

ALTERAÇÕES INDUZIDAS PELA RADIAÇÃO GAMA EM NANOCOMPÓSITOS À BASE DOS SULFETOS DE COBRE II E DE ANTIMÔNIO NA MATRIZ DE POLI(METACRILATO DE METILA) COMERCIAL

M.C.C. DE ALBUQUERQUE, O.P. GARCIA, K.A.S. AQUINO, E.S. ARAÚJO
Universidade Federal de Pernambuco-Departamento de Energia Nuclear
Av Prof. Luiz Freire, 1000, Cidade Universitária, Recife-PE, Brasil
CEP50740-540; esa@ufpe.br

RESUMO

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um dos polímeros com grande aplicação na manufatura de artefatos médicos radioesterilizáveis. Atualmente o uso de materiais compósitos vem se difundindo e o PMMA é um excelente polímero que serve como matriz polimérica para acondicionar diversos materiais. Neste sentido este estudo visou analisar as alterações induzidas pela radiação gama (25 kGy) nas propriedades de nanocompósitos de PMMA comercial com nanocargas de sulfetos de cobre II (250nm- 900nm), e de antimônio (300-500 nm). As nanocargas foram adicionadas ao polímero em diferentes concentrações e sintetizadas por irradiação ultrasônica a partir dos cloretos correspondentes com tioacetamida. Resultados viscosimétricos mostraram uma ótima ação radioprotetora das nanopartículas de cobre e antimônio. Na concentração de 0,3 % m/m das nanopartículas (tanto de cobre como de antimônio), as proteções de 75% e 50% nas moléculas de PMMA foram encontradas para os sistemas com antimônio e cobre, respectivamente.

Palavras-chave: nanocompósitos, PMMA, sulfetos, radioestabilização.

INTRODUÇÃO

A irradiação ultrasônica é um atrativo método para a síntese de nanocargas de metais com a vantagem de se ter um ótimo rendimento de reação, quando comparada com a síntese química e a habilidade de formar partículas em escala nanométricas⁽¹⁾. O estudo dos efeitos físicos e químicos da irradiação ultrasônica é uma área que está crescendo rapidamente.

Quando líquidos são irradiados com irradiação ultrasônica de alta intensidade, cavitação acústica (formação e colapso implosivo de bolhas) é o mecanismo primário do efeito sonoquímico. Durante a cavitação, o colapso das bolhas produz intenso calor local e alta pressão. Este transiente localizado induz a reações químicas como oxidação, redução, dissolução e promoção de polimerização. Assim

a irradiação ultrasônica oferece um método eficiente na preparação de materiais nanodimensionais. Quando soluções de sais inorgânicos são utilizadas, radicais de hidrogênio são formados durante a sonólise da água que age como um agente redutor para a formação da nanopartícula de metais:

Wang et al. (2003)⁽¹⁾ sintetizaram com sucesso nanocargas de sulfeto de antimônio (Sb_2S_3) usando irradiação ultrasônica. Outros sulfetos como o sulfeto de cobre II (CuS) também apresenta propriedades químicas e físicas que possuem potencial aplicação em matrizes poliméricas e que já são estudadas aplicações e impactos econômicos desta substância⁽²⁾.

Por outro lado, o poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um dos polímeros com grande aplicação na manufatura de artefatos médicos radioesterilizáveis devido as suas características tais como: transparência, propriedades mecânicas, termo plasticidade, além de apresentar baixo custo. Atualmente o uso de materiais compósitos vem se difundindo e o PMMA é um excelente polímero para servir como matriz polimérica para acondicionar diversos materiais⁽³⁾. Neste sentido o PMMA torna-se um polímero viável para a confecção de nanocompósitos de metais com aplicações diversas. Neste estudo foi analisado o efeito radioprotetor de nano partículas de Sb_2S_3 e CuS na degradação radiolítica do PMMA comercial.

MATERIAIS E MÉTODOS

PRODUÇÃO DOS SULFETOS DE ANTIMÔNIO E COBRE:

Em um béquer com capacidade de 500 mL, submeteu-se a mistura de tioacetamida, etanol absoluto e cloreto (correspondente ao sulfeto desejado) à alta intensidade de ultrassom (20 kHz) durante 1h, com 70% da potência total que é de 500 W. A mistura resultante foi centrifugada e lavada em etanol absoluto, água destilada e acetona em sequência, deixando o precipitado obtido, o sulfeto, secar durante alguns dias em um dessecador.

O processo foi repetido variando-se alguns parâmetros. O primeiro parâmetro modificado foi o tempo de exposição à sonda de ultrassom. Produziu-se, então, sulfeto de antimônio (Sb_2S_3) e sulfeto de cobre (CuS) utilizando sonicação durante 1,5h e 2h, com 70% de potência. O segundo parâmetro modificado foi a potência utilizada na sonda de ultrassom. Assim, preparou-se os mesmos sulfetos utilizando a

sonda de ultrassom durante 1h com 90% de potência e durante 30 min com 100% de potência.

Em seguida, caracterizou-se os sulfetos produzidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (JEOL JSM – 5900), voltagem de 15kV., para verificar a dimensão de suas partículas. As amostras foram inicialmente metalizadas com ouro em um equipamento de *Íon Sputer*, modelo SCD 050.

PREPARAÇÃO DE FILMES E IRRADIAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS SULFETO/PMMA:

Neste trabalho foi utilizado o PMMA comercial (Resarbrás, Brasil, $M_v \approx 95,000$ g/mol, 0.1% m/m de aditivos de processamento), que segundo a fabricante, o polímero foi obtido pela polimerização por suspensão. Preparou-se os filmes de PMMA/Sb₂S₃ e PMMA/CuS a partir de uma solução contendo 1,8 g de PMMA e 0,15%, 0,30%, 0,45% e 0,60% em peso do polímero da nanocarga de cobre ou antimônio, em 30 mL de metil-etil-cetona (MEC). Após 48 horas de agitação magnética das soluções, filmes foram produzidos pela técnica de derrame em placa de Petri, e o solvente evaporado à temperatura ambiente. Antes da utilização, o MEC foi seco com Na₂SO₄ e purificado por destilação.

Irradiou-se os filmes na dose de radiação gama (fonte de ⁶⁰Co, $E_\gamma \sim 1,25$ MeV, taxa de dose de 6.13 kGy/h) na dose 25kGy. As irradiações das amostras foram realizadas em presença de ar e à temperatura ambiente ($\approx 27^\circ$ C).

ESTUDO DOS EFEITOS RADIOLÍTICOS NA ESTRUTURA MOLECULAR DA MATRIZ DE PMMA: DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA, M_v

Realizou-se as medidas de viscosidade das soluções de PMMA e dos filmes de PMMA/Sb₂S₃ e PMMA/CuS com MEC como solvente e na temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C. Consideraram-se os tempos de efluxo médio das soluções poliméricas e do MEC para obtenção das viscosidades relativa, específica e reduzida por métodos convencionais⁽⁴⁾. Determinou-se então a massa molar viscosimétrica média (M_v) utilizando a equação de Mark-Houwink⁽⁴⁾ (Eq. A) utilizando a viscosidade intrínseca $[\eta]$ a partir das equações de Solomon-Ciuta⁽⁴⁾ (Eq. B)

$$[\eta] = K Mv^a \quad (A)$$

onde K e a são $6,8 \times 10^{-5}$ / dL e 0,72 g, respectivamente para o sistema de MEC-PMMA a 25°C⁽⁵⁾.

$$[\eta] = (2^{1/2}/C) (\eta_{\text{esp}} - \ln \eta_{\text{rel}})^{1/2} \quad (B)$$

Calculou-se o índice de degradação (ID) a partir das massas molares viscosimétricas média dos sistemas de PMMA e PMMA/carga antes (Mv_0) e depois (Mv) da irradiação pela relação $ID = (Mv_0/Mv) - 1$.

Determinou-se o grau de proteção (P%) que as nanocargas conferem à matriz do PMMA a partir do ID usando a Eq. (D):

$$P(\%) = [(ID_{\text{PMMA}} - ID_{\text{PMMA/carga}}) / ID_{\text{PMMA/carga}}] \times 100 \quad (D)$$

onde ID_{PMMA} é o índice de degradação do PMMA e $ID_{\text{PMMA/carga}}$ é o índice de degradação do sistema PMMA e nanocarga de Sb ou Cu.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

PRODUÇÃO DOS SULFETOS DE ANTIMÔNIO E COBRE E PREPARAÇÃO DE FILMES:

A produção dos sulfetos de antimônio (Sb_2S_3) e cobre II (CuS) foi bem sucedida, obtendo precipitados com aparência de acordo com as descrições encontradas em outros estudos⁽¹⁾. A partir das imagens obtidas no MEV, percebeu-se que o tempo de exposição ao ultrassom influenciou o tamanho das partículas em todos os sulfetos produzidos, sendo estes produzidos na escala micro. Quando se utilizou 100% da potência da sonda durante 30min, obteve-se os melhores resultados. A amostra de Sb_2S_3 apresentou partículas de forma esférica de dimensão na ordem de 300-500 nm (Fig.1.a) e a amostra de CuS apresentou-se sem uma forma definida e com partículas de dimensão na ordem de 400-900 nm (Fig.1.b e 1.c). A Fig. 1b, mostra que as partículas de CuS apresentaram uma leve

dispersão de reagentes que não reagiram completamente no sistema. Foi então realizada uma filtração da amostra com água quente e uma melhor imagem das partículas foi obtida (Fig.1.c).

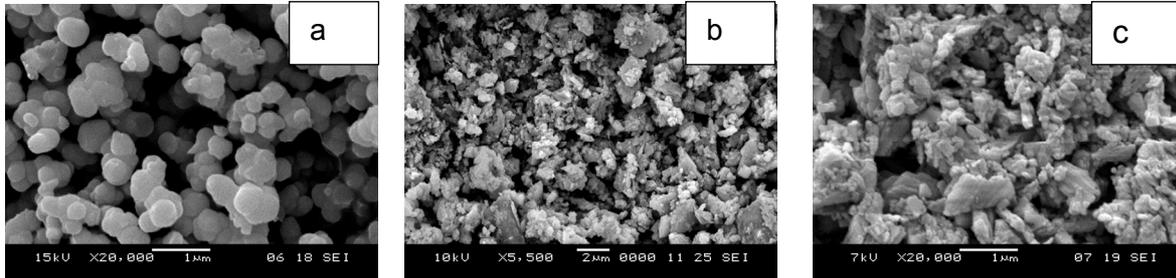


Figura 1: Imagens de MEV do sulfeto de antimônio (a) sulfeto de cobre (b) e sulfeto de cobre após filtração com água quente (c) obtidos após sonicação por 30 minutos com 100% de potência.

Com as nanocargas à base do sulfeto prepararam-se filmes de ótima qualidade, com coloração característica dos sulfetos: vermelho para o Sb e verde para o Cu

ESTUDO DOS EFEITOS RADIOLÍTICOS NA ESTRUTURA MOLECULAR DA MATRIZ DE PMMA: DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA, M_v :

Quando exposto à radiação gama, o PMMA diminuiu a sua massa molar viscosimétrica que passou de 93886 ± 586 para 67876 ± 673 , o que caracteriza o efeito de cisão na cadeia principal. Calculou-se um índice de degradação (ID) de 0,38 para o PMMA, concordando com os dados da literatura que mostram o mesmo efeito da radiação gama na matriz do PMMA^(3, 4). Ao submeter os filmes de PMMA contendo as nanocargas do sulfeto à irradiação, verificou-se o mesmo efeito de redução da massa molar nos sistemas PMMA/Sb e PMMA/Cu devido às cisões na cadeia principal. Contudo para alguns sistemas estudados o efeito de cisão foi minimizado pela ação das partículas no sistema.

Na Tab. 1 são apresentados os resultados experimentais correspondente aos sistemas PMMA/Sb e PMMA/Cu. Para o sistema PMMA/Sb verifica-se que a concentração de 0,30% conferiu ao sistema o melhor grau de proteção (75%). Nas

concentrações 0,15 e 0,60% verifica-se a ausência do grau de proteção, o que significa que o efeito de cisão na cadeia do PMMA foi mais significativo na presença da nanocarga de Sb.

Tabela 1: Dados obtidos para os sistemas PMMA/Sb e PMMA/Cu.

Concentração(%)	Índice de Degradação (%)		Proteção (%)	
	PMMA/Sb	PMMA/Cu	PMMA/Sb	PMMA/Cu
0,15	0,41	0,33	0	14
0,30	0,09	0,19	75	50
0,45	0,21	0,22	46	43
0,60	0,61	0,27	0	31

Analisando-se os dados experimentais correspondentes ao sistema PMMA/Cu verifica-se que o melhor grau de proteção também corresponde à concentração de 0,3%, Na concentração de 0,15% verifica-se um grau de proteção menos significativo (14%) e nas concentrações de 0,45 e 0,6% há a diminuição da eficiência das nanopartículas no sistema.

Uma possível explicação da atuação das nanopartículas de cobre e antimônio na radioestabilização da matriz do PMMA está na captura de radicais que são os maiores agentes do efeito de cisão da cadeia principal do PMMA⁽⁴⁾. Este fato se baseia na dificuldade de polimerização via radical livre do MMA na presença destas cargas. Tentou-se, sem sucesso a polimerização *in situ* do MMA na presença das nanopartículas antes da utilização do PMMA comercial. Contudo ensaios para a investigação do mecanismo de ação das partículas de sulfetos utilizadas neste estudo estão em andamento no nosso laboratório.

CONCLUSÕES

Neste estudo foram produzidos nanocargas à base de sulfetos, cujos resultados mostraram que o tempo de exposição ao ultrassom é o principal fator que influencia no tamanho das partículas. Ao incorporar as nano na matriz do PMMA comercial, realizou-se o estudo dos efeitos radiolíticos na estrutura molecular do polímero, submetido à dose de radiação gama de 25 kGy. Utilizou-se o método viscosimétrico para determinar o índice de degradação e o grau de proteção

promovido ao sistema polimérico pelas cargas sintetizadas nas concentrações 0,15; 0,3; 0,45 e 0,6% m/m. Os resultados mostraram que para o sistema PMMA/Sb a concentração de 0,3% m/m conferiu a melhor proteção radiolítica ao sistema, correspondendo a 75%, de proteção. Para o sistema PMMA/Cu a concentração de 0,30% também conferiu a melhor proteção radiolítica, cujo valor de proteção foi de aproximadamente 50%.

Estes resultados indicam uma aplicação direta de nanocargas de sulfetos de cobre e antimônio na radioestabilização do PMMA esterilizado via radiação gama.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq por ter disponibilizado recursos que permitiram a realização deste estudo e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela sua contribuição nas imagens do MEV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WANG, H.; LU, Y.N.; ZHU, J. J; CHEN, H. Y. Sonochemical fabrication and characterization of stibnite nanorods. *Inorganic Chemistry*, New York, USA, v. 42, p. 6404-6411, 2003.
2. XU, Z.Y. e Zhang, Y. C. In air liquid-solid phase synthesis of metal sulfide nanoparticles from metal acetates and thiourea. *Material Chemistry. Physics*, New York, USA, v. 112, p. 333-336, 2008.
3. ARAÚJO, P. L. B.; AQUINO, K. A. S.; ARAUJO, E. S. Effects of gamma irradiation on PMMA/polyaniline nanofibre composites. *International Journal of Low Radiation*, New York, USA, v. 4, n. 2, p. 149-160, 2007.
4. GUILLET J. *Polymer photophysics and photochemistry*. New York: Cambridge University Press, 1985.
5. BRANDRUP, J.; IMMEERGUT, E. H. *Polymer Handbook*. New York: John Wiley Sons, 1989.

CHANGES INDUCED BY GAMMA RADIATION IN NANOCOMPOSITES BASED ON COPPER II AND ANTIMONY SULFIDES IN COMMERCIAL POLY (METHYL METHACRYLATE) MATRIX

ABSTRACT

Poly (methyl methacrylate) (PMMA) is a polymer with wide application in the manufacture of medical devices that is exposed to gamma irradiation. Currently the use of composite materials has been disseminated and PMMA is an excellent polymer matrix to package various materials. This study aimed to analyze the changes induced by gamma irradiation (25 kGy) on the properties of PMMA nanocomposites with nanoparticles of copper II sulfide (250nm-900nm) and antimony sulfite (300-500 nm). The nanoparticles were added to the polymer in different concentrations and synthesized by ultrasonic irradiation from the corresponding chlorides with thioacetamide. Viscometric results showed a good radioprotective effect of nanoparticles of copper and antimony. It was found a good protection of nanoparticles on PMMA matrix in the concentration of 0.3% wt. The protections of 75% and 50% were calculated for nanoparticles of antimony and copper II, respectively.

Key-words: nanocomposites, PMMA, sulfide, radiostabilization.