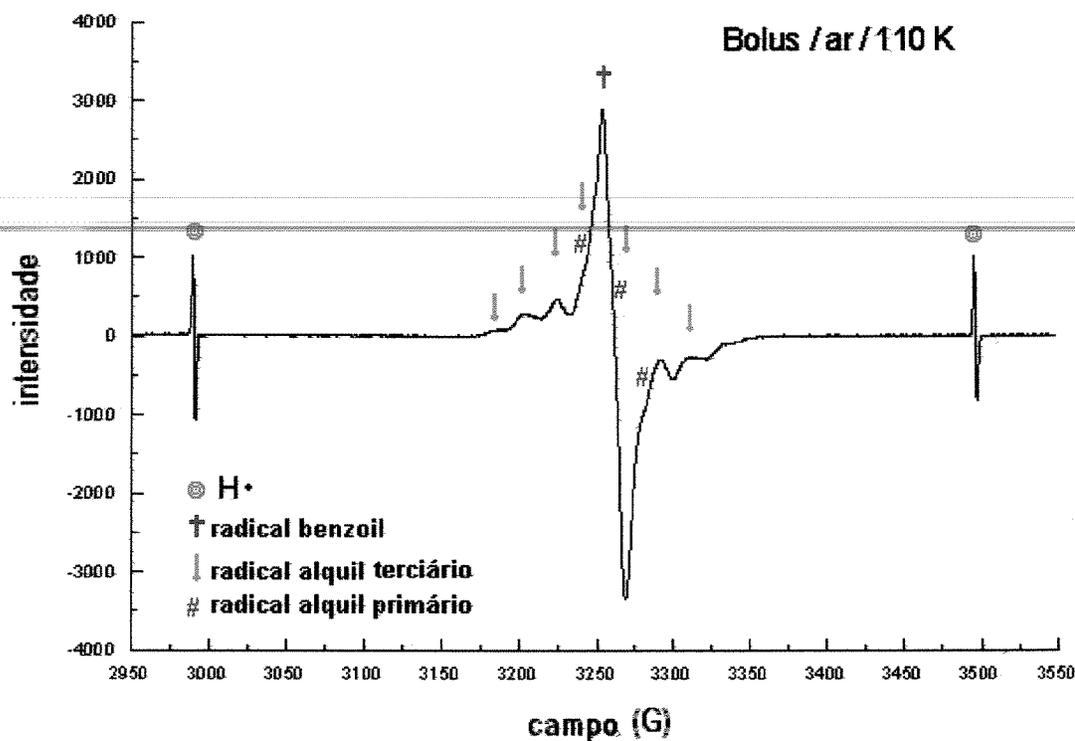


Figura 41. Espectro de RPE do bolus no ar a 110 K.

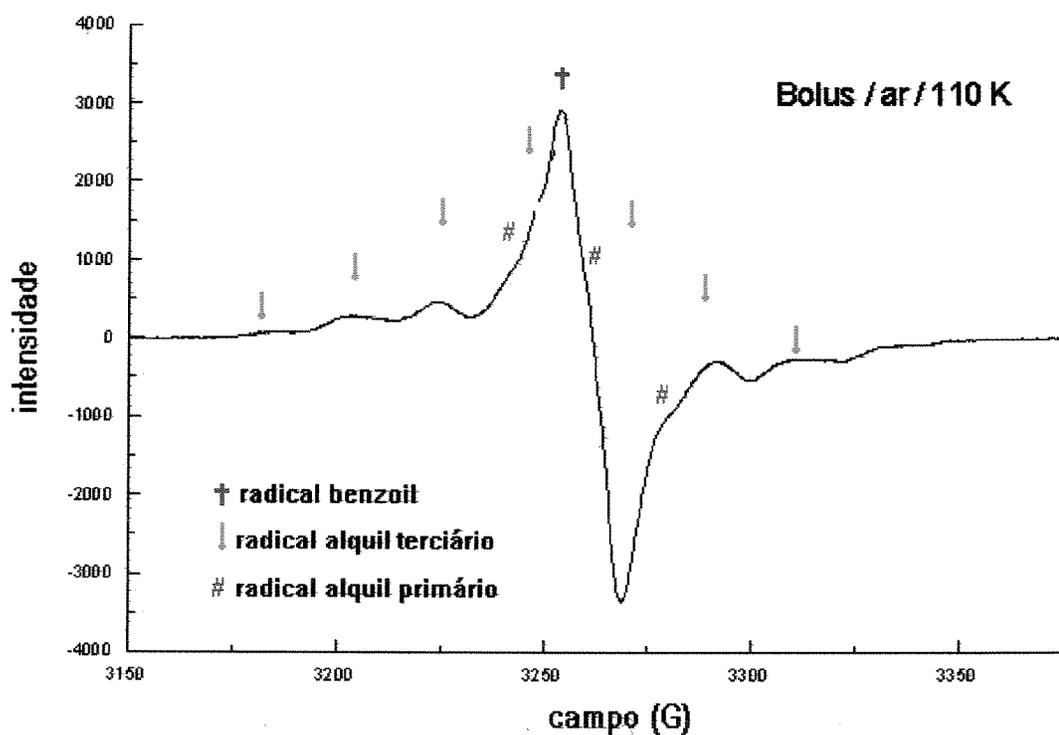


Figura 42. Ampliação dos picos centrais do espectro de RPE do bolus/ar a 110K.

No espectro do bolus/ar a 110K (Figuras 41 e 42) observa-se novamente a formação do $H\bullet$ com $a \cong 507G$, do singleto correspondente ao radical benzoil com a mesma largura de linha do singleto do bolus/vácuo, e dos radicais alquil primários e terciários com $a \cong 20G$. Portanto se observam as mesmas espécies paramagnéticas no bolus/ar e no bolus/vácuo, que também são formadas no DOP/vácuo, exceto o radical alquil primário, que é mais instável quimicamente que o terciário, por isso é somente observado no bolus. Cabe lembrar que o bolus é um sólido e o DOP é um líquido. A 77K podem apresentar estruturas sólidas diferentes, permitindo maior reatividade do radical alquil primário no DOP, como por exemplo com o $H\bullet$.

Comparando-se o centro ampliado dos espectros das 4 amostras; bolus/vácuo, bolus/ar, DOP e PVC (Figura 43), pode-se perceber que:

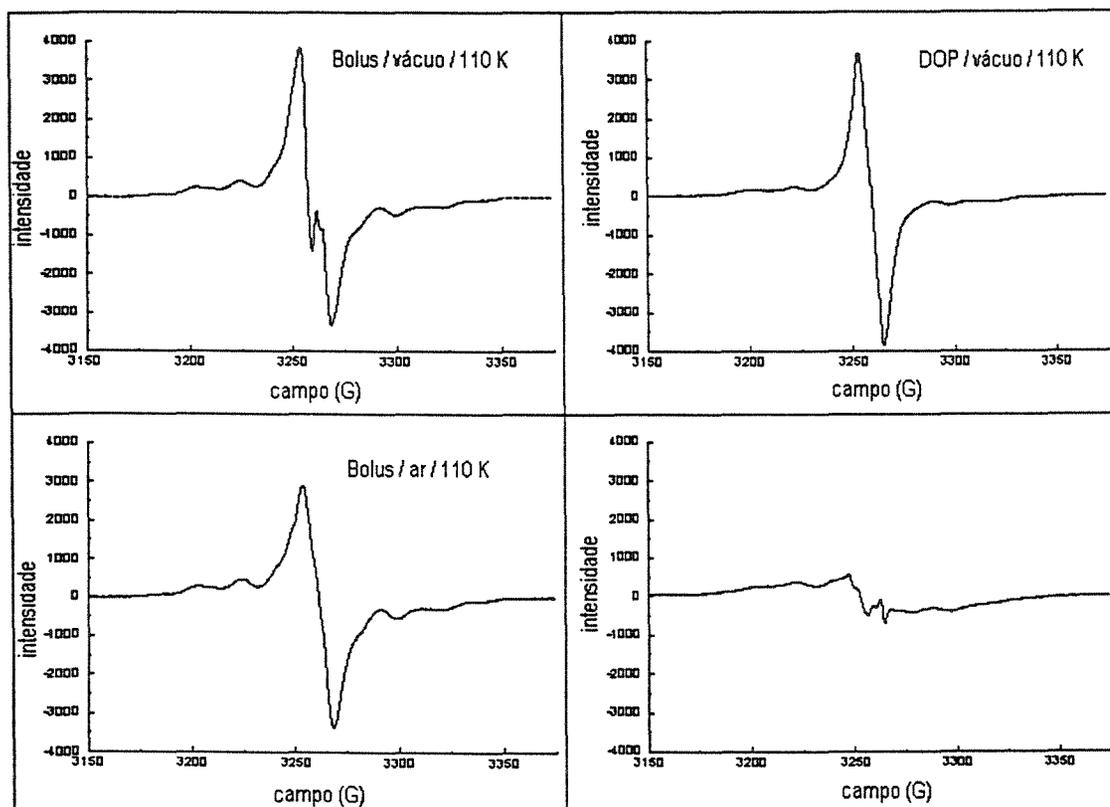


Figura 43. Centro ampliado dos espectros de RPE a 110K. a) Bolus vácuo, b) Bolus ar, c) DOP e d) PVC.

- os radicais alil do PVC são formados em quantidade muito menor que os radicais do DOP;
- no bolus, ar ou vácuo, é observado uma quantidade de radicais alquil terciário maior do que no DOP;
- o radical alquil primário é observado somente no bolus;
- no bolus/ar as quantidades de radicais benzoil são cerca de 25% menores que no bolus/vácuo, mostrando que de alguma forma o oxigênio do ar reage com estes radicais.

A espectroscopia de RPE mostrou claramente que a radiólise do bolus, na presença de ar promove a formação de radicais principalmente do DOP, os quais desaparecem à temperatura ambiente [GUEDES, 1997].

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

O bolus PVC/DOP possui alta estabilidade radiolítica, devido à presença majoritária de DOP, o qual possui em sua estrutura grupos aromáticos que o protegem contra a radiação. Entretanto, observa-se um amarelecimento, visível somente em altas doses de irradiação, causado pela formação de grupos cromóforos. Ao ser irradiado com elétrons, o dano causado a este material foi mais severo do que quando irradiado com gama, devido ao fato de que a taxa de dose da radiação com elétrons ser cerca de 220.000 vezes maior que a da gama, gerando uma maior densidade de espécies radiolíticas em um tempo menor.

Através da espectroscopia de massas foi possível observar que os pontos de quebra mais prováveis do DOP são as ligações do éster, gerando CO e CO₂ e as ligações da cadeia alifática, embora estas sejam em menor proporção. A cisão preferencial nas posições 1, 2 e 3 do éster é devida provavelmente à absorção da carbonila.

De acordo com as análises de RPE da resina do PVC puro no vácuo a 110K, pode-se observar a formação de um quinteto, atribuído aos radicais alil. Os espectros de RPE do DOP mostraram a presença de um singlete e um septeto, os quais foram atribuídos, respectivamente, aos radicais benzoil e alquil terciário. O bolus irradiado, tanto no ar quanto no vácuo, além de formar os mesmos radicais observados no DOP, em quantidades maiores, formou também radicais alquil primário.

Comparando-se o bolus/ar com o bolus/vácuo pode-se observar que o oxigênio do ar provavelmente deve reagir com os radicais benzoil, visto que a formação destes radicais foi 25% maior na ausência de ar. No PVC, as

quantidades de radicais alil foram bem menores do que os encontrados no bolus e no DOP.

~~As principais propriedades que o bolus deve possuir, como transparência, flexibilidade e resistência à radiação, para que seja aplicado em radioterapia de pacientes com tumores superficiais, não sofreram alterações visíveis até 50kGy para elétrons e 75kG para gama.~~

Como em radioterapia a dose máxima por sessão, em um tratamento, é de aproximadamente $2,5 \times 10^{-5}$ kGy, e cada paciente sofre no máximo 40 sessões, este material poderá ser exposto a uma dose máxima acumulativa de 0,001kGy. Os resultados mostraram que o bolus está portanto apto a ser reutilizado até 40 vezes sem qualquer prejuízo para a sua aplicação.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAPM. A protocol for determination of absorbed dose from high-energy photon and electron beams. *Med. Phys.*, n.10, p.741, 1983.

ABBÁS, K.B. Characterization of polyene sequences in poly (vinyl chloride). *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A12(3), p.479-488, 1978.

AGNELLI, J.A.M. Apostila do Curso da ABPOL. Degradação, estabilização e envelhecimento de polímeros. Departamento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 1996.

ANAZAWA, T.A. *Imobilização por radiação gama de fase estacionária líquida sobre suporte de sílica para uso em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)*. Campinas:1992. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química / UNICAMP.

ASTM D 1925-70 (Reapproved 1988). Yellowness index of plastics.

BERTRAN, C. A., *Radiólise de soluções diluídas de Cbr₄ em CCl₄ a 0°C: comparação com a termólise a várias temperaturas*. Campinas: 1987. Tese (Doutoramento) - Instituto de Química / UNICAMP.

BILLMEYER JR, F.W. *Textbook of polymer science*. 3. ed., New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1984.

BILLMEYER JR, F.W.; SALTZMAN, M. *Principles of Color Technology*. 2. ed., New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1981.

BRAUN, A.M.; MAURETTE, M.T.; OLIVEROS, E. *Technologie photochimique*. 1. ed., Suíça: Presses polytechniques romandes, p.12, 1986.

BREITMAIER, E. & VOELTER, W. *¹³C NMR Spectroscopy: Methods and Applications in Organic Chemistry*, 2nd Edition, Verlag Chemie, 1978.

BUENO, W.A. *Manual de espectroscopia vibracional.*, São Paulo, S.P.: McGraw-Hill, p.458, 1989.

CAMERON, J.R.; SKOFRONICK, J.G. *Medical physics - chapter 18: physics of radiation therapy*, New York, N.Y.: John Wiley & Sons, p.486-503, 1978.

CHAPIRO, A. Action des rayons gamma sur les polymères a l'état solide. III. - irradiation du chlorure de polyvinyle. *J. Chim. Phys.*, v.53, p.895, 1956.

CLOUGH, R.L.; BILLINGHAM, N.C.; GILLEN, K.T. *Polymer durability - degradation, stabilization, and lifetime prediction*. American Chemical Society, Washington, D.C., p.4-32, 1996.

COHAN, G.F. *Modern plastics encyclopedia*. New York, N.Y.: McGrawHill, v.58, p.100, 1981.

DENARO, A.R.; JAYSON, G.G. *Fundamentals of radiation chemistry*. London: Ann Arbor Science Publishers Inc., 1972.

DOLE, M. *The radiation chemistry of macromolecules*. New York, N.Y.: Academic, v.1, 1972.

ELVERS, B.; HAWKINS, S.; SCHLZ, G. *ULLMANN'S - encyclopedia of industrial chemistry*. Cambridge, New York, 5. completely rev. ed., v. A20, p.192-457, 1992.

GÄCHTER, R.; MÜLLER, H. *Plastics additives handbook*, Munich: Hanser Publishers, 1985.

GONÇALVES, J. de F. Restrições ao DOP agitam o mercado dos plastificantes. *Plástico Moderno*, março, p.22-27, 1990.

GUEDES, S.M.L.; Publicação pessoal, 1997.

HILLEMANS, J.H.M.; COLEMONTS, C.M.C.J.; MEIER, R.J.; KIP, B.J. An *in situ* raman spectroscopic study of the degradation of PVC. *Polymer Degradation and Stability*, v.42, p.323-333, 1993.

HUMMEL/SCHOLL. *Atlas of polymer and plastics analysis*. v. 2, part b/l, p.219; v.3, p.1352-54, 1988.

IAEA. *International atomic energy agency*. Technical Reports Series, n.277, 1987.

JOHNSON, L.F.; JANKOWSKI, W.C. *Carbon - 13 NMR spectra - a collection of assigned, coded, and indexed spectra*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1972.

JUDD, D.B.; WYSZECKI, G. *In color in business*. New York, N.Y.: John Wiley, p.420, 1983 apud HILLEMANS, J.H.M.; COLEMONTS, C.M.C.J.; MEIER, R.J.; KIP, B.J. An *in situ* raman spectroscopic study of the degradation of PVC. *Polymer Degradation and Stability*, v.42, p.323-333, 1993.

LAWTON, E.J.; BALWIT, J.S. Electron paramagnetic resonance study of irradiated poly(vinyl chloride). *J. Phys. Chem.*, v.65, p.815-822, 1961.

RÂNBY, B.; RABEK, J.F. *ESR Spectroscopy in Polymer Research*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, v.2, p.209-213, 251-401, 1977.

SALMAN, K.D. *Desenvolvimento de poli(cloreto de vinila)-PVC para utilização na radioterapia de pacientes com câncer*. Campinas: 1995. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química / UNICAMP.

SALMAN, K.D., MEI, L.H.I., ROCHA, J.R., ALEXANDRE, A.C. Desenvolvimento de pasta de poli(cloreto de vinila) para otimizar radioterapia de pacientes com câncer. In: *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)*, p.1218-1221, 1996.

SALOVEY, R., LUONGO, J.P., YAGER, W.A. On the irradiation of poly(vinyl chloride). *Macromolecules*, n.20, p.198-200, 1968.

SBAMPATO, M.E. *Degradação de poli(cloreto de vinila) por raios-x*. São Paulo: 1984. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química / USP.

SILVERIO, C.R.H. *O PVC e compostos de PVC*. Apostila das Indústrias Químicas Eletro Cloro S.A., São Paulo, 1984.

SKIENS, W.E. Sterilizing effects on selected polymers. *Radiat. Phys. Chem.*, v.15, p.47-57, 1980.

SPINKS, J.W.T.; WOODS, R.J. *An Introduction to radiation chemistry*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1990.

STRUBER, V.R. *Teoria e prática da fabricação de compostos vinílicos*. Inbra, Argus Chemical Corporation, 1971.

TAUHATA, L.; ALMEIDA, E.S. Apostila da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), Departamento de Ensino e Pesquisa, ***Energia nuclear e suas aplicações: radiações nucleares: usos e cuidados***. Rio de Janeiro, v.2, 1984.

TERENCE, M.C. ***Efeito da radiação gama no policarbonato nacional durolon® FN 2200***. Sao Paulo: 1996. Dissertação (Mestrado) - IPEN.

TESTER, D.A. ***Degradation and stabilization of PVC***. Londres: Elsevier Applied Science Publishers, Cap.1, p.1, 1984.

THE VINYL INSTITUTE. ***The truth about vinyl - an analysis and response to the Greenpeace Document no future for PVC***. The Vinyl Institute - A Division of the Plastics Industry, Inc. Morristown, New Jersey, 1994.

VELASQUEZ, N.R.R. ***Degradação térmica do poli(cloreto de vinila) PVC***, Campinas: 1988. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química / UNICAMP.

WILLARD, H.; MERRIT, L.; DEAN, J. ***Análise instrumental***, Fundação Calouste Gulbenkian, 2. ed., 1979.

YAMAKI, S.B.; ATVARIS, T.D.Z. Mobilidade de cadeias em polímeros plastificados. In: ***Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros***, p.944-947, 1995.

ZHRAN, A.H.; HEGAZY, E.A.; ELDIN EZZ, F.M. Radiation effects on poly(vinyl Chloride) - 1. Gas evolution and physical properties of rigid PVC films. ***Radiat. Phys. Chem.***, v.26, n.01, p.25-32, 1985.

ZHRAN, A.H., ELDIN EZZ, F.M. Radiation effects on poly(vinyl choride). 2. Effect of plasticizers on the behaviour of PVC. ***Radioat. Phys. Chem.***, v.27, n.03, p.175-183, 1986.