



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE COR EM POLÍMEROS
IRRADIADOS COM FEIXE DE ELÉTRONS**

DANIELA TEVES NARDI

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:
Dr^a. Selma Matheus Loureiro Guedes

**São Paulo
2004**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE COR EM POLÍMEROS
IRRADIADOS COM FEIXE DE ELÉTRONS

DANIELA TEVES NARDI



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:

Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes

São Paulo
2004

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério, essa é a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e de toda arte”

Albert Einstein

À meus pais, Marcia e Domingos, que por toda vida me amaram e se dedicaram a mim. Sem todo o apoio que deles recebi, jamais poderia ter realizado este trabalho,

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus, sem Ele nada é possível;

À Dra. Selma M. L. Guedes, por tudo o que me ensinou, por toda a compreensão, suporte e principalmente paciência, que me incentivou a seguir em frente mesmo nos momentos mais difíceis;

À Cromex Brancolor Ltda, em especial *à Fernanda*, pelas análises de colorimetria;

Ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, pelo fornecimento das amostras de polimetil metacrilato e poliestireno;

À Policarbonatos do Brasil, pelo fornecimento das amostras de policarbonato;

Ao Prof. Yoshio Kawano do IQ-USP, pela obtenção dos espectros de FTIR-PAS;

À Eng^a. Elizabeth S. R. Somessari e ao Eng. Carlos G. da Silveira, pela irradiação das amostras;

À Dra. Mitiko Saiki, cujo exemplo me inspirou a seguir a carreira acadêmica;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado;

Ao Leonardo Beliero, por seu amor e dedicação;

Aos meus amigos Fernanda, Giovana, Maria Cristina, João, Michel e Murilo, que me acompanharam no decorrer deste trabalho, sempre me ouvindo e aconselhando;

Ao meu irmão Fabio, pelo exemplo de segurança.

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE COR EM POLÍMEROS IRRADIADOS COM FEIXE DE ELÉTRONS

Daniela Teves Nardi

RESUMO

A formação de cor nos polímeros nacionais e comerciais, polimetil metacrilato, poliestireno e policarbonato, irradiados com feixes de elétrons, foi investigada em função da dose (0 – 150kGy) e do tempo pós-irradiação (0 - 163 dias), por colorimetria (CIELab), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia fotoacústica na região do infravermelho (FTIR-PAS) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). O efeito do calor nas propriedades colorimétricas dos polímeros irradiados a 150kGy foi investigado após o aquecimento a 110°C por 1 hora. A participação do oxigênio nas propriedades colorimétricas do policarbonato irradiado foi investigado na presença e na ausência de ar ($p = 10^{-3}$ mmHg). O aspecto visual não foi concordante com os parâmetros colorimétricos somente para o policarbonato. A radiação induziu o amarelecimento e o escurecimento de todos os polímeros estudados variando apenas a intensidade e o comportamento em função do tempo pós-irradiação e do aquecimento. Os espectros RPE do polimetil metacrilato e do poliestireno mostraram que os radicais podem ser responsáveis pelos centros de cor amarelos formados. Entretanto, no policarbonato, os centros de cor não são de natureza radicalar. Não foi possível estudar a natureza dos centros de cor por FTIR-PAS, para nenhum dos polímeros estudados, porque não ocorreu nenhuma alteração espectral em função da dose e nem do aquecimento. Dos três polímeros estudados o policarbonato foi o mais radiosensível com relação às propriedades colorimétricas. O poliestireno foi o mais radioresistente.

COLOR FORMATION STUDY OF IRRADIATED POLYMERS BY ELECTRONS BEAM

Daniela Teves Nardi

ABSTRACT

Color formation on national and commercial polymers (polymethyl metacrylate, polystyrene and polycarbonate) irradiated by electrons beam was investigated by colorimetry (CIELab), electron spectroscopy resonance (ESR), photacoustic infrared spectroscopy (FTIR-PAS) and differential exploratory calorimetry (DSC). The heat effect on colorimetric properties was investigated after heating (110°C for 1 hour) of irradiated polymers at 150kGy. The role of oxygen in colorimetric properties of irradiated polycarbonate was investigated in the air presence and absence ($p = 10^{-3}$ mmHg). The visual aspect did not agree with colorimetric parameters only for polycarbonate. Yellow color and darkness were induced by radiation for all studied polymers varying only the intensity and behavior in function of post-irradiation time and heating. Polymethyl metacrylate and polystyrene ESR spectra showed that radicals could be responsible by yellow color centers. Wherever, in polycarbonate, color centers were not due radical species. The nature of color centers for any studied polymer was not study by FTIR-PAS because there were no changes in FTIR-PAS spectra neither in function of dose nor heating. Polycarbonate was the most radiosensible and polystyrene was the most radioresistant of all studied polymers in concern of colorimetric properties.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais Poliméricos Utilizados na Confeção de Suprimentos Médicos (Ishigaki & Yoshi, 1992).....	1
Tabela 2 – Principais eventos ocorridos em um material após a absorção de energia e seus respectivos tempos de ocorrência.....	4
Tabela 3 – Valores de T_g dos polímeros estudados.....	32
Tabela 4 – Valores Da para polimetil metacrilato em função da dose e do tempo pós-irradiação.....	39
Tabela 5 - Valores Da para o poliestireno em função da dose e do tempo pós-irradiação.....	40
Tabela 6 - Valores Da para o policarbonato em função da dose e do tempo pós-irradiação.....	41
Tabela 7 - Valores DL do polimetil metacrilato obtidos em função da dose e do tempo pós-irradiação.....	43
Tabela 8 – Efeito do aquecimento no DL do polimetil metacrilato irradiado com 150kGy.....	45
Tabela 9 - Valores DL do poliestireno em função da dose e do tempo pós-irradiação.....	46
Tabela 10 - – Efeito do aquecimento no DL do poliestireno irradiado com 150kGy.....	47
Tabela 11 – Valores DL do policarbonato em função da dose e do tempo pós-irradiação.....	49
Tabela 12 – Valores DL do policarbonato irradiado e mantido em alto vácuo.....	52
Tabela 13 – Efeito do aquecimento no valor DL do policarbonato irradiado em 150kGy.....	53
Tabela 14 – Valores Db do polimetil metacrilato obtidos em função da dose e do tempo pós-irradiação.....	55
Tabela 15 – Efeito do aquecimento no Db do polimetil metacrilato irradiado com 150kGy.....	57

Tabela 16 – Valores de Db do poliestireno obtidos em função da dose e do tempo pós-irradiação.....	61
Tabela 17 – Efeito do aquecimento no valor Db do poliestireno irradiado.....	64
Tabela 18 – Valores de Db do policarbonato obtidos em função da dose e do tempo pós-irradiação.....	68
Tabela 19 – Valores de Db do policarbonato irradiado e mantido no vácuo (10^{-2} – 10^{-3} mmHg), obtidos em função do tempo pós-irradiação.....	69
Tabela 20 – Efeito do aquecimento no valor Db do policarbonato irradiado com 150kGy.....	72
Tabela 21 – A intensidade do singlete RPE do policarbonato irradiado com 150kGy.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Acelerador de elétrons JOB-188	9
Figura 2 – Fórmula estrutural do polimetil metacrilato.....	17
Figura 3 – Fórmula estrutural do poliestireno.....	17
Figura 4 – Fórmula estrutural do policarbonato.....	18
Figura 5 – Coordenadas de cor <i>L</i> , <i>a</i> e <i>b</i> no sistema CIELAb.....	23
Figura 6 – Linha de alto vácuo.....	29
Figura 7 – Tubo contendo amostras.....	30
Figura 8 – Tubo contendo as amostras conectado à linha de alto vácuo.....	30
Figura 9 – Aspecto visual das amostras de polimetil metacrilato em função da dose e do tempo pós-irradiação. Os números correspondem à dose em kGy. a) 0 dias pós-irradiação; b) 10 dias pós-irradiação.....	34
Figura 10 – Aspecto visual das amostras de polimetil metacrilato irradiadas com 150kGy. a) após a irradiação; b) após 31 dias; c) após a irradiação e aquecimento; d) amostra não irradiada.....	35
Figura 11 – Aspecto visual das amostras de poliestireno em função da dose e do tempo pós-irradiação. a) 0 dias pós-irradiação; b) 10 dias pós-irradiação.....	35
Figura 12 – Aspecto visual das amostras de poliestireno irradiadas com 150kGy. a) irradiada e aquecida (110°C por 1 horas); b) irradiada.....	36
Figura 13 – Aspecto visual das amostras de policarbonato em função da dose e do tempo pós-irradiação. Os números correspondem à dose em kGy. a) 0 dias pós-irradiação; b) 10 dias pós-irradiação.....	37
Figura 14 – Aspecto visual das amostras de policarbonato irradiadas com 150kGy. a) após a irradiação e aquecimento; b) após 31 dias; c) após a irradiação; d) amostra não irradiada.....	37
Figura 15 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação na variação <i>D_a</i> no polimetil metacrilato.....	39

Figura 16 - Efeito da dose e do tempo pós-irradiação na variação Da no poliestireno.....	39
Figura 17 - Efeito da dose e do tempo pós-irradiação na variação verde-vermelho para o policarbonato.....	39
Figura 18 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no polimetil metacrilato.....	44
Figura 19 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no escurecimento do poliestireno irradiado.....	47
Figura 20 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no escurecimento do policarbonato.....	50
Figura 21 – Efeito do ar no clareamento do policarbonato irradiado.....	52
Figura 22 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no amarelecimento do polimetil metacrilato.....	56
Figura 23 – Espectro RPE do polimetil metacrilato irradiado com 150kGy; a) logo após a irradiação b) 28 dias pós-irradiação; c) aquecido a 110°C por 1 hora.....	59
Figura 24 – Espectros de FTIR-PAS do polimetil metacrilato. a) Antes da irradiação, b) Após a irradiação com 150kGy.....	60
Figura 25 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no amarelecimento do poliestireno.....	62
Figura 26 – Espectro RPE do poliestireno irradiado com 150kGy. a) 0 dias pós-irradiação; b) 7 dias pós-irradiação; c) aquecido por 1 hora a 110°C.....	65
Figura 27 – Espectros FTIR-PAS do poliestireno. a) antes da irradiação; b) após a irradiação com 15kGy, c) após a irradiação com 150kGy e aquecimento por 1 hora a 110°C.....	66
Figura 28 – Efeito da dose no amarelecimento do policarbonato.....	67
Figura 29 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no amarelecimento do policarbonato.....	70
Figura 30 – Efeito do ar no amarelecimento do policarbonato irradiado.....	72
Figura 31 – Espectros RPE do policarbonato. a) logo após a irradiação com 150kGy; b) 28 dias de pós-irradiação; c) após irradiação com 150kGy e aquecimento por 1 hora a 110°C.....	74
Figura 32 – Decaimento do singlete observado em RPE em função do tempo de pós-irradiação.....	75

Figura 33 – Espectros FTIR-PAS. a) antes da irradiação, b) após a irradiação com 150kGy, c) após irradiação com 150kGy e aquecimento por 1 hora a 110°C.....77

Figura 34 – A interdependência entre amarelecimento e escurecimento do policarbonato irradiado em função do tempo pós-irradiação. a) 24 dias – 17 dias; b) 31 dias – 24 dias...78

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

^{59}Co	Cobalto – 59.
^{60}Co	Cobalto – 60 (radioisótopo).
A	Âmpere.
a*	Vermelho-verde.
b*	Amarelo – azul.
CIE	Commission International de l'Éclairage.
D _{55, 65, 75}	Fonte luminosa padrão de temperatura.
Da*, Da	Diferença de cor vermelho-verde.
Db*, Db	Diferença de cor amarelo-azul.
DE*	Diferença total de cor.
DEN / UFPE	Departamento de Energia Nuclear / Universidade Federal de Pernambuco.
DL* / DL	Diferença de luminosidade.
DSC	Calorimetria exploratória diferencial.
e ⁻	Elétron.
E	Energia do elétron.
E	Energia magnética.
e	Profundidade de penetração.
eV	Elétron-volt.
FTIR-PAS	Espectroscopia fotoacústica na região do infravermelho.
G	Unidade de campo magnético (Gauss).
g _e	Fator de Lande
Gy	Unidade de dose absorvida (Gray).
H	Magnitude do campo magnético.
h	Constante de Planck.
ħ	$h/2\pi$
H•	Radical hidrogênio.

H ⁺	Íon hidrogênio.
kGy/h, KGy/s	Taxa de dose.
L*	Luminosidade.
LD ₅₀	Letal Dose (50%).
n	Nêutron.
P•	Radical livre.
P ⁺	Íon positivo.
PH	Molécula polimérica.
PH*	Molécula polimérica excitada.
PH ⁺	Molécula polimérica ionizada positivamente.
R•, R ₁ •, R ₂ •	Radicais livres.
R ₁ R ₂ , R ₁ R ₁	Moléculas.
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica.
S	Spin.
T _g	Temperatura de transição vítrea.
T _m	Temperatura de fusão cristalina.
T _c	Temperatura de cristalização.

LETRAS GREGAS

γ	Radiação gama.
ρ	Densidade média do material.
μ ₀	Magneton de Bohr.
ΔE	Diferença de energia entre dois estados eletrônicos.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – NOÇÕES GERAIS	3
2.1 – RADIAÇÃO IONIZANTE	3
2.1.1 – Partículas α	4
2.1.2 – Partículas β	4
2.1.3 – Radiação Gama	5
2.1.4 – Feixe de Elétrons	7
2.2 – POLÍMEROS	9
2.2.1 – Noções Gerais	9
2.2.2 – Reações Radiolíticas de Polímeros	13
2.2.3 – Cor	16
2.2.4 – Polimetil Metacrilato	17
2.2.5 – Poliestireno	17
2.2.6 – Policarbonato	18
2.3 – RADIOESTERILIZAÇÃO	18
2.3.1 – Efeitos da Radiação em Sistemas Biológicos	20
3 – MÉTODOS	22
3.1 – COLORIMETRIA	22
3.2 – RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	24
3.3 – ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR-PAS) .	26
3.4 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	27
4 – PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1 – AMOSTRAS	28
4.2 – IRRADIAÇÃO	28
4.3 – ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS APÓS A IRRADIAÇÃO	28
4.4 – AQUECIMENTO	30

4.5 – COLORIMETRIA	30
4.6 – RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	31
4.7 - ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	31
4.8 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	31
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 – ASPECTOS VISUAIS	33
5.1.1 – Polimetil Metacrilato	33
5.1.2 – Poliestireno	35
5.1.3 – Policarbonato	36
5.2 – VERDE – VERMELHO	38
5.2.1 – Polimetil Metacrilato	38
5.2.2 – Poliestireno	40
5.2.3 – Policarbonato	41
5.3 – ESCURECIMENTO	43
5.3.1 – Polimetil Metacrilato	43
5.3.2 – Poliestireno	46
5.3.3 – Policarbonato	48
5.4 – AMARELECIMENTO	54
5.4.1 – Polimetil Metacrilato	54
5.4.2 – Poliestireno	61
5.4.3 – Policarbonato	67
6 – CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente grande parte dos artefatos médicos são confeccionados com materiais poliméricos (Tabela 1) e devem ser esterilizados antes do uso.

Tabela 1 – Materiais Poliméricos Utilizados na Confeção de Suprimentos Médicos (Ishigaki & Yoshi, 1992).

Suprimento Médico	Polímeros Utilizados
Seringas	Polipropileno, Poliestireno, Polietileno, Borracha.
Kit para Transfusão de Sangue	Poli (cloreto de vinila), Polipropileno, Borracha, Poliamidas, Policarbonato.
Bolsa de Sangue	Poli (cloreto de vinila), Polipropileno, Poliamidas.
Tubo de Nutrição	Poli (cloreto de vinila), Polipropileno, Borracha Natural.
Kit para Hemodiálise	Polipropileno, Poli (cloreto de vinila) Polietileno, Poliestireno, Policarbonato, Borracha, Celulose.
Sutura Cirúrgica	Polipropileno, Poliamidas, Poliésteres.

O uso da radiação ionizante, que é um agente físico, para esterilização de suprimentos médicos é crescente em todo mundo, já que o método apresenta várias vantagens em relação a outros métodos de esterilização também muito utilizados, como exposição ao calor (agente físico) e exposição ao gás óxido de etileno (agente químico). Pode-se citar como a principal vantagem do uso da radiação ionizante o fato de que o artefato pode ser esterilizado já em sua embalagem final, evitando risco de recontaminação.

Entretanto, a radiação ionizante pode causar alguns efeitos indesejáveis em polímeros, como a formação de cor, que é um dos maiores problemas em artefatos de uso médico que necessitam de um grau de transparência adequado a sua aplicação (Clough *et.*

al., 1996). Além deste fato, no mercado médico o branco e o azul são considerados como cores “limpas”, o amarelo e o marrom como cores “suja” (Clegg & Collyer, 1991) e a radiação ionizante induz, nos polímeros suscetíveis, desde o amarelo claro até um marrom avermelhado.

É devido às vantagens da radioesterilização sobre outros métodos de esterilização que se torna interessante a investigação da formação de cor em polímeros irradiados. A alteração das propriedades mecânicas dos polímeros irradiados não foi abordada nesse trabalho pois essas modificações já foram estudadas em outros trabalhos do grupo (Terence, 1996).

Neste trabalho foi realizado um estudo da formação de cor no poliestireno, polimetil metacrilato e policarbonato. Todos são polímeros nacionais e comerciais. Internacionalmente os polímeros já são protegidos para a formação de cor induzida pela radiação ionizante, entretanto esse conhecimento pode ser encontrado em patentes ou está sob o poder de empresas. É importante ressaltar que todos os polímeros utilizados nesse trabalho não são resinas puras e sim formulações comerciais que não nos foram informadas.

Foram realizados ensaios de colorimetria com o objetivo de se investigar o aparecimento de cor nos três polímeros nacionais e comerciais irradiados com feixe de elétrons em diversas doses. Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e de espectroscopia fotoacústica na região do infravermelho (FTIR-PAS) foram obtidos com o objetivo de se associar o aparecimento da cor com a formação de radicais ou de grupos funcionais cromóforos. Optou-se pela irradiação com feixe de elétrons pois devido a maior taxa de dose o tempo necessário para as irradiações é menor em relação a utilização de fonte de ^{60}Co .

2 – NOÇÕES GERAIS

Neste Capítulo serão abordadas algumas informações sobre a radiação ionizante e sua interação com a matéria, polímeros e seu comportamento radiolítico e esterilização de suprimentos médicos.

2.1 – RADIAÇÃO IONIZANTE (Spinks & Woods, 1964).

O termo radiação ionizante ou radiação de alta energia abrange um grande número de diferentes tipos de radiação, muitas das quais são feixes de partículas carregadas que ionizam as moléculas do meio irradiado, como por exemplo as partículas α , β , raios gama e feixes de elétrons.

A radiação ionizante ao atravessar um material provoca uma série de eventos, que tem início com a absorção da energia e cujos efeitos podem ser observados até meses depois. A série de eventos que se segue à absorção da radiação pela matéria pode ser dividido em três estágios temporais (Ito, 1975):

Estágio físico (10^{-18} – 10^{-15} s). Ocorre a transferência de energia da radiação para a matéria, levando à formação de íons e provocando excitações moleculares. As três espécies primárias formadas, cátions, elétrons e moléculas excitadas, são bastante instáveis e logo sofrem reações secundárias.

Estágio físico químico (10^{-14} – 10^{-11} s). Neste estágio são produzidas as espécies secundárias reativas, como átomos ou radicais livres, com energia.

Estágio químico ($> 10^{-10}$ s). Este estágio se inicia quando o sistema restabelece o equilíbrio térmico alterado pela absorção de energia e as espécies reativas continuam a reagir entre si e com outras moléculas presentes.

Na Tabela 2 está apresentada a sequência de eventos que se segue à absorção de energia com as respectivas ordens de grandeza de tempo em que ocorrem após a irradiação (Ito, 1975).

Tabela 2 – Principais eventos ocorridos em um material após a absorção de energia e seus respectivos tempos de ocorrência.

Tempo (segundos)	Eventos em sólidos a temperatura ambiente
10^{-16}	Excitação ou ionização
10^{-14}	Recaptura de elétrons
10^{-13}	Dissociação de ligações químicas
10^{-12}	Relaxação de dielétricos, reorientação da rede
10^{-10}	Reações do tipo radical – radical
10^{-8}	Reações de radicais cinéticos ou excitados
$< 10^{-2}$	Situação metaestável

2.1.1 – Partículas α

As partículas α são núcleos de hélio carregadas positivamente, ${}^4_2\text{He}^{2+}$. São emitidas por núcleos radiativos com energias discretas que são características do radioisótopo. Ao atravessarem a matéria perdem energia principalmente por colisões inelásticas com os elétrons que se encontram em seu caminho, promovendo a excitação e a ionização de átomos e moléculas. A grande diferença de massa entre o elétron e a partícula α faz com que ela perca uma pequena parte de sua energia e praticamente não seja desviada de sua trajetória durante a colisão com o elétron. Como consequência as partículas α são gradativamente freadas como resultado de um grande número de colisões e percorrem uma pequena trajetória retilínea. Uma folha de papel é suficiente para blindar as partículas α .

2.1.2 – Partículas β

As partículas β são elétrons rápidos emitidos por um núcleo radioativo. Ao contrário das partículas α , as partículas β emitidas por um mesmo radioisótopo não possuem a mesma energia, mas sim energias diferentes que variam de zero até um valor máximo que é característico do radioisótopo. As diferentes energias ocorrem porque no decaimento β a energia total (máxima) é dividida entre as partículas β e os antineutrinos, que também são emitidos. Os antineutrinos não possuem carga, massa e nem sofrem interação significativa com a matéria. Sua existência foi postulada para permitir a conservação de energia, do momento e do spin no decaimento β .

Em sua passagem pela matéria as partículas β perdem energia predominantemente por colisões inelásticas com os elétrons, da mesma maneira que as partículas α . Entretanto,

devido ao fato da partícula β e o elétron com o qual colide ter a mesma massa, a partícula β pode perder até a metade de sua energia em uma única colisão e sua trajetória não é linear. O desvio da trajetória também pode ocorrer quando a partícula β passa próximo ao núcleo atômico. As partículas β não têm um alcance fixo nos materiais, mas sim uma distância máxima de penetração ou alcance máximo. Também apresentam um baixo poder de penetração.

2.1.3 – Radiação Gama

Radiação gama é uma radiação eletromagnética de origem nuclear, com pequeno comprimento de onda e portanto com grande poder de penetração, monoenergéticas ou com um número pequeno de energias discretas.

Ao contrário das partículas α e β , que perdem energia gradativamente por meio de consecutivas transferências de energia, a radiação gama perde a maior parte de sua energia em uma única colisão. O resultado é que, enquanto as partículas α e os elétrons são freados por absorvedores relativamente finos, uma fração da radiação gama, na mesma situação, é completamente absorvida mas os fótons restantes são transmitidos com sua energia inicial total.

De acordo com a energia da radiação gama incidente, do número atômico e da densidade eletrônica do material em que a radiação incidirá, três processos principais e distintos de absorção da radiação gama podem ocorrer, são eles:

Efeito Fotoelétrico ($E_f < 1 \text{ MeV}$). Fótons de baixa energia são absorvidos principalmente pelo efeito fotoelétrico. Nesse tipo de interação toda a energia do fóton incidente é transferida para um único elétron atômico, que é ejetado do átomo com uma energia igual à diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do elétron no átomo.

Efeito Compton ($E_f = 1 - 6 \text{ MeV}$). Um fóton interage com um elétron que pode estar fracamente ligado a um átomo ou livre. Uma parte da energia do fóton incidente é transmitida ao elétron que é acelerado e a outra parte da energia é utilizada na criação de um outro fóton, com energia menor que a do fóton incidente. A energia total transferida pela absorção Compton em qualquer volume é diretamente proporcional à densidade eletrônica do meio irradiado. O efeito Compton predomina para energias de fótons entre 1 e 6 MeV, para materiais de alto número atômico (Z) e para a maioria dos materiais de baixo Z nos demais intervalos de energia.

Produção de pares. ($E_f > 10 \text{ MeV}$) Envolve a absorção completa de um fóton na vizinhança do número atômico, ou menos frequentemente, de um elétron com a produção de duas partículas: um elétron e um pósitron. A energia do fóton menos a energia das duas partículas é dividida entre a energia cinética do elétron e do pósitron. O momento é dividido pelos núcleos de recuo. O pósitron é freado de maneira similar ao elétron e a recombinação entre o elétron e o pósitron consiste na emissão de raios gama de 0,51 MeV, em direções opostas e é chamada de radiação de aniquilação. Esta interação predomina com fótons com $E > 10 \text{ MeV}$.

Comercialmente utiliza-se principalmente como fonte de raios gama o ^{60}Co . As fontes de ^{60}Co são fontes seladas que apresentam o núcleo radioativo de cobalto em um compartimento que permanece hermeticamente fechado, não tendo contato direto com os materiais externos da fonte. O ^{60}Co utilizado nas fontes de radiação é produzido em um reator pela irradiação do ^{59}Co , que é um isótopo estável, com um fluxo de nêutrons. Ocorre a reação de captura de nêutrons [$^{59}\text{Co} (n, \gamma) ^{60}\text{Co}$].

O ^{60}Co é colocado no interior de containers que são então reunidos formando as chamadas fontes de radiação. As paredes desse container barram os raios β , que também são emitidos pelo ^{60}Co . Os irradiadores de ^{60}Co podem ser classificados em 4 categorias de acordo com os aspectos de segurança, com a acessibilidade e com o tipo de blindagem que apresenta:

Irradiador de Categoria I. A fonte de ^{60}Co é encapsulada e blindada em um container seco, construído de materiais sólidos. O acesso à fonte radioativa ou à região da irradiação é fisicamente impossível, em função da sua configuração. Esse tipo de irradiador é conhecido como Gammacell.

Irradiador de Categoria II. A fonte de ^{60}Co é totalmente blindada quando não está sendo utilizada. O compartimento de irradiação é mantido inacessível durante o funcionamento do equipamento, através de sistemas de controle, quando há exposição da fonte. Esse tipo de irradiador é do tipo panorâmico.

Irradiador de Categoria III. A fonte selada é armazenada em uma piscina de estocagem, constantemente blindada por água deionizada. O acesso à fonte de ^{60}Co e ao compartimento de irradiação é fisicamente restrito pelo projeto de construção.

Irradiador de Categoria IV. A fonte selada também é armazenada em uma piscina de estocagem quando não está sendo utilizada. A fonte é então içada por um sistema de cabos, ficando exposta e permitindo a irradiação de materiais. O compartimento de

irradiação é mantido inacessível durante o uso do equipamento, por meio de sistemas de controle.

O IPEN possui um irradiador tipo Gammacell-220 e um do tipo Panorâmico, cuja taxa de dose (kGy/h) varia de acordo com a posição em que os materiais são colocados em relação à fonte de cobalto.

2.1.4 – Feixes de Elétrons

Os elétrons acelerados em aceleradores adquirem alta energia e interagem com a matéria da mesma maneira que as partículas β . Ao contrário das partículas β , o feixe de elétrons é monoenergético e por meio da variação do potencial aplicado à aceleração dos elétrons é possível variar a energia cinética aumentando assim seu poder de penetração.

A interação dos elétrons de alta energia com matéria condensada depende tanto da energia cinética dos elétrons como do número atômico do material irradiado. A dose absorvida aumenta à medida que penetra no material, diminuindo a partir de uma dada distância de penetração.

Na prática, a profundidade de penetração (e) é aquela na qual a dose é igual à da superfície, que para elétrons com energias entre 1 e 10 MeV é dado pela Equação 1, onde E é a energia do elétron em MeV e ρ é a densidade média do material em g/cm^3 (Clegg & Collyer, 1991).

$$e = 0,4 E - 1 / \rho \quad (1)$$

Os aceleradores de elétrons são utilizados mundialmente nos dias de hoje em um grande número de indústrias de processamento de polímeros, cura de borrachas, tintas e adesivos, esterilização de suprimentos médicos e alimentos. Dentre suas vantagens, pode-se citar a facilidade no controle da operação, viabilidade econômica e a capacidade de se "desligar" a fonte de radiação. Os principais componentes e sub-sistemas de um acelerador de elétrons são:

- fonte de alta tensão;
- tubo acelerador em vácuo;
- canhão de elétrons;
- sistema de rádio frequência;

- câmara de irradiação;
- painel de controle;
- sistema de segurança.

Os principais tipos de aceleradores de elétrons de baixa energia utilizados industrialmente são do tipo **cortina** ou **varredura**. Para energias de até 300KeV, os elétrons emitidos por um filamento longo (cátodo) são mantidos confinados em uma região do espaço, de forma a se obter uma **cortina**. Em outro tipo de acelerador, os elétrons produzidos em uma fonte pontual, são focalizados e acelerados com um gradiente de potencial no centro de um tubo, formando assim um feixe cilíndrico de elétrons, que pode ser movimentado por um campo magnético produzido por uma bobina que envolve o tubo acelerador. Pode-se então obter uma **varredura** sobre a superfície de irradiação.

Em todos os tipos de aceleradores, os elétrons são produzidos em um cátodo aquecido mantido em uma região de potencial mais elevado. Estes elétrons são então acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo. Com a aceleração os elétrons adquirem energia suficiente para atravessar a janela de saída, que em geral, é constituída de uma folha fina de titânio, com espessuras entre 20 e 40 μm , que apresenta resistência mecânica suficiente para suportar a pressão atmosférica do exterior. Toda a região de produção e aceleração dos elétrons deve ser mantida em alto vácuo para permitir que a focalização e a aceleração do feixe em direção à janela sejam adequadas. Os aceleradores de elétrons devem ser blindados para barrar a passagem dos raios X gerados pelo freamento dos elétrons ao penetrarem na matéria.

As principais vantagens dos aceleradores de elétrons são:

- altas taxas de dose (kGy/s);
- tempo de irradiação curto(s);
- intensidade de radiação alta;
- condução do material a ser exposto mais facilitada;
- licenciamento similar aos equipamentos de raios X;
- sistema liga-desliga/cessa emissão.

As principais desvantagens dos aceleradores de elétrons são:

- necessidade de operadores especializados;
- custo do equipamento e consumo de energia altos;
- manutenção cara e mão de obra especializada;

- baixo poder de penetração (irradiação de material com pequena espessura).

O IPEN possui dois aceleradores lineares de elétrons do tipo Dynamitron, fabricado pela Radiation Dynamics Inc. O utilizado neste trabalho é modelo **JOB-188**, com as seguintes características (Figura 1):

- Energia dos elétrons: 0,5 - 1,5 MeV (selecionável),
- Taxa de dose: 161,67 - 1,07 kGy/s,
- Corrente: 0 - 25 mA (selecionável),
- Área de irradiação: largura = 2,5 cm a 10 cm da janela
comprimento = 60 - 120 cm (selecionável).



Figura 1 – Acelerador de elétrons **JOB-188**

A câmara de irradiação foi construída com concreto pesado com densidade de 2,8 g/cm³, de modo a blindar os raios X gerados pelo freamento dos elétrons provenientes do acelerador (1,5MeV).

2.2 – POLÍMEROS

2.2.1 – Noções Gerais (Mano, 1985)

A evolução da humanidade, desde os seus primórdios, está intimamente ligada com a capacidade do homem de criar alternativas para garantir sua sobrevivência e melhorar sua qualidade de vida (Hage, Jr. 1998).

O primeiro contato do homem com materiais resinosos e graxas extraídas e/ou refinadas se deu na Antiguidade, com os egípcios e romanos, que os usavam para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. Mas foi só em 1912 que o primeiro polímero sintético foi produzido por Leo Baekeland e, até o final da I Guerra Mundial, todas as descobertas envolvendo polímeros são casuais, por meio de regras empíricas (Canevarolo Jr., 2002).

Grande parte das mudanças ocorridas até os dias de hoje se deve à disponibilidade de materiais adequados para transformar as idéias em realidade. Neste último século grande parte das mudanças tecnológicas realizadas pelo homem se deve ao surgimento dos polímeros como material alternativo. Assim, borrachas sintéticas, plásticos e fibras sintéticas revolucionaram o desenvolvimento dos setores automotivos, eletro-eletrônicos, têxteis, de embalagem, da medicina e outros (Hage, Jr. 1998).

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, unidas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (Canevarolo Jr., 2002).

Os materiais poliméricos geralmente contêm, além das macromoléculas do polímero, vários outros compostos, os chamados aditivos, utilizados para manter as propriedades adequadas ao uso. Os aditivos são geralmente moléculas pequenas cuja função é agir como antioxidante, estabilizante, plastificante, dentre outras; geralmente são acrescentados em baixas concentrações (1% ou menos) (Skien, 1980).

Os polímeros são comumente classificados de acordo com (Mano, 1985):

Estrutura química. Existem dois tipos de grupos estruturais em um polímero, os não funcionais, que são os verdadeiros “tijolos” da cadeia polimérica, por exemplo: $(-CH_2-)$ ou $(-C_6H_4-)$, e os funcionais, que são provenientes dos grupos funcionais presentes no monômeros, por exemplo: $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COCl$, dentre outros. São os grupos funcionais que nomeiam as famílias de polímeros, como poliamidas, poliésteres, e poliéteres dentre outras.

Características tecnológicas. As características de fusibilidade, que impõe diferentes processos tecnológicos, são a base da classificação dos polímeros em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros lineares ou ramificados que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, são chamados termoplásticos. Os polímeros que, por

aquecimento ou outra forma de tratamento assumem a estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos.

Comportamento mecânico. Pode-se dividir os polímeros de acordo com o comportamento mecânico em três tipos: plásticos, borrachas e fibras. A principal diferença entre as três classes se deve ao tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente. Borracha ou elastômero é um material macromolecular exibindo grande elasticidade, à temperatura ambiente. O termo *plástico* vem do grego, e significa “adequado à moldagem”, são materiais que contêm como componente principal um polímero orgânico sintético e a característica principal é que em algum estágio do seu processamento, tornam-se fluidos e possíveis de serem moldados, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão, embora sólidos à temperatura ambiente. Fibra é um corpo que tem uma elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais e é composto principalmente de macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente. Apresentam estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversível, como os plásticos; resistem a variações de temperatura de -50°C a $+150^{\circ}\text{C}$, sem alteração significativa de suas propriedades mecânicas, sendo em muitos casos infusíveis.

A reação ou conjunto de reações na qual os monômeros reagem entre si formando um polímero é denominada **polimerização**. Durante esse processo, algumas variáveis irão influenciar na qualidade do polímero formado, as quais podem ser primárias: temperatura da reação, pressão, tempo, presença e tipo de iniciador e agitação; ou secundárias: presença e tipo de catalisador, inibidor, retardador, controlador de massa molecular, quantidade de reagentes e demais agentes específicos. Os processos de polimerização podem ser classificados quanto ao (Canevarolo Jr., 2002):

Número de monômeros. Um ou mais monômeros podem ser polimerizados ao mesmo tempo, produzindo a homopolimerização (envolve apenas um tipo de monômero), a copolimerização (envolve dois monômeros diferentes) e a terpolimerização (envolve três monômeros diferentes).

Tipo de reação química. Dependendo do tipo de reação química usada para a produção da nova ligação pode-se ter: adição etênica (para produção do polietileno), esterificação (poliéster), amidação (poliamida), acetilação (acetato de celulose) e outras.

Cinética de polimerização. De acordo com a cinética envolvida no processo pode-se ter: polimerização em etapas (ou policondensação), polimerização em cadeia (ou poliadição) e polimerização com abertura de anel.

Tipo de arranjo físico. Depende do material utilizado durante a polimerização além do monômero, que pode ser homogêneo (em massa e em solução) ou heterogêneo (suspensão e emulsão). A estrutura do estado sólido em polímeros consiste no modo como as cadeias moleculares estão empacotadas, formando a massa sólida. Este pode ser desordenado, formando a fase amorfa ou ordenado, regular e repetitivo, definindo a fase cristalina.

Cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensionalmente perfeito (Canevarolo Jr., 2002). Muitos dos polímeros naturais ou sintéticos têm algum grau de cristalinidade, geralmente medido em porcentagem, mas raramente é 100% cristalino.

Modernamente, admite-se que os polímeros altamente cristalinos são como cristais de baixa massa molar, isto é, uma fase cristalina simples, com defeitos. Esses defeitos nos polímeros podem ser defeitos de rede, como deslocamento de torção ou translação, empilhamento desordenado, entre outros, ou defeitos peculiares às macromoléculas, como ramificações, extremidades frouxas, alças, irregularidades de configuração, de encadeamento, emaranhado de cadeias, dobras imperfeitas e outros.

Polímeros cristalizáveis típicos são os que possuem cadeias lineares; se tiverem ramificações ou grupos laterais, estes devem ser suficientemente pequenos ou dispostos regularmente e simetricamente ao longo das cadeias. Essa disposição regular, dita estereorregularidade, é essencial para o desenvolvimento da cristalinidade que pode ser favorecida também pela existência de grupos que promovam fortes ligações intermoleculares secundárias, tais como grupos polares, ou que permitam a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas.

Os polímeros, assim como as substâncias de baixa massa molar, também apresentam polimorfismo, ou seja, podem cristalizar em duas ou mais células unitárias diferentes, que dão origem a fases ou estruturas cristalinas diferentes (Canevarolo Jr., 2002).

A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, seja este um plástico duro e frágil, borrachoso e tenaz, ou um fluido viscoso. A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas, sendo esta diretamente proporcional à temperatura. As temperaturas de transição são extremamente sensíveis às estruturas dos polímeros, em parte devido aos efeitos estéricos e, em parte, devido às interações intra e inter moleculares (Krevelen, 1990). De um modo geral, os polímeros podem apresentar três importantes temperaturas de transição: transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m) e de cristalização (T_c) (Canevarolo Jr., 2002).

A T_g é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um polímero, permite as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirirem mobilidade (possibilidade de mudança de conformação). Abaixo da T_g , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. Ele se encontra no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço como o vidro (T_g “glass transition”) (Canevarolo Jr., 2002).

O valor médio da faixa de temperatura que durante o aquecimento desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos é denominada T_m , (m do inglês “melt”). Neste ponto a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando de estado para o viscoso (fundido). Essa transição só ocorre na fase cristalina, portanto só tem sentido se for aplicada em polímeros semi-cristalinos. Trata-se de uma mudança termodinâmica de primeira ordem afetando variáveis, tais como, o volume específico e a entalpia.

Durante o resfriamento de um polímero semi-cristalino a partir de seu estado fundido, isto é, de uma temperatura acima de T_m , ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias poliméricas se organizem especialmente de forma regular (Canevarolo Jr., 2002). A cristalização pode ocorrer de duas formas: isotérmica, quando a temperatura é diminuída rapidamente até um dado valor T_c , estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra. Ou de forma dinâmica, quando a temperatura é reduzida continuamente (normalmente a uma taxa constante) e a cristalização ocorrerá dentro de uma faixa de temperatura. Neste último caso, define-se T_c como a temperatura onde tem-se a máxima taxa de conversão da cristalização.

2.2.2 – Reações Radiolíticas de Polímeros

Há vários tipos de radiações ionizantes que se diferem em relação à massa, à carga e ao poder de penetração, entretanto todas tem em comum o fato de induzirem reações na matéria devido à transferência de grande quantidade de energia. A escolha da fonte de radiação para aplicações industriais se restringe praticamente a dois tipos: radiação gama (proveniente de uma fonte de ^{60}Co) e elétrons de alta energia (provenientes de um acelerador). Outros tipos de radiação costumam ser descartados pelo alto custo e pelo poder de penetração inadequado (Charlesby, 1980).

É grande o número de reações induzidas pela radiação ionizante em polímeros, a seguir apenas algumas dessas reações serão apresentadas. A interação básica da radiação ionizante ocorre com os elétrons que constituem uma molécula polimérica (PH) resultando em ionizações (remoção de um elétron da molécula, Equação 2) e excitação (passagem do elétron para um orbital de maior energia, Equação 3).



As moléculas excitadas (PH*) podem voltar ao estado fundamental pela emissão do excesso de energia, na forma de luz, sem que ocorra reação química (Equação 4); por cisão homolítica das ligações, gerando duas espécies radicalares (Equação 5) ou ainda por cisão heterolítica, gerando um par iônico (Equação 6).



Assim, a interação da radiação ionizante com materiais orgânicos promove a formação de radicais, que podem ser observados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Quando um polímero é irradiado com radiação gama ou feixes de elétrons de alta energia, inúmeras reações são esperadas, que podem levar à cisão ou à reticulação do polímero, dependendo da sua estrutura e das condições de irradiação. Os polímeros podem ser divididos em dois grandes grupos, os que cindem e os que reticulam. Entretanto quando um polímero é submetido à ação da radiação ionizante ambos os processos, de cisão e de reticulação, ocorrem simultaneamente e serão classificados de acordo com a reação que ocorrer predominantemente (Ishigaki & Yoshi, 1992).

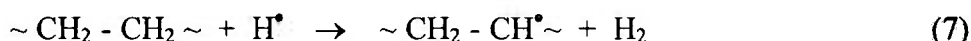
Na **cisão** ocorre uma quebra aleatória das ligações C-C da cadeia principal, que reduz a massa molar média do polímero, e pode promover a formação de gases e de insaturações, com perda das propriedades mecânicas. A ligação que cindirá será determinada pela estereoquímica, pelo grau de cristalinidade e pela energia de dissociação das ligações. Polímeros contendo anéis aromáticos, participantes da cadeia principal ou das

ramificações dos grupos contidos no polímero, são muito mais resistentes à cisão do que os polímeros com cadeias puramente alifáticas (Skiens, 1980).

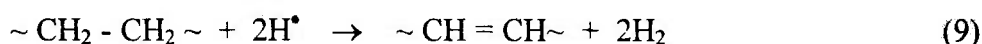
Reticulação é um processo pelo qual duas cadeias poliméricas tornam-se unidas por meio de uma ligação covalente, resultando em um aumento da massa molar média do polímero. A reticulação geralmente resulta em um aumento da resistência à tração e da resistência à agentes químicos, como também uma diminuição da resistência ao impacto. O polímero torna-se quebradiço com o excesso de reticulação.

Durante a irradiação de polímeros podem ocorrer as seguintes reações (Musico F., 1995):

- a) Formação de hidrogênio molecular (H_2) pela abstração de um átomo de hidrogênio da molécula polimérica (Equação 7) ou por recombinação dos radicais hidrogênio (Equação 8):



- b) Formação de dupla ligação (Equação 9):



- c) Saturação da dupla ligação (Equações 10 e 11, onde R^\bullet representa um radical macromolecular):



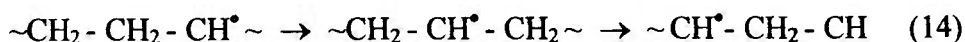
- d) Recombinação dos radicais formados resultando em um aumento da cadeia polimérica (reticulação) ou na formação de ramificações (enxertia) (Equação 12):



- e) Transferência entre as cadeias (Equação 13):



f) Migração do radical pela cadeia principal (Equação 14):



2.2.3 – Cor (Colorimetria, 1998).

Isaac Newton escreveu a 300 anos atrás “*Os raios de luz não são coloridos. Neles nada mais existem do que energia para despertar no observador uma sensação dessa ou daquela cor*”. Sendo assim, a cor nada mais é do que uma qualidade especial e subjetiva de uma imagem mental percebida pelo observador.

Um feixe de luz em um prisma se decompõe nas cores do arco íris, formando o espectro solar, que é apenas a extensão da luz visível, pois o olho humano só é sensível a uma estreita faixa de radiações situadas entre o vermelho e o violeta (400nm – 700nm). Uma diferença de apenas centésimos de milésimos de milímetros de comprimento de onda estabelece a diferença entre a visibilidade e a invisibilidade. Uma imagem formada na retina de um observador só será enxergada por ele se a imagem for transportada ao cérebro. Os impulsos elétricos que são estabelecidos nas células oculares denominadas cones, são codificados em cores opostas antes de serem transportados pelos nervos ópticos até o cérebro, ou seja: em claro/escuro, vermelho/verde, e amarelo/azul.

A cor de um objeto não é uma propriedade específica dele, ela depende da radiação eletromagnética (luz) que o atinge e das propriedades que possui de refletir, transmitir, absorver ou emitir essa radiação. Sendo assim, pode-se definir a cor de um corpo como a sensação produzida no cérebro a partir de um conjunto de fenômenos que se inter-relacionam (Colorimetria, 2002). O fenômeno da cor, entretanto, também pode resultar exclusivamente de efeitos físicos, tanto na natureza como em materiais sintéticos. As cores nesses casos são denominadas cores estruturais e são resultados da reflexão, da refração ou da interferência da luz em estruturas com unidades de repetição separadas por distâncias correspondentes ao comprimento de onda da luz visível. Pode-se citar como exemplo o camaleão, que é capaz de mudar de cor rapidamente (em questão de segundos) contraindo ou expandindo a pele que contém melanina, alterando a distância entre cones estruturais da molécula de melanina e, conseqüentemente, a cor estrutural. Exemplos não biológicos das cores estruturais são as bolhas de sabão e óleos espalhados em superfícies de água (Zollinger, 1991).

2.2.4 – Polimetil Metacrilato

O polimetil metacrilato também conhecido por acrílico e é um polímero termoplástico. A sua estrutura química está apresentada na Figura 2. A resina quando pura tem excelente transparência, semelhante ao vidro, transmite luz na ordem de 92% na região de 360-1000nm, sendo o espectro de luz visível entre 400-700nm. Em espessuras menores que 2,54cm o polimetil metacrilato praticamente não absorve luz visível. O polimetil metacrilato possui boa resistência química a solventes comuns, como a gasolina, alta resistência às intempéries e resistência ao impacto.

No mercado médico o polimetil metacrilato é muito utilizado na confecção de lentes de contato, em implantes subdérmicos e em cirurgias plásticas.

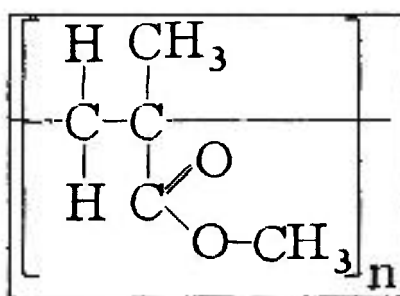


Figura 2 – Fórmula estrutural do polimetil metacrilato

2.2.5 – Poliestireno

O poliestireno, cuja estrutura química está apresentada na Figura 3, possui algumas propriedades que o faz útil para a fabricação de uma série de produtos. A característica mais importante é seu comportamento muito semelhante ao do vidro em temperaturas inferiores a 100°C. É um polímero apolar, quimicamente inerte, resistente à água e de simples fabricação. É um termoplástico duro, quebradiço, incolor e transparente.

Na área médica é muito utilizado na confecção de kits para hemodiálise, sendo também utilizado na indústria eletrônica, de embalagens alimentares, na óptica e na automotiva.

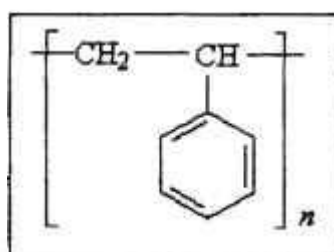


Figura 3 – Fórmula estrutural do poliestireno.

2.2.6- Policarbonato

O policarbonato é um polímero termoplástico com excelentes propriedades ópticas, físicas, mecânicas e de processamento. Muito utilizado em aplicações médicas devido a sua alta transparência, resistência ao calor, estabilidade dimensional e mobilidade em partes intrincadas. Sua estrutura química está apresentada na Figura 4.

Os artefatos médicos confeccionados com policarbonato mais comuns são: oxigenadores de sangue, conectores e filtros intravenosos, tubos de centrifuga e seringas. O policarbonato também é largamente utilizado em aplicações elétricas, em artigos domésticos (pias de cozinhas), em objetos fotográficos e ópticos, em construção civil (janelas) e em embalagens.

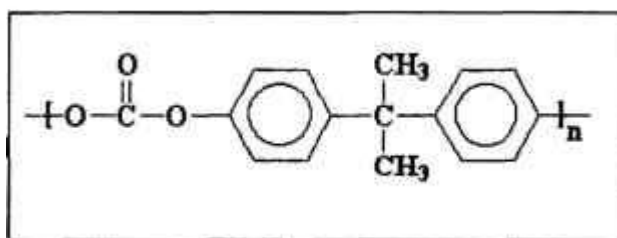


Figura 4 – Fórmula estrutural do policarbonato.

2.3 - RADIOESTERILIZAÇÃO

Todos os suprimentos médicos devem ser esterilizados antes do uso para evitar contaminações e infecções causadas por microorganismos presentes. Esterilidade pode ser definida como a completa destruição ou remoção de todas as formas de vida. Na prática o significado não é absoluto, esterilidade é uma probabilidade. Para que um método de esterilização seja considerado eficaz, é necessário que ele seja capaz de reduzir em 10⁶ vezes a população de microorganismos (Músico F^o, 1995).

Existem basicamente três métodos para esterilizar que utilizam os seguintes agentes: calor, produtos químicos e radiação ionizante.

Calor. O aumento de temperatura irá exterminar a grande maioria dos microorganismos. Pode ser utilizado para este fim o calor seco (estufas) ou o calor úmido (autoclave), ambos são métodos baratos e comumente utilizados em hospitais e consultórios dentários. O calor úmido geralmente é aceito como o método de esterilização mais efetivo e seguro, entretanto não pode ser utilizado para certos materiais poliméricos que

possuem um ponto de amolecimento baixo (Musico F^o, 1995), pois pode causar alteração nas propriedades e na forma do suprimento ou, no caso do policarbonato, provocar a hidrólise do polímero, já que em presença de água o policarbonato tem baixa estabilidade. Além disso, o calor úmido também pode causar opacidade permanente em alguns plásticos (Beenen, 1990).

Óxido de Etileno. O agente químico mais empregado é o gás óxido de etileno (H_4C_2O) e é utilizado principalmente pelos fabricantes de suprimentos médicos. Apesar de não provocar nenhuma alteração físico-química no suprimento, o óxido de etileno é um gás tóxico, carcinogênico e mutagênico, podendo oferecer sérios riscos aos operadores da planta de esterilização e aos pacientes que fazem uso dos produtos assim esterilizados, pois traços do gás podem permanecer retidos no suprimento (Musico F^o, 1995), exigindo que o produto passe por um período de quarentena após a esterilização e antes do uso (Skiens, 1980).

Radiação Ionizante. Os principais equipamentos utilizados na radioesterilização são aceleradores de elétrons e fontes de radioisótopos (cobalto-60). Os aceleradores podem ser de dois tipos, Van de Graaf e lineares, que requerem um controle cuidadoso dos parâmetros para que não haja variação na dose absorvida. Devido ao baixo poder de penetração dos elétrons, alguns problemas operacionais podem surgir, os quais não ocorrem quando se usa uma fonte de radiação gama cujo poder de penetração é bem mais elevado. Por outro lado a taxa de dose é cerca de 10^4 vezes menor do que a de um acelerador de elétrons, acarretando em um maior tempo necessário para irradiar.

A primeira aplicação comercial das propriedades microbidas da radiação foi a esterilização de suturas cirúrgicas. Entre 1956 e 1964 um acelerador de elétrons de 2 MeV foi utilizado para se esterilizar a maior parte das suturas cirúrgicas utilizadas nos EUA. O primeiro irradiador industrial de ^{60}Co foi inaugurado na Austrália em 1959 com o objetivo de eliminar esporos de antraz de fardos de pêlo de cabra importados (Clegg & Collyer, 1991).

O uso de fontes de ^{60}Co como fonte de radiação gama para esterilizar apresenta várias vantagens em relação aos outros métodos apresentados:

- a radiação gama não deixa resíduos no material irradiado, o que torna desnecessário um tratamento posterior à radioesterilização para eliminação de eventuais resíduos;

- o alto poder de penetração permite que o produto seja esterilizado já embalado assegurando a esterilização de todo o volume do produto, seja ele na forma sólida, líquida ou gel;
- os parâmetros do processo de esterilização são facilmente controlados;
- possibilita o uso de embalagens impermeáveis a gases, o que assegura a esterilização por tempo ilimitado;
- a eficiência de esterilização é muito alta. Todos os tipos de microorganismos são inativados pela exposição à radiação ionizante desde que a dose aplicada seja adequada (Tallentire, 1980).

A grande quantidade de materiais compatíveis com a radiação ionizante (termoplásticos, borrachas, têxteis, metais, pigmentos, vidros, adesivos e tintas) torna extensa a relação de suprimentos médicos esterilizáveis comercialmente por este processo: seringas descartáveis, agulhas, catéteres, luvas e kits cirúrgicos, suturas, implantes, proteínas, unidades para hemodiálise, placas de Petri, pinças e outras.

As doses de radioesterilização geralmente se encontram na faixa de 10 a 50 kGy, sendo que o valor mais aceito e utilizado na maioria dos países é de 25 kGy.

A maior desvantagem da radiação ionizante como agente de esterilização é o efeito deletério que pode causar nos polímeros, como a cisão e a reticulação, que alteram as propriedades físicas e químicas e a indução de cor.

2.3.1 – Efeitos da Radiação em Sistemas Biológicos

Na radioesterilização de suprimentos médicos poliméricos, tanto o polímero como os microorganismos (sistema biológico) são irradiados. Um sistema biológico pode ser considerado como qualquer sistema que possua vida ou que participe de organismos vivos. A interação da radiação ionizante com os sistemas biológicos se dá de maneira diferente da interação com polímeros e as principais diferenças consistem na presença de grandes quantidades de água nos sistemas biológicos e na capacidade que possuem de se regenerar por meio de mecanismos próprios.

A radiação ionizante atua no sistema biológico alterando as moléculas que o compõem, podendo provocar danos, que podem ser desde uma pequena alteração gerando uma mutação ou a inativação de determinada proteína, até a completa destruição do organismo vivo. Como a maioria das células vivas apresentam em média 80% de água, a radiólise da água pode explicar as ionizações primárias que acontecem em nível celular,

que podem afetar os componentes químicos de natureza diversa como as proteínas, carboidratos, lipídeos e sais minerais, dentre outros (Borrely, 1995).

As moléculas de água, ao serem irradiadas, formam o radical ($H\bullet$) que é um átomo de hidrogênio, e o radical hidroxila ($\bullet OH$). Estes radicais podem produzir hidrogênio molecular (H_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que são espécies químicas reativas, que participam de reações no interior da célula, produzindo rupturas moleculares em proteínas e ácidos nucleicos (Borrely, 1995).

Em geral, é aceito que vírus são mais resistentes do que esporos de bactérias. A resistência aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula e, por sua vez, esporos são mais resistentes do que os organismos vegetativos, como leveduras e fungos. Compostos químicos como sulfeto de hidrogênio, álcoois alifáticos, glicerina e tiouréia reduzem os efeitos letais da radiação ionizante. A presença de fármacos também pode alterar o efeito radiolítico em microorganismos (Musico F^o, 1995). Microorganismos, tais como bactérias e alguns unicelulares como os vírus são mais resistentes à radiação ionizante do que os organismos multicelulares. Para a maioria dos microorganismos a dose necessária para matar 50% da população exposta à radiação (LD_{50}) é aproximadamente 10.000 vezes maior do que a necessária para mamíferos (Musico F^o, 1995).

3 – MÉTODOS

Neste Capítulo estão descritos alguns aspectos teóricos das técnicas de colorimetria, ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia fotoacústica na região do infravermelho (FTIR-PAS) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) que foram utilizadas neste trabalho.

3.1 – COLORIMETRIA

Existem três maneiras fundamentais pelas quais uma cor pode ser descrita quantitativamente, embora, ao contrário da crença popular, nem sempre tem-se a cor correta de um sólido ou solução, uma vez que a sensibilidade do olho humano para as várias partes do espectro visível é variável (Zollinger, 1991):

Espectro físico. É feito pela medida da transmissão da luz (lei de Lambert-Beer) ou da refletância em relação ao comprimento de onda. Neste caso não se leva em conta o aspecto visual da cor, apenas o físico.

Sistema de sensações na percepção da cor. Esse sistema depende de três parâmetros fisiológicos (Colorimetria, 2002):

- **Tonalidade.** É a grandeza que caracteriza a qualidade da cor, permitindo a diferenciação das cores. A tonalidade de uma cor está associada a um certo comprimento de onda do espectro visível.
- **Saturação ou pureza.** É caracterizada pela quantidade de cor, indicando a proporção em que ela está misturada com o branco, preto ou cinza. Quando uma cor não está misturada com outra acromática ela é dita pura ou saturada e caso contrário ela é dita pálida ou acidentada.
- **Luminosidade.** É a qualidade que caracteriza o grau de claridade da cor. Sendo que a claridade de uma cor está associada à sensação produzida pela superfície colorida quando iluminada por uma luz branca de intensidade constante. As cores de um modo geral podem ser claras (sensação intensa) ou escuras (sensação fraca).

- **Sistema triestímulo.** Este sistema é baseado nos estímulos gerados no olho humano pela luz visível de vários comprimentos de onda e intensidades. O sistema mais amplamente utilizado para esse tipo de descrição de cor é o sistema CIE (Commission International de l'Eclairage), que é baseado no fato de que a luz refletida de qualquer substância colorida pode ser visualmente criada pela mistura aditiva das luzes vermelha, amarela e azul em proporções adequadas.

Em 1931 o CIE introduziu elementos de padronização da fonte e do observador e uma metodologia para transformar em números, os valores obtidos das medidas de cor, vistas sob uma fonte de luz padrão e um observador padrão (Billmeyer & Saltzman, 1981).

Posteriormente, no ano de 1976 a CIE especificou dois espaços de cores, que até hoje tem grande interesse industrial. Um deles foi elaborado para o uso de cores com iluminação própria (ex: monitor de televisão) e o outro para o uso de cores em superfície, conhecido como espaço de cores CIE 1976 ($L^* a^* b^*$) ou CIELab.

O CIELab permite a especificação de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional. A axial L é conhecida como luminosidade. As outras duas coordenadas a^* e b^* representam respectivamente avermelhar-esverdear e amarelar-azular, como mostra o diagrama da Figura 5.

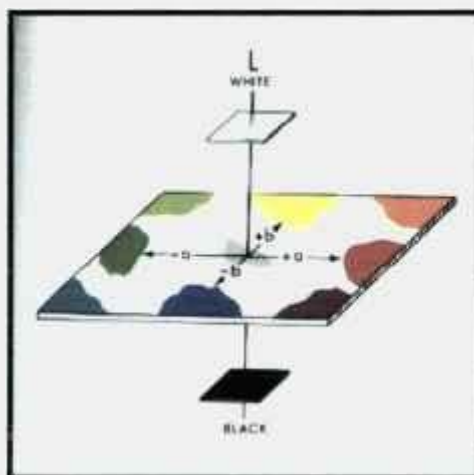


Figura 5 – Coordenadas de cor L , a e b no sistema CIELab.

O espaço de cores CIELab proporciona uma representação tridimensional para a percepção do estímulo de cores. Se dois pontos no espaço representando dois estímulos são coincidentes, então a diferença de cores entre os dois estímulos é zero. À medida que a

distância entre os dois pontos no espaço aumenta, é razoável assumir que essa diferença de cor percebida entre os estímulos também aumenta.

Este espaço pode ser tratado de forma matemática como um espaço euclidiano e qualquer distância dentro desse espaço pode ser calculada (Colorimetria, 1998). A medida da diferença na cor entre dois estímulos é, portanto, a distância euclidiana DE^* , dada pela Equação 15, entre os dois pontos no espaço tridimensional. O E, do termo DE, é derivado da palavra alemã “*empfindung*”, que significa sensação, e corresponde literalmente a uma diferença na sensação. O asterisco sobrescrito é utilizado algumas vezes para denotar a diferença de cor CIELab (DE^*).

$$DE^* = [(DL^*)^2 + (Da^*)^2 + (Db^*)^2]^{1/2} \quad (15)$$

Com o objetivo de padronizar os iluminantes, o CIE estabeleceu e publicou as características dos diversos iluminantes utilizados no controle e ajuste das cores (Fazano, 1998):

Iluminante A. Consiste em uma lâmpada de filamento de tungstênio, que opera dentro de corrente e tensão especificadas.

Iluminante B. Possui a mesma fonte luminosa que o tipo A, porém é provido de filtros de correção correspondentes à luz solar ao meio dia.

Iluminante C. Produzido pela mesma lâmpada incandescente, com filtros de correção para simular a média da luz do dia tendo como fundo um céu nublado.

Estudos recentes determinaram com precisão a composição espectral da luz do dia, criando condições para a sua reconstituição baseada nas várias temperaturas das cores. Esta nova fonte luminosa padrão estabelecida pela CIE foi designada pela letra D, seguida de uma codificação numérica (55, 65 ou 75), a qual indica a correta temperatura da cor (Fazano, 1998). Portanto, o iluminante D_{65} é indicado para medições e comparações da maioria das cores, enquanto que os D_{55} e D_{75} são usados quando se deseja uma fonte luminosa padrão mais azulada ou amarelada, respectivamente.

3.2 – RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

Os radicais livres que são moléculas altamente reativas e possuem elétrons desemparelhados são detectáveis pela espectroscopia RPE desde que os radicais tenham

uma meia vida suficientemente longa e estejam presentes em concentrações compatíveis com a sensibilidade do equipamento (Ito, 1975).

A ressonância paramagnética foi descoberta em 1944 por Zavoyskiy, com base em seus experimentos com sais de íons de ferro. Em 1923, Dorfman sugeriu a possibilidade da absorção de ressonância de ondas eletromagnéticas por substâncias paramagnéticas, denominando o fenômeno de efeito fotomagnético (Kozyrev & Al'tshuler, 1964), baseando-se nas determinações de Einstein e Ehrenfest sobre as transições quânticas entre os subníveis magnéticos dos átomos que estão sob a influência de uma radiação de equilíbrio.

A técnica de RPE se baseia na medida da energia de microondas absorvida, que ocorre na transição de spin dos elétrons da amostra estudada, quando é colocada sob a ação de um campo magnético. A amostra deve ser paramagnética, ou seja, ter um elétron desemparelhado para que haja um sinal de RPE. Caso os elétrons estejam pareados, não haverá momento de spin e os elétrons, portanto, não serão susceptíveis a nenhuma ação do campo magnético (Bersohn & Baird, 1966).

As propriedades fundamentais de um elétron são: massa, carga, momento angular intrínseco e momento magnético. O momento angular intrínseco é também conhecido como spin e é representado por um vetor (S) que pode ter qualquer direção, mas somente dois valores $+1/2 \hbar$ e $-1/2 \hbar$ ($\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-27}$ erg/s, onde h é a constante de Planck). Estas duas orientações possíveis correspondem a dois valores de energia quando o elétron é submetido a um campo magnético (H). A energia de um elétron em um campo magnético é dado pela Equação 16 (Bersohn & Baird, 1966).

$$E = g_e \mu_0 H S / \hbar \quad (16)$$

E = energia magnética (erg)

μ_0 = magneton de Bohr ($0,92732 \cdot 10^{-20}$ erg/gauss)

H = magnitude do campo magnético (gauss)

g_e = fator de Lande ($2,0023192778 \pm 0,0000000062$)

Substituindo-se os valores possíveis de S na Equação 16, tem-se os dois valores de energia do elétron ($\pm 1/2 g_e \mu_0 H$). A diferença de energia entre estes dois estados é dada pela Equação 17.

$$\Delta E = g_e \mu_0 H \quad (17)$$

A técnica de RPE consiste na medida dessa diferença de energia. De acordo com a Equação 18 somente microondas com energia $g_e \mu_0 H$ serão capazes de induzir transições entre esses dois estados. A coincidência entre a energia das microondas e a diferença de energia entre os estados (ΔE) é chamada de ressonância. O espectro de absorção em RPE é obtido variando-se o campo magnético (H) e fixando-se a energia das microondas.

$$\Delta E = h \nu = g_e \mu_0 H \quad (18)$$

A interação magnética entre o elétron e os spins nucleares da mesma molécula resulta em um espectro RPE com várias linhas. Pela análise destas linhas, suas separações e suas intensidades relativas, é possível determinar o tipo e o número de spins nucleares que interagem com o elétron definindo a sua vizinhança. A separação das linhas depende das interações entre o spin do elétron e cada spin nuclear, como também do momento magnético do núcleo envolvido (Ranby & Rabek, 1977).

O equipamento utilizado é um espectrômetro RPE, que pode ser dividido em cinco unidades funcionais (Panzarini, 1996):

- 1) Eletroímã, com a fonte de alimentação, mecanismos reguladores e de medidas;
- 2) Produtor de microondas, “klystron”, com sua fonte de alimentação e as unidades de estabilização e medida;
- 3) Ponte de guias de microondas, incluindo a cavidade ressonante e o dispositivo detector;
- 4) Eletrônica do processo e registro do sinal;
- 5) Dispositivos para medida de temperaturas.

3.3 – ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR-PAS)

A espectroscopia na região do infravermelho é um dos métodos espectroscópicos mais utilizados no estudo de polímeros e consiste basicamente na medida da radiação infravermelha absorvida. Essa absorbância depende do aumento da energia de vibração ou de rotação associado a uma ligação covalente, desde que esse aumento resulte numa variação do momento dipolar da molécula (Ewing, 1972). A principal limitação da espectroscopia na região do infravermelho está na análise quantitativa absoluta, embora

seja uma técnica precisa na determinação relativa da quantidade de estruturas específicas encontradas em um conjunto de amostras (Koenig, 1999). A espectroscopia FTIR-PAS consiste em uma espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) acoplada a um sistema fotoacústico (PAS). Na espectroscopia FTIR é utilizado, acoplado ao equipamento de espectroscopia, um sistema óptico multiplex responsável pelo aumento na sensibilidade de detecção infravermelha. No caso da espectroscopia infravermelha esse sistema é um interferômetro de Michelson (Koenig, 1999). A espectroscopia fotoacústica (PAS) é baseada no princípio de que a absorção da energia da radiação infravermelha causa um aquecimento e posterior resfriamento da amostra. Essa alteração de temperatura aumenta a pressão do gás que envolve a amostra na célula fotoacústica gerando ondas sonoras características que são detectadas por um microfone e convertidas em sinais elétricos.

3.4 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A técnica de DSC é um método de análise térmica que permite medir as alterações físicas ou químicas de um material em função da temperatura. Por meio desta técnica é possível se medir a T_g do polímero, que é a temperatura na qual ocorre um aumento da mobilidade de segmentos na região amorfa da cadeia. O aumento de mobilidade requer um aumento no volume livre das extremidades da cadeia polimérica.

O equipamento de DSC consiste de uma célula de medida com suportes para a amostra e referência (suporte vazio), circuitos de aquecimento isolados e sensores de temperatura. A amostra e a referência são termicamente isoladas e aquecidas com taxa de resfriamento constante. O termograma obtido contém informações sobre a razão de aquecimento e resfriamento e também a taxa de transformação, sendo assim possível se determinar a T_g da amostra.

4 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste Capítulo será apresentado o procedimento experimental de todas as técnicas utilizadas nesse trabalho, assim como o acondicionamento e características das amostras estudadas.

4.1 – AMOSTRAS

Policarbonato. Os corpos de prova transparentes de policarbonato Durolon® IR2200, na forma de placas (10 x 5cm) moldadas por injeção, com espessuras de 1, 2 e 3mm em cada corpo de prova e densidade de $1,2 \text{ g/cm}^3$, foram obtidos da Policarbonatos do Brasil S. A.

Polimetil Metacrilato. Corpos de prova transparentes de polimetil metacrilato para ensaios de dureza (15 x 1cm), com espessura de 3mm e densidade de $1,190 \text{ g/cm}^3$, foram doados pelo Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (DEN/UFPE).

Poliestireno. Corpos de prova transparentes de poliestireno (10 x 10 x 0,3cm) e densidade de $1,052 \text{ g/cm}^3$ foram doados pelo DEN/UFPE.

4.2 – IRRADIAÇÃO

As amostras foram irradiadas na presença de ar à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, com doses de 5 a 150kGy em um acelerador de elétrons, modelo Dynamitron II fabricado pela Radiation Dynamics Inc.. A energia dos elétrons variou de 0,694 a 1,311MeV, conforme a densidade e a espessura do material. A taxa de dose foi de 22 kGy/s e os valores da corrente do feixe variaram de 3,58 a 5,18mA. A velocidade da esteira foi de 6,72 m/min.

4.3 – ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS APÓS A IRRADIAÇÃO

Todas as amostras, tanto as irradiadas como as não irradiadas, foram mantidas ao abrigo da luz e à temperatura ambiente. Quando se investigou a influência do oxigênio nas

propriedades óticas após a irradiação, duas séries de amostras permaneceram por 10 dias em uma linha de alto vácuo sob a pressão de 10^{-3} mmHg. Uma das séries foi retirada da linha de alto vácuo a cada três dias, apenas para a obtenção das medidas colorimétricas, e a outra série permaneceu na linha de alto vácuo ininterruptamente.

A linha de alto vácuo utilizada (Figura 6) é constituída de uma bomba mecânica ($p=10^{-3}$ mmHg), de uma bomba difusora ($p = 10^{-5}$ mmHg), de condensadores para diminuir a pressão parcial interna e proteger ambas bombas, torneiras de vidro para controlar a direção e velocidade do fluxo gasoso e de juntas fêmeas para conectar as amostras à linha de alto vácuo.

As amostras irradiadas foram colocadas em tubos de vidro (Figura 7) e conectadas à linha de alto vácuo (Figura 8). Durante o dia somente a bomba mecânica foi ligada mantendo as amostras a sob pressão de 10^{-3} mmHg por cerca de 6 horas. À tarde a bomba mecânica foi desligada e as amostras submetidas a pressões próximas a 10^{-2} mmHg por cerca de 18 horas.

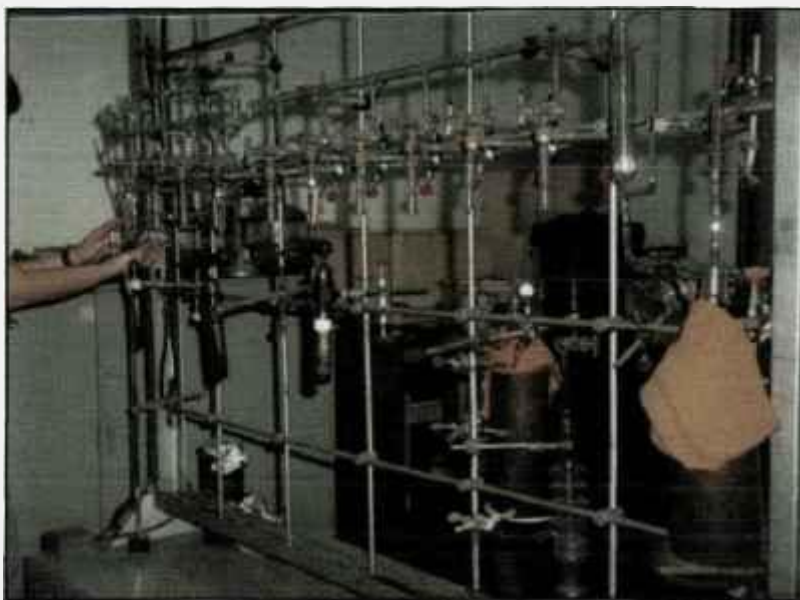


Figura 6 – Linha de alto vácuo.

Vale a pena ressaltar que houve uma dificuldade para se inserir as amostras irradiadas no tubo de vidro o que indica que houve uma dilatação delas com a irradiação, uma vez que no teste realizado com as mesmas amostras antes da irradiação todas as amostras eram perfeitamente inseridas no tubo.



Figura 7 – Tubo contendo amostras.



Figura 8 – Tubo contendo as amostras conectado à linha de alto vácuo.

4.4 - AQUECIMENTO

Após a irradiação, amostras de polimetil metacrilato, de poliestireno e de policarbonato, foram mantidas em uma estufa da marca Yamato Scientific Co., Ltda, modelo DPF-31 vacuum drying oven, a 110°C de temperatura por um período de 1 hora.

4.5 – COLORIMETRIA

Utilizou-se um colorímetro Datacolor modelo Spectraflash SF600, tendo-se como branco as amostras de cada polímero não irradiado, com o iluminante padrão D₆₅. Foram obtidos os valores dos seguintes parâmetros:

- Da – variação verde (valores negativos) / vermelho (valores positivos);
- Db – variação azul (valores negativos) / amarelo (valores positivos);

DL – variação escuro (valores negativos) / claro (valores positivos).

Foram realizados quatro ensaios com as amostras irradiadas. A primeira série de medidas de cor foi feita em função da dose que variou de 0 a 150kGy e do tempo pós-irradiação que variou de 0 a 31 dias. Uma segunda série de medidas de cor foi feita com amostras irradiadas com 150kGy e aquecidas. Duas séries de medidas de cor foram feitas somente com as amostras de policarbonato, mantidas no vácuo após a irradiação com doses de 30, 70 e 100kGy.

4.6 – RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Foram preparadas duas amostras de cada polímero com pequenas lascas cortadas do corpo de prova e irradiadas com dose de 150kGy em acelerador de elétrons. Os espectros RPE foram obtidos com a utilização de um espectrômetro EMX-EPR da Bruker. Uma amostra de cada polímero foi utilizada para a obtenção semanal dos espectros de RPE em função do tempo pós-irradiação. Outra amostra de cada polímero foi irradiada para se obter espectros de RPE antes e após o aquecimento. Uma medida de RPE também foi realizada para amostras de policarbonato irradiadas com 5, 10 e 15kGy.

4.7 – ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Duas amostras de cada um dos três polímeros foram preparadas com pequenos pedaços dos respectivos corpos de prova. Espectros FTIR-PAS de todas as amostras não irradiadas foram obtidos com o espectrômetro da marca Bomem, modelo DA3.16, com um acessório fotoacústico MTEC, modelo 200. Posteriormente todas as amostras foram irradiadas com 150kGy e os espectros FTIR-PAS foram obtidos antes e após o aquecimento.

4.8 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Utilizando-se um equipamento Shimadzu DSC-50 em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 50 mL/min foram realizadas análises de DSC de amostras não irradiadas dos três polímeros estudados. Para a execução das análises foi necessária uma massa de cerca de 45,8mg de cada amostra.

Os resultados obtidos, assim como os valores T_g de referência estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de T_g dos polímeros estudados.

Polímero	T_g (°C)	
	Experimental ^a	Literatura ^{a,b}
Poliestireno	100,60	100,00
Polimetil metacrilato	110,42	105,00
Policarbonato	148,02	145,00

^a Resina pura

^b Brandrup & Immergut, 1989

Os valores de T_g determinados experimentalmente foram concordantes com a literatura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados, além dos resultados obtidos nas análises de colorimetria, RPE, FTIR-PAS e DSC, em função do amarelecimento, do escurecimento e da alteração de cor verde-vermelho, os aspectos visuais de cada polímero estudado.

5.1 – ASPECTOS VISUAIS

A cor, quando observada visualmente, pode ser interpretada de várias maneiras de acordo com o observador. Sendo assim, este trabalho utilizou a colorimetria, que é um método analítico, para a determinação da cor.

Nos itens seguintes serão apresentados os aspectos visuais das amostras estudadas para que seja possível estabelecer uma relação entre o observado visualmente e o obtido por meio da colorimetria.

5.1.1 – Polimetil metacrilato

A Figura 9a mostra o aspecto visual das amostras de polimetil metacrilato 0 dias pós-irradiação. Percebe-se que a irradiação promoveu o amarelecimento e o escurecimento das amostras em função da dose. Decorridos 10 dias pós-irradiação ocorreu uma diminuição visual tanto do amarelecimento quanto do escurecimento (Figura 9b).

Visualmente também é possível se observar a diminuição do amarelecimento na amostra irradiada e aquecida (Figura 10c) em relação à amostra irradiada e não aquecida (Figura 10a). Em termos de escurecimento pode-se perceber apenas que a amostra irradiada e aquecida se encontra mais escura do que o branco, amostra não irradiada (Figura 10d). Decorridos 31 dias pós-irradiação o amarelecimento diminuiu (Figura 10b).

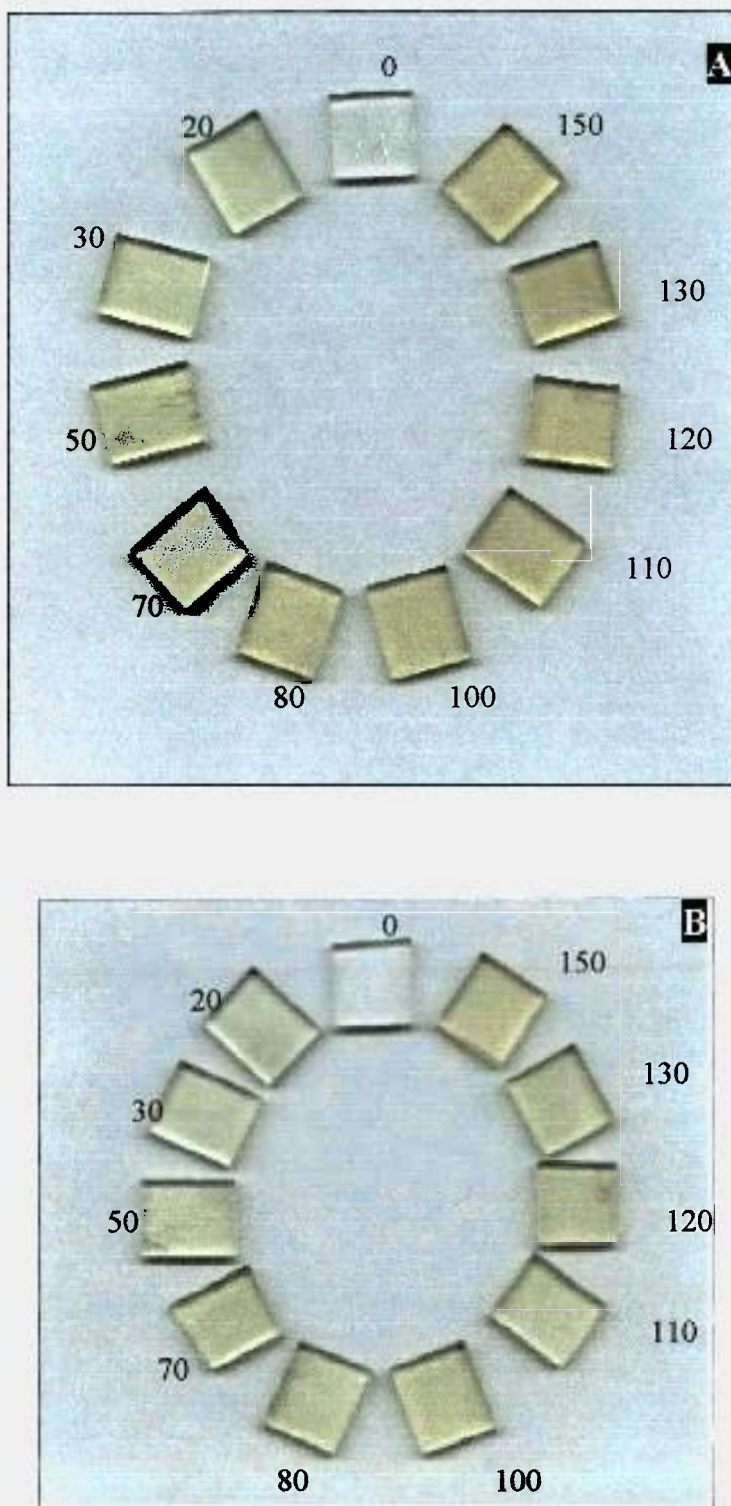


Figura 9 – Aspecto visual das amostras de polimetil metacrilato em função da dose e do tempo pós-irradiação. Os número correspondem à dose em kGy. a) 0 dias pós-irradiação; b) 10 dias pós-irradiação.

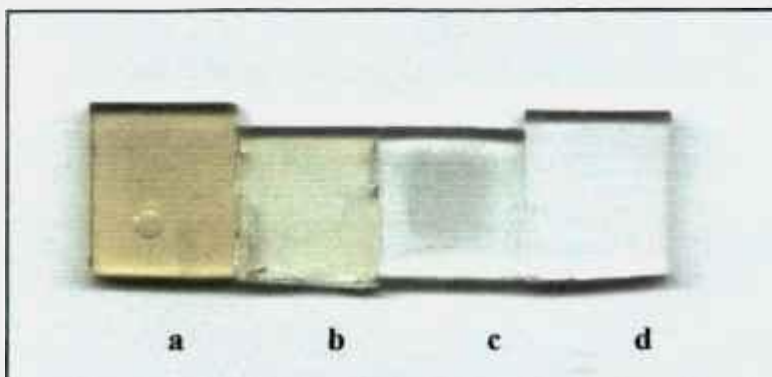


Figura 10 – Aspecto visual das amostras de polimetil metacrilato irradiadas com 150kGy. a) após a irradiação; b) após 31 dias; c) após a irradiação e aquecimento; d) amostra não irradiada.

5.1.2 – Poliestireno

Observando-se as Figura 11a, que mostra o aspecto visual das amostras de poliestireno 0 dias pós-irradiação, pode-se perceber que a irradiação promoveu o amarelecimento e o escurecimento das amostras em função da dose. Decorridos 10 dias pós-irradiação podemos perceber visualmente uma diminuição tanto do amarelecimento quanto do escurecimento inicialmente observados (Figura 11b).

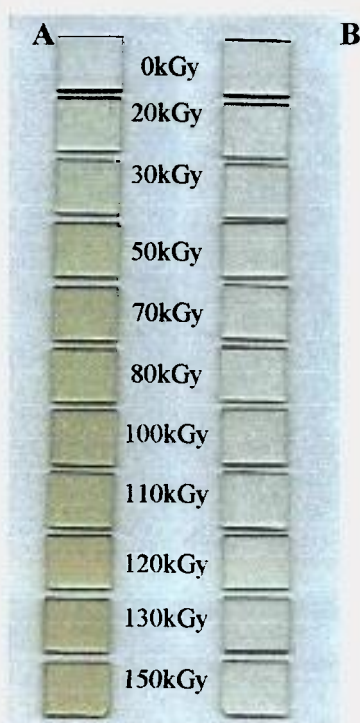


Figura 11 – Aspecto visual das amostras de poliestireno em função da dose e do tempo pós-irradiação. a) 0 dias pós-irradiação; b) 10 dias pós-irradiação.

Visualmente também é possível se observar a diminuição do amarelecimento e do escurecimento na amostra irradiada e aquecida (Figura 12a) em relação à amostra irradiada e não aquecida. (Figura 12b).

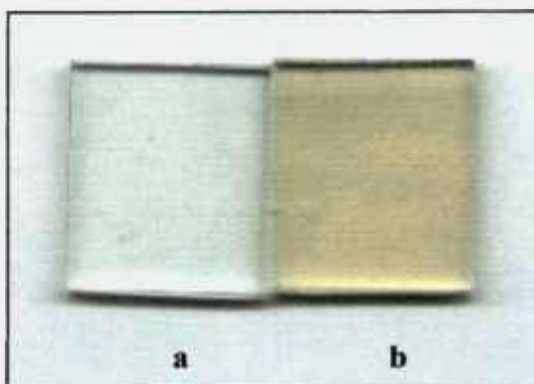


Figura 12 – Aspecto visual das amostras de poliestireno irradiadas com 150kGy. a) irradiada e aquecida (110°C por 1 hora); b) irradiada.

5.1.3 – Policarbonato

A Figura 13a mostra o aspecto visual das amostras de policarbonato 0 dias pós-irradiação. Percebe-se que a irradiação promoveu o aparecimento da cor verde e o escurecimento, que se intensificam com o aumento da dose. Decorridos 10 dias pós-irradiação observa-se visualmente uma diminuição do escurecimento, que permite se observar mais claramente a presença da cor amarela (Figura 13b).

A Figura 14d mostra que as amostras de policarbonato são transparentes. Ao serem irradiadas e aquecidas (Figura 14a) observa-se, visualmente, a diminuição do escurecimento na amostra em relação à amostra irradiada e não aquecida. (Figura 14c). É interessante notar que a amostra irradiada com 150kGy, decorridos 31 dias pós-irradiação (Figura 14b), se encontra visivelmente mais amarela que a amostra irradiada com 150kGy com 0 dias pós-irradiação (Figura 14c).

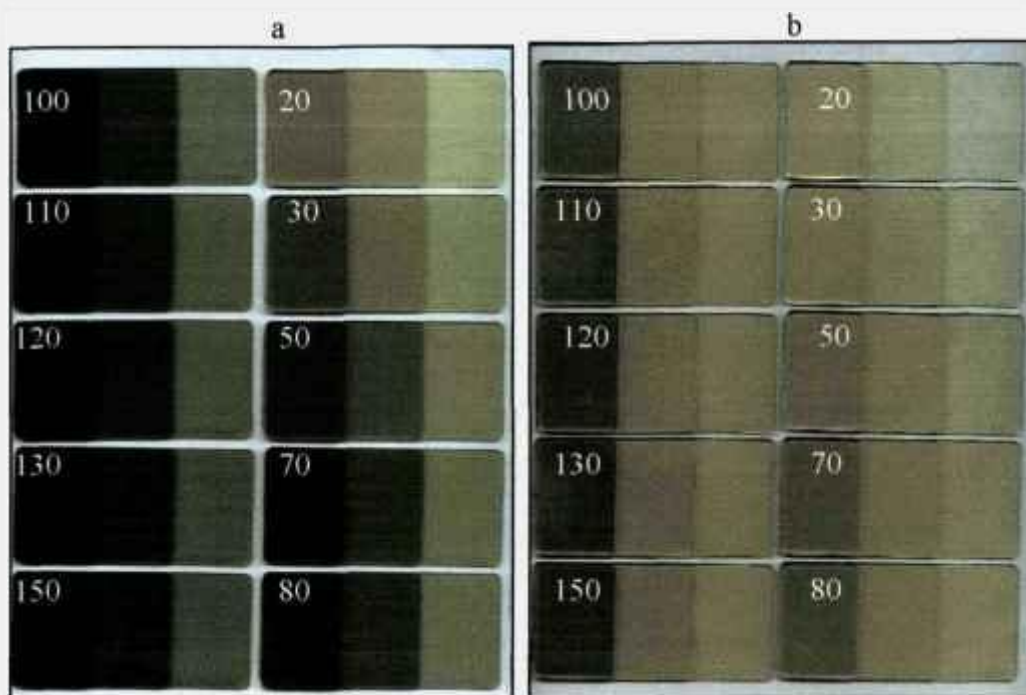


Figura 13 – Aspecto visual das amostras de policarbonato em função da dose e do tempo pós-irradiação. Os números correspondem à dose em kGy. a) 0 dias pós-irradiação; b) 10 dias pós-irradiação.

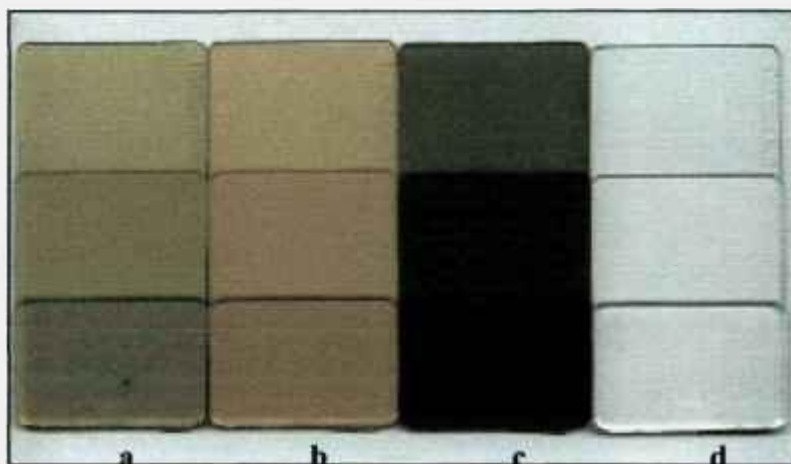


Figura 14 – Aspecto visual das amostras de policarbonato irradiadas com 150kGy. a) após a irradiação e aquecimento; b) após 31 dias; c) após a irradiação; d) amostra não irradiada.

5.2 – VERDE-VERMELHO

A colorimetria é uma técnica analítica comparativa e os valores **Da** foram obtidos em função de uma amostra branca (não irradiada). Os valores matemáticos obtidos estão relacionados à posição da amostra, em relação a uma amostra branca (não irradiada), em uma escala que varia do vermelho (valores positivos) ao verde (valores negativos). Sendo assim, valores **Da** positivos indicam que a amostra irradiada se encontra mais vermelha (ou menos verde) do que a amostra não irradiada e valores **Da** negativos indicam que a amostra irradiada se encontra mais verde (ou menos vermelha) que a amostra não irradiada.

A amostra não irradiada utilizada como branco não apresentava cor, nem verde nem vermelha, que fosse observada visualmente. Mesmo assim, deve-se levar em consideração que a amostra já poderia apresentar valores de **Da** (positivos ou negativos) insuficientes para proporcionar cor perceptível ao olho humano.

É possível que, visualmente, nenhuma alteração de cor verde ou vermelha possa ser observada, pois esta pode estar sendo mascarada pelos valores **Db** positivos que indicam a presença da cor amarela que foi observada visualmente. Pequenas quantidades de verde ou vermelho misturadas a grandes quantidades de amarelo resultariam em uma cor amarela mais “amarronzada” ou “alaranjada” respectivamente. Essas diferenças de tonalidade são muito sutis e é difícil para o olho humano distingui-las. Sendo assim, os valores **Da** serão apresentados apenas matematicamente sem nenhuma relação à cor produzida, pois visualmente tais cores não foram observadas (nem na amostra branca, nem nas amostras irradiadas).

5.2.1 – Polimetil metacrilato

Os valores **Da** (verde-vermelho) para o polimetil metacrilato estão apresentados na Tabela 4 em função da dose (20-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31 dias).

A Figura 15, obtida dos dados da Tabela 4, mostra que a radiação induz uma diminuição do valor **Da** de maneira inversamente proporcional a dose na razão de $0,0053\text{kGy}^{-1}$. Decorridos 10 dias pós-irradiação observa-se, em relação a 0 dias pós-irradiação, um aumento do valor **Da** entre 20 e 115kGy, sendo o valor máximo (**Da** = -0,35) em 50kGy. Em doses entre 115 e 150kGy observa-se uma diminuição do valor **Da** em relação

aos valores obtidos logo após a irradiação. Decorridos 31 dias pós-irradiação observa-se um aumento dos valores D_a , em relação a 10 dias pós-irradiação, em toda faixa de dose estudada, sendo o valor máximo ($D_a = -0,04$) em 50kGy. Em doses entre 140 e 150kGy observa-se uma diminuição dos valores D_a em relação a 0 dias pós-irradiação.

A radiação provoca uma diminuição do valor D_a para o polimetil metacrilato, entretanto, essa diminuição não foi suficiente para se perceber alteração de cor verde ou vermelha do polímero a olho nu. Em relação ao tempo pós-irradiação observa-se um aumento do valor D_a , mostrando uma tendência do polímero retornar a condição que se encontrava antes da irradiação.

Tabela 4 – Valores D_a para polimetil metacrilato em função da dose e do tempo pós-irradiação.

Tempo pós-irradiação (dias)	Dose (kGy)									
	20	30	50	70	80	100	110	120	130	150
0	-1,69	-2,07	-1,69	-4,02	-1,74	-1,55	-1,84	-1,25	0,08	-1,12
10	-1,51	-1,34	-0,35	-0,62	-1,08	-1,05	-2,06	-1,94	-1,41	-1,84
31	-0,38	-0,50	0,04	-0,42	0,04	-0,54	-1,34	-1,75	-0,85	-1,57

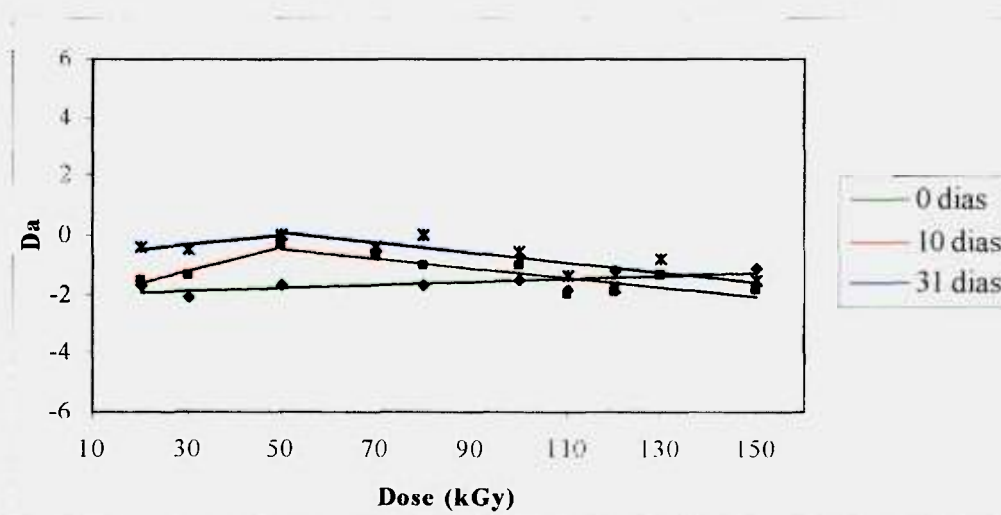


Figura 15 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação na variação D_a no polimetil metacrilato.

5.2.2 – Poliestireno

Os valores **Da** (verde-vermelho) para o poliestireno estão apresentados na Tabela 5 em função da dose (20-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31 dias).

Tabela 5 – Valores **Da** para o poliestireno em função da dose e do tempo pós-irradiação.

Tempo pós-irradiação (dias)	Dose (kGy)								
	20	30	50	70	80	110	120	130	150
0	-0,78	-0,70	-0,67	-0,75	-0,62	-0,71	-0,33	-0,02	0,30
10	-0,61	-0,42	-0,62	-1,12	-0,82	-0,69	0,15	0,27	-0,26
31	-0,26	-0,42	-0,65	-0,53	-0,91	-0,50	0,15	----	-0,17

A Figura 16, obtida dos dados da Tabela 5, mostra que a radiação provoca uma diminuição dos valores **Da** em função da dose até 80kGy, quando inicia-se um aumento do valor **Da** em função da dose até 150kGy, quando atinge o valor máximo de 0,30kGy.

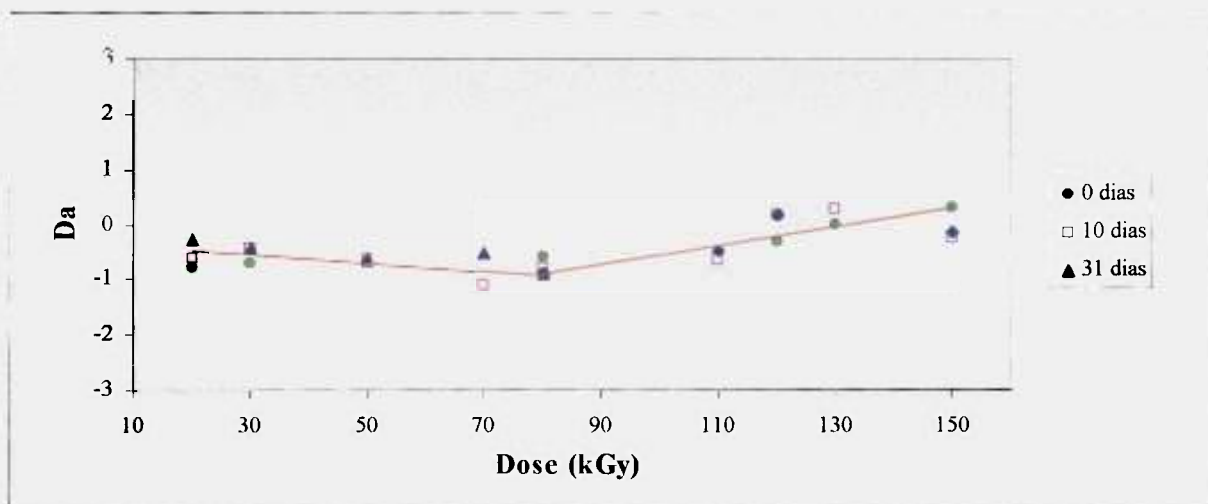


Figura 16 - Efeito da dose e do tempo pós-irradiação na variação **Da** no poliestireno.

É interessante notar que, em função do tempo pós-irradiação, não é observada nenhuma alteração significativa dos valores D_a , uma vez que as curvas obtidas para 0, 10 e 31 dias pós-irradiação são sobrepostas.

Assim como no polimetil metacrilato, a radiação também promove no poliestireno uma diminuição nos valores D_a de maneira insuficiente para que se perceba qualquer alteração de cor verde ou vermelha do polímero a olho nu.

5.2.3 – Policarbonato

Os valores D_a (verde-vermelho) para o policarbonato estão apresentados na Tabela 6, em função da dose (20-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31 dias).

A Figura 17, obtida da Tabela 6, mostra que a radiação promove até 30kGy um aumento no valor D_a (de -0,37 em 20kGy, para +1,92 em 30kGy) e a partir dessa dose é observado um decréscimo dos valores D_a (de +1,92 em 30kGy para -0,26 em 150kGy). No decorrer do tempo pós-irradiação à medida que as amostras foram mantidas ao abrigo da luz e na presença de ar, D_a manteve um aumento crescente em função da dose para todos os tempos pós-irradiação estudados.

Tabela 6 – Valores D_a para o policarbonato em função da dose e do tempo pós-irradiação.

Tempo pós-irradiação (dias)	Dose (kGy)									
	20	30	50	70	80	100	110	120	130	150
0	-0,37	1,92	2,11	1,17	1,23	0,45	0,05	0,06	-0,10	-0,26
10	-2,84	-2,12	-0,44	0,75	1,42	2,13	2,68	2,89	3,22	3,79
17	-2,60	-2,02	-0,25	1,46	2,23	3,50	4,18	5,16	5,48	6,49
24	-2,39	-1,92	-0,08	1,56	2,38	3,85	4,71	5,34	6,29	7,39
31	-2,31	-1,29	0,03	1,98	2,88	4,64	5,32	5,90	7,08	8,71

É interessante notar que decorridos 10 dias pós-irradiação, em doses inferiores a aproximadamente 80kGy, observou-se uma diminuição do valor D_a obtido logo após a irradiação e, em doses superiores, observou-se um aumento do valor D_a . Nos demais tempos

pós-irradiação estudados observou-se o mesmo comportamento, entretanto, as doses em que ocorre o cruzamento das curvas com a curva obtida logo após a irradiação, diminuem em função do tempo pós-irradiação.

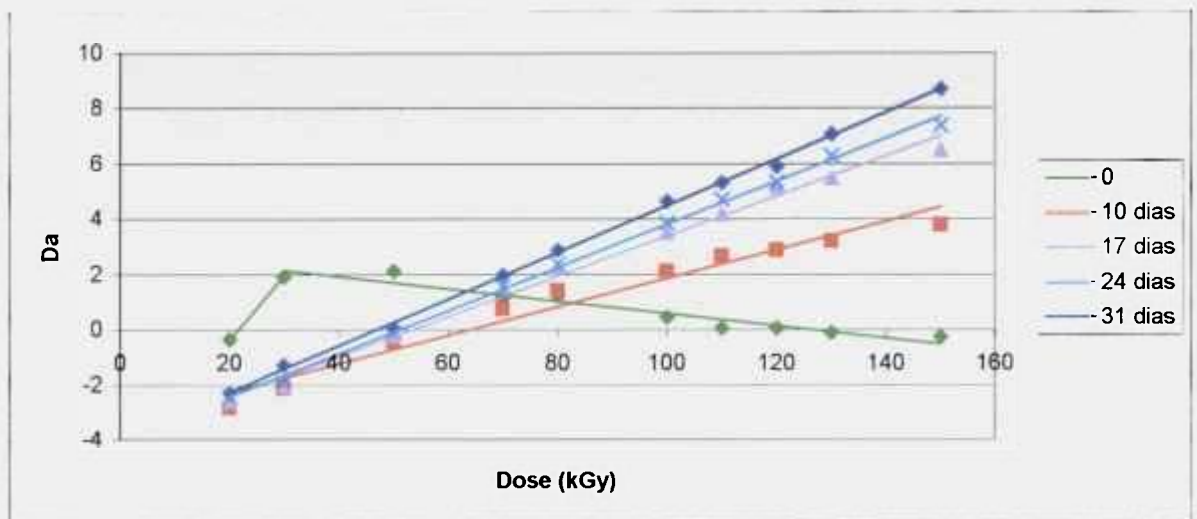


Figura 17 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação na variação verde-vermelho para o policarbonato.

Decorridos 31 dias pós irradiação o valor D_a é 8,71 (150kGy) e é o maior valor D_a observado nesse estudo, ainda assim não foi notada nenhuma alteração de cor verde ou vermelha no polímero quando observado a olho nu.

5.3 - ESCURECIMENTO

A luz ao atravessar um material pode sofrer refração (transmissão), reflexão (espalhamento) e absorção. A soma da intensidade dos feixes refratados, refletidos sempre será menor do que a intensidade do feixe incidente porque uma parte da energia é sempre absorvida. A quantidade de energia luminosa que é absorvida por um corpo determinará sua “claridade”. Um corpo negro tem absorção total do feixe luminoso, enquanto que um corpo cinzento tem elevada taxa de absorção. O escurecimento de polímeros irradiados pode estar relacionado com o aparecimento de alguma espécie que proporcione o aumento da absorção da luz.

Os valores **DL** obtidos nas medidas colorimétricas são valores matemáticos que refletem a posição da amostra, em relação a uma amostra branca (não irradiada), em uma escala que varia de claro (valores positivos) para escuro (valores negativos). Diferentemente do parâmetro **Da**, podemos afirmar que as amostras com valor **DL** negativos se tornaram mais escuras que a amostra não irradiada pois o escurecimento indicado pelos valores **DL** foi observado visualmente.

5.3.1 – Polimetil Metacrilato

Os valores **DL** obtidos nas análises colorimétricas do polimetil metacrilato irradiado estão apresentados na Tabela 7, em função da dose e do tempo pós-irradiação.

Tabela 7 – Valores **DL** do polimetil metacrilato obtidos em função da dose e do tempo pós-irradiação.

Tempo pós-irradiação (dias)	Dose (kGy)									
	20	30	50	70	80	100	110	120	130	150
0	-1,76	-4,17	-6,54	-6,04	-10,17	-4,93	-5,75	-6,96	-10,68	-6,07
10	-1,52	-2,20	-1,32	-1,97	-5,96	-3,47	-3,44	-6,14	-3,09	-4,32
31	-0,28	0,79	0,54	-1,96	-1,96	-0,60	-0,97	-1,43	-0,64	-2,09

Observando-se a Figura 18, construída a partir dos dados da Tabela 7, pode-se perceber uma dispersão dos resultados para todos os tempos pós-irradiação. Essa dispersão se deve

provavelmente ao polimento inadequado que as amostras receberam antes da irradiação, o que resultou em amostras com superfícies irregulares. Essa irregularidade superficial, que pode ser observada na Figura 9, alterou aleatoriamente a maneira com que a luz incidente é absorvida pelo polímero e, conseqüentemente, os valores das leituras **DL**.

Apesar da dispersão, pode-se notar que para todos os tempos pós-irradiação estudados existe uma tendência que indica que a radiação diminuiu os valores **DL**, provocando o escurecimento do polímero, em função da dose (Figura 18). Em função do tempo pós-irradiação observa-se um aumento dos valores **DL**, o que provoca o clareamento do polímero. É interessante observar que a curva correspondente a 31 dias pós-irradiação se encontra próxima ao eixo das abscissas, indicando que decorrido esse tempo, o polímero já está bastante próximo de sua situação inicial, antes da irradiação.

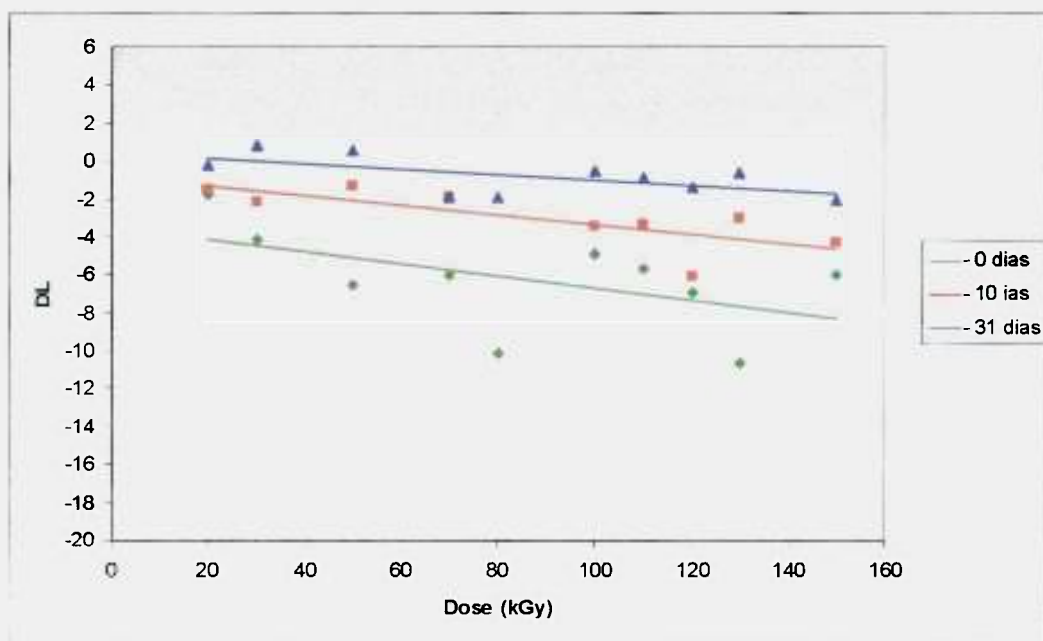


Figura 18 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no polimetil metacrilato.

Analisando-se esse comportamento pode-se supor que a irradiação promove o aparecimento de espécies responsáveis pelo aumento da absorção de luz no polímero, ocasionando o seu escurecimento. Essas espécies são formadas em função da dose e, em

função do tempo pós-irradiação, desaparecem por meio de reações (entre si, com outras espécies ou com o oxigênio do ar).

O aquecimento a 110°C por 1 hora de uma amostra de polimetil metacrilato ($T_g = 110,42^\circ\text{C}$) irradiado com 150kGy, provocou a diminuição do valor DL de -6,07 a -11,97, escurecendo-o (Tabela 8). Tanto o aumento da dose (20-150kGy) como o aquecimento escurece o polimetil metacrilato.

Tabela 8 – Efeito do aquecimento no DL do polimetil metacrilato irradiado com 150kGy.

Aquecimento ^a	DL
sem	-6,07
com	-11,97

^a 110°C por 1 hora

5.3.2 – Poliestireno

Os valores DL das análises colorimétricas do poliestireno irradiado estão apresentados na Tabela 9, em função da dose (20-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31 dias).

Tabela 9 – Valores DL do poliestireno em função da dose e do tempo pós-irradiação.

Tempo pós-irradiação (dias)	Dose (kGy)									
	20	30	50	70	80	100	120	130	150	150
0	0,23	-0,80	-2,28	-2,92	-3,67	-5,18	-4,16	-4,26	-4,76	-4,50
10	1,84	1,74	-1,67	-1,93	-1,16	-2,70	-1,15	-0,63	-2,62	-3,18
31	2,20	-0,15	-1,07	-1,67	-1,87	-1,25	-0,14	-1,51	0,06	-0,79

A Figura 19, construída a partir dos dados da Tabela 9, mostra o decréscimo de DL em duas etapas inversamente proporcionais à dose no tempo pós-irradiação 0 dias. No intervalo de 20-80kGy a razão do escurecimento foi de $-0,06 \text{ kGy}^{-1}$, mostrando a tendência de saturação do escurecimento em função do aumento da dose. Mas, de qualquer forma, esse escurecimento produzido pela radiação, mesmo em 150kGy ($DL = -4,50$) não é significativo, uma vez que não é percebido pelo olho humano.

Após dez dias pós-irradiação observou-se o clareamento do poliestireno em todas as doses. Em tempo pós-irradiação de 31 dias o clareamento foi maior do que o observado em 10 dias pós-irradiação somente a partir de 80kGy, chegando ao valor $DL = 0,79$ em 150kGy.

Esses fatos mostram que a espécie responsável pelo escurecimento do polímero, pois aumenta a absorção de luz, é formada durante a irradiação e, em função do tempo pós-irradiação, desaparece pela reação entre si, com outras espécies ou com o oxigênio do ar, à medida que este permeia a amostra, fazendo com que o valor DL aumente. Existe ainda a possibilidade da espécie responsável pelo escurecimento do polímero ser um gás e em função do tempo pós irradiação se difundir pela matriz polimérica fazendo com que o valor DL aumente.

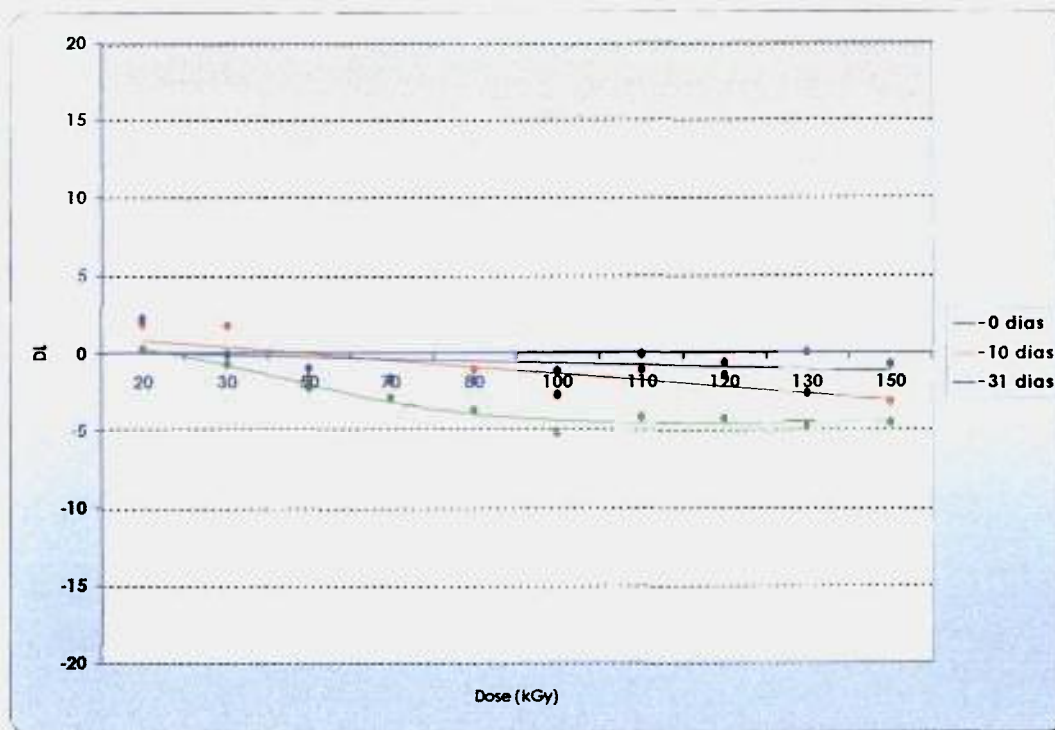


Figura 19 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no escurecimento do poliestireno irradiado.

O aquecimento a 110°C das amostras de poliestireno irradiadas com 150kGy acelera o clareamento das amostras e tem o mesmo efeito quando decorridos 31 dias pós-irradiação, pois os valores **DL** são muito próximos; -0,27 e -0,79 respectivamente (Tabela 10). O aumento da temperatura aumenta a energia cinética das espécies, facilitando as reações ou facilitando a saída de gases produzidos durante a irradiação, que podem provocar o escurecimento do polímero.

Tabela 10 – Efeito do aquecimento no DL do poliestireno irradiado com 150kGy.

Aquecimento ^a	DL
sem (0 dias) ^b	-4,50
sem (31 dias) ^b	-0,79
com (0 dias) ^b	-0,27

^a 110°C por 1 hora. ^b tempo pós-irradiação

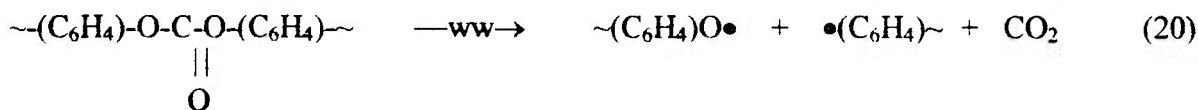
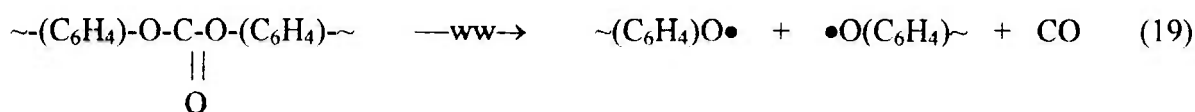
5.3.3 - Policarbonato

Os valores DL obtidos na análise colorimétrica do policarbonato estão apresentados na Tabela 11 em função da dose (5-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-163 dias).

A Figura 20, obtida dos dados da Tabela 11, mostra que logo após a irradiação ocorre o escurecimento do polímero em função da dose até 120kGy, quando este se torna constante. Para doses de 20kGy $DL = -3,07$ e para doses de 120-150kGy o valor médio $DL = -47,43$. Com o decorrer do tempo pós-irradiação observa-se uma diminuição do escurecimento para todas as doses estudadas, sendo mais significativo nos primeiros 10 dias.

A análise destes resultados mostra que o escurecimento do policarbonato se dá pela formação de uma espécie que aumenta a quantidade de luz absorvida pelo polímero. Tal espécie é formada a partir de doses de 5kGy, que foi a menor dose estudada, e sua concentração é aumentada à medida que se aumenta a dose de irradiação até aproximadamente 120kGy quando se torna constante. Essa espécie tende a desaparecer em função do tempo pós-irradiação, principalmente após os 10 primeiros dias pós-irradiação.

É conhecido que a ação direta da radiação no policarbonato proporciona a formação dos radicais fenil e fenóxi com a liberação dos gases monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) conforme as Equações 19 e 20, respectivamente (Hama & Shinohara, 1970).



Hama e Shinohara (1970) realizaram um estudo dos gases formados na irradiação de resinas de policarbonato, sem aditivos, com dose de 54kGy, no vácuo e a temperatura ambiente pela técnica de espectroscopia de massa. De acordo com esse trabalho ocorre uma maior formação de CO do que de CO₂. As concentrações relativas de CO e CO₂ foram respectivamente 65,4% e 33,8%; os outros 0,8% dos gases não foram identificados. Quanto maior a dose de irradiação, maior foi a quantidade de gases formados pela interação da radiação com o policarbonato e conseqüentemente maior o escurecimento do polímero.

Tabela 11 – Valores DL do policarbonato em função da dose e do tempo pós-irradiação.

Tempo pós-irradiação (dias)	Dose (kGy)														
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	100	130	150	160
0	-3,07	-9,51	-15,53	-24,4	-32,74	-40,67	-43,54	-46,68	-46,19	-47,70	-46,99	-47,49	-47,56		
10	---	---	---	-6,00	-9,03	-13,55	-18,36	-19,89	-22,7	-23,74	-25,12	-26,20	-27,86		
17	---	---	---	-3,85	-5,90	-9,53	-12,98	-14,11	-16,23	-17,10	-16,87	-18,55	-20,16		
24	-1,41	-2,82	-4,73	-3,37	-5,55	-8,53	-11,51	-12,81	-14,30	-15,30	-16,32	-16,50	-18,33		
31	---	---	---	-4,19	-4,15	-7,92	-10,88	-11,90	-13,41	-14,56	-15,71	-15,60	-16,62		
163	---	---	---	-1,84	-4,35	-6,66	-8,58	-9,35	-11,19	-11,60	-12,40	-13,46	-14,73		

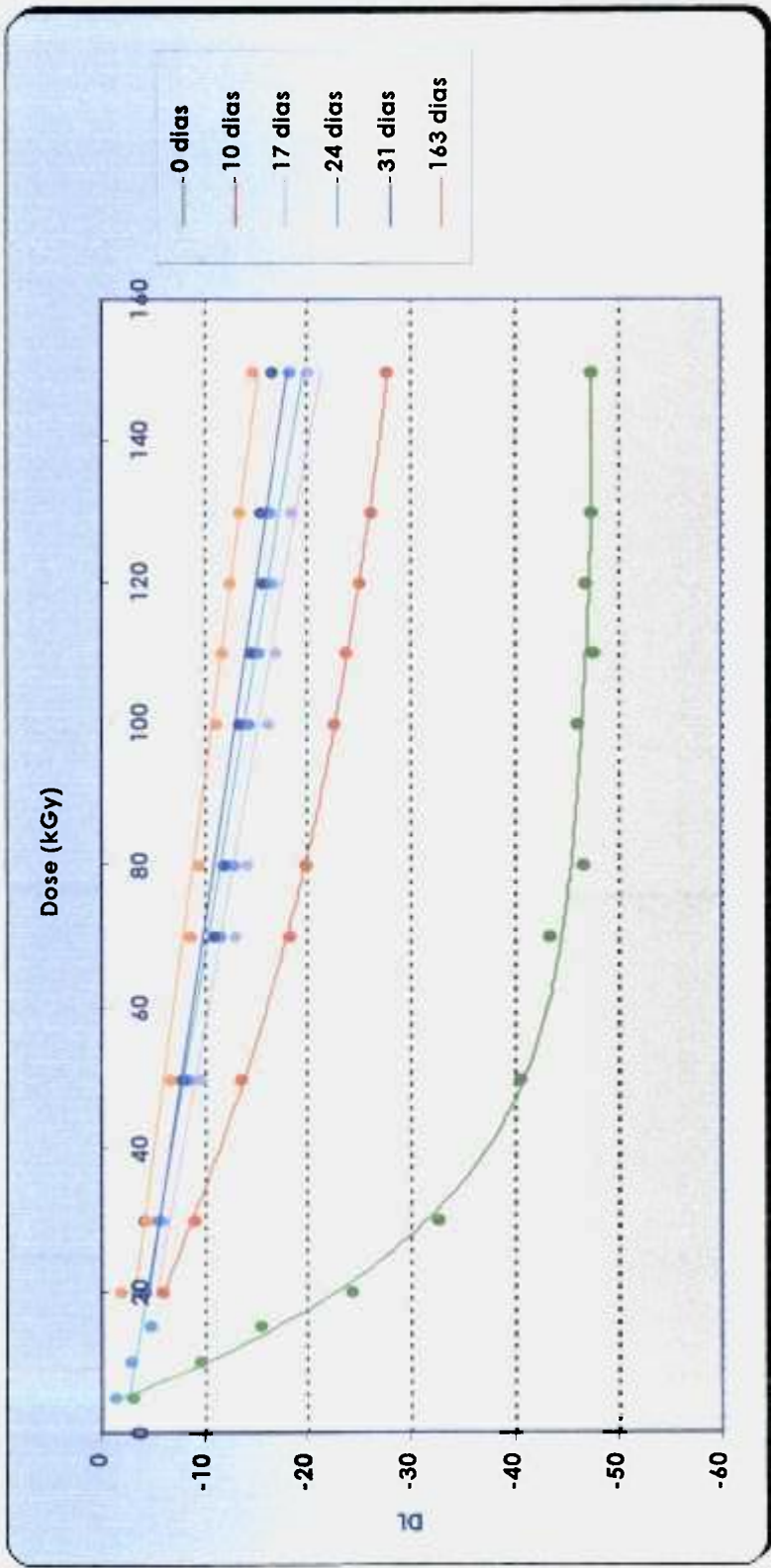


Figura 20 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no escurecimento do policarbonato.

Baseando-se nas informações desse trabalho pode-se levantar a hipótese de que os gases aprisionados na matriz polimérica são os responsáveis pelo escurecimento do polímero, absorvendo parte da luz incidente e fazendo com que o polímero se tornasse mais escuro. Com o decorrer do tempo pós-irradiação, esses gases lentamente se difundiriam e deixariam a amostra contribuindo para o seu clareamento.

Com o objetivo de se investigar essa hipótese foram realizadas duas série de medidas colorimétricas. Uma série de medidas foi realizada com amostras irradiadas e mantidas por 10 dias em uma linha de alto vácuo com pressão de 10^2 mmHg (vácuo contínuo) (Tabela 12). Na segunda série as amostras foram mantidas na linha de alto vácuo (10^2 mmHg) e retiradas apenas para a execução das medidas em intervalos de aproximadamente 2 dias, durante 10 dias (vácuo alternado) (Tabela 9).

A Figura 21, obtida dos dados da Tabela 12, mostra que, embora as amostras mantidas em vácuo, quer seja contínuo ou alternado, se tornassem mais claras em função do tempo pós-irradiação, esse clareamento se dava de maneira mais lenta do que as amostras mantidas em pressão atmosférica no período pós-irradiação. Esse comportamento mostra que os gases CO e CO₂ não são responsáveis pelo escurecimento do policarbonato, pois nesse caso seria esperado um clareamento maior, em função do tempo pós-irradiação, das amostras mantidas em vácuo (tanto contínuo quanto alternado) do que as amostras mantidas em pressão atmosférica. Este comportamento seria esperado, pois, devido à diferença de pressões, a saída dos gases aprisionados no polímero mantido no vácuo seria mais rápida do que se mantido em pressão atmosférica.

Uma vez que a hipótese admitida do escurecimento ser causado por gases formados durante a irradiação está descartada, pode-se levantar uma segunda hipótese, na qual o escurecimento é provocado pela formação de espécies não gasosas que aumentam a absorção de luz pelo polímero. Essas espécies são formadas durante a irradiação e em função da dose. Em função do tempo pós-irradiação essa espécie vai desaparecendo e conseqüentemente o polímero se torna mais claro. O desaparecimento de tal espécie pode se dar tanto pela reação com outras espécies presentes na matriz polimérica como com o oxigênio do ar, que permeia a amostra com o decorrer do tempo pós-irradiação.

Tabela 12 – Valores DL do policarbonato irradiado e mantido em alto vácuo.

Tempo pós-irradiação (dias)	Dose (kGy)		
	30	70	100
0	-32,42	-41,71	-42,44
10 (vácuo alternado)	-24,77	-37,23	-39,45
10 (vácuo contínuo)	-24,80	-38,09	-41,17
10 (ar)	-9,03	-18,36	-22,70

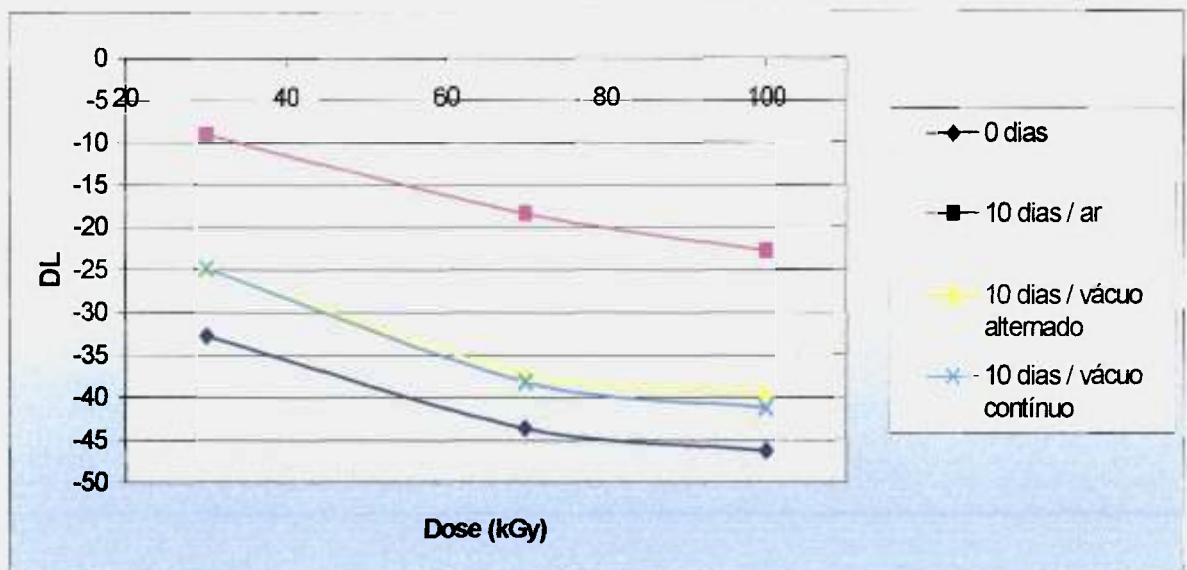


Figura 21 – Efeito do ar no clareamento do policarbonato irradiado.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados com as amostras irradiadas e mantidas no vácuo mostra que o ar participa das reações de desaparecimento das espécies responsáveis pelo escurecimento, pois o clareamento das amostras se dá de maneira mais lenta, em função do tempo pós-irradiação, na presença de vácuo (Figura 21). Entretanto o oxigênio não é o único responsável pelo desaparecimento de tais espécies, uma vez que, mesmo em presença de vácuo, as amostras clarearam, embora de maneira significativamente mais lenta.

O clareamento das amostras de policarbonato também é favorecido pelo aumento da temperatura e tem o mesmo efeito que decorridos 17 dias pós-irradiação, pois os valores DL são muito próximos; -21,04 e -20,16 respectivamente (Tabela 13). Em valores acima da T_g (148,02°C) a mobilidade da cadeia polimérica aumenta facilitando as reações das espécies

radiolíticas responsáveis pelo escurecimento, ou facilita a saída de gases produzidos durante a irradiação que podem provocar o escurecimento do polímero.

Tabela 13 – Efeito do aquecimento no valor DL do policarbonato irradiado com 150kGy.

Aquecimento ^a	DL
sem	-47,56
sem (17dias) ^b	-20,16
com	-21,04

^a 110°C por 1 hora.

^b tempo pós-irradiação

5.4 – AMARELECIMENTO

A indução da cor amarela foi observada visualmente em todos os polímeros estudados. De acordo com o estudo de Clough *et. al.*, 1996 a indução de cor em polímeros pela radiação ionizante é devida à formação de dois diferentes tipos de centros de cor, os **permanentes**, que correspondem a uma alteração estável da estrutura molecular do material, e os **instáveis**, que estão associados a radicais livres presos na estrutura polimérica e que podem desaparecer em determinadas condições. Nesse trabalho, os centros de cor estáveis foram definidos como aqueles que não desaparecem pela ação do tempo pós-irradiação estudado. Os centros de cor instáveis foram definidos como aqueles que desaparecem em função do tempo pós-irradiação.

Em relação aos radicais livres responsáveis pelos centros de cor instáveis, a literatura informa que estes permanecem estáveis na matriz polimérica durante a irradiação, porque não reagem nem com o oxigênio, pois a velocidade de formação dos radicais é maior do que a velocidade de difusão do oxigênio na amostra, e nem se recombinam (Gillen *et. al.*, 1993). Após o término da irradiação, à medida que o oxigênio se difunde na amostra, de acordo com a permeabilidade de cada polímero, os radicais aprisionados na matriz polimérica, responsáveis pelos centros de cor instáveis, reagem com o oxigênio e formam espécies não cromóforas, resultando no desaparecimento da cor (Wallace *et. al.*, 1993). O desaparecimento dos centros de cor instáveis também está relacionado com reações de recombinação entre os radicais que geram espécies não cromóforas durante o período pós-irradiação (Clough *et. al.*, 1995).

Os valores **Db**, obtidos nas medidas colorimétricas, são valores matemáticos que refletem a posição da amostra, em relação a uma amostra branca (não irradiada), em uma escala que varia do amarelo (valores positivos) para o azul (valores negativos). Diferentemente do parâmetro **Da**, pode-se afirmar que as amostras, com valores **Db** positivos, se tornaram amarelas em relação à amostra não irradiada, pois a cor amarela indicada pelos valores foi nitidamente observada visualmente.

5.4.1 – Polimetil Metacrilato

Os valores **Db**, obtidos nas medidas colorimétricas, do polimetil metacrilato irradiado estão apresentados na Tabela 14 em função da dose (20-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31 dias).

Tabela 14 – Valores de **Db** do polimetil metacrilato obtidos em função da dose e do tempo pós-irradiação.

Tempo pós-irradiação (dias)	Dose (kGy)									
	20	30	40	50	60	70	80	90	100	150
0	11,76	13,73	16,14	17,76	17,72	20,96	21,49	21,98	22,66	23,77
10	7,01	8,49	6,13	12,48	7,57	7,02	7,64	8,01	4,69	9,02
17	4,92	7,6	2,3	9,84	5,72	4,46	4,56	3,89	2,34	5,68
24	5,11	5,69	1,91	7,67	1,73	3,54	0,45	0,62	-0,01	3,18
31	4,5	5,37	3,92	7,31	1,73	2,33	1,37	-0,5	1,01	3,03

A Figura 22, obtida dos dados da Tabela 14, mostra que a radiação ionizante induz no polimetil metacrilato uma cor amarela que aumenta de intensidade com o aumento da dose. Decorridos 10 dias pós-irradiação nota-se uma diminuição na intensidade da cor amarela formada. Essa diminuição entretanto não ocorre na mesma razão para todas as doses, uma vez que o amarelecimento observado decorridos 10 dias pós-irradiação é ligeiramente dependente da dose. A curva obtida para 17 dias pós-irradiação mostra uma diminuição na intensidade da cor amarela e não é dependente da dose. As curvas para 24 e 31 dias pós-irradiação estão praticamente sobrepostas, indicando que nesse intervalo de tempo não houve alteração na intensidade da cor amarela observada.

Com base no comportamento observado, três hipóteses podem ser discutidas para explicar o aparecimento radiolítico e posterior decréscimo da cor amarela no polimetil metacrilato irradiado:

- 1) A irradiação promove o aparecimento de centros de cor tanto estáveis quanto instáveis. No decorrer dos 10 primeiros dias pós-irradiação a maioria dos centros de cor instáveis desaparecem por meio de reações entre si, com o oxigênio do ar ou com outras espécies. Entre 10 e 24 dias pós-irradiação esses centros de cor instáveis continuam a desaparecer. A partir de 24 dias pós-irradiação restam apenas os centros de cor estáveis que não reagem e continuam conferindo cor ao polímero mesmo decorridos 31 dias pós-irradiação.

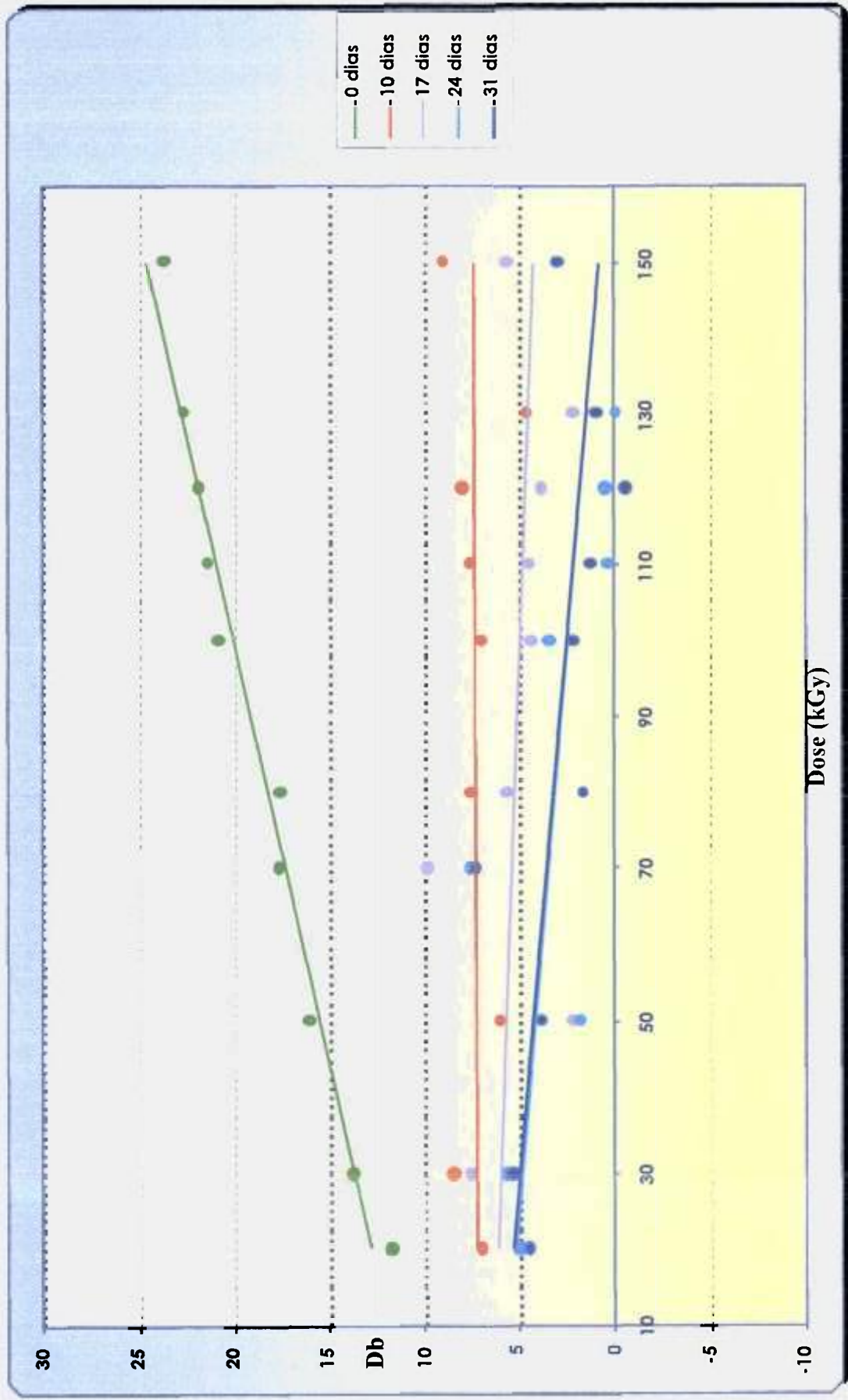


Figura 22 -- Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no amarelecimento do polimetil metacrilato.

- 2) A irradiação promove o aparecimento de centros de cor instáveis em função da dose. Nos primeiros 24 primeiros dias pós-irradiação estas espécies reagem entre si, com o oxigênio do ar ou com outras espécies, originando espécies cromóforas estáveis responsáveis pela cor amarela observada entre 24 e 31 dias pós-irradiação ou originando espécies não cromóforas, mas que pela reação entre si, com o oxigênio do ar ou com outras espécies forma os centros de cor estáveis.
- 3) Pode-se ainda avaliar a hipótese das espécies formadas nas reações de desaparecimento dos centros de cor instáveis não serem espécies precursoras dos centros de cor estáveis. É possível que os dois fenômenos, desaparecimento dos centros de cor instáveis e aparecimentos dos centros de cor estáveis, ocorram de maneira independente.

Com o objetivo de se investigar o comportamento dos centros de cor amarelo induzidos pela radiação quando aquecidos, realizou-se um ensaio no qual uma amostra de polimetil metacrilato irradiada com 150kGy foi mantida a 110°C por 1 hora. Os resultados mostram que o aquecimento em temperaturas próximas à T_g do polimetil metacrilato (110,42°C) acelera o desaparecimento dos centros de cor instáveis e pode provocar o desaparecimento dos centros de cor estáveis (Tabela 15).

Tabela 15 – Efeito do aquecimento no Db do polimetil metacrilato irradiado com 150kGy.

Aquecimento ^a	Db
sem	23,77
com	-0.65

^a 110°C por 1 hora.

No caso dos centros de cor estáveis, o desaparecimento é acelerado pois o aumento da temperatura aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas facilitando e acelerando as reações que ocorrem na matriz.

Vale a pena ressaltar que o valor Db encontrado após o aquecimento (-0,65) é menor do que o encontrado decorridos 31 dias pós irradiação (3.03), o que indica que o aquecimento além de acelerar o desaparecimento dos centros de cor instáveis e provocar o

desaparecimento dos centros de cor estáveis, também pode impedir o aparecimento eventual dos centros de cor estáveis sugeridos na hipótese 2.

O valor D_b obtido para o polimetil metacrilato irradiado e aquecido foi negativo (-0,65), o que indicaria que a amostra está mais azul do que a amostra não irradiada (branco) já que a colorimetria é um método analítico comparativo. Entretanto não seria viável admitir que a radiação promove o aparecimento de centros de cor amarelos que com o aquecimento se tornam azuis. Sendo assim, é provável que as amostras de polimetil metacrilato já estivessem ligeiramente amarelas, embora imperceptível ao olho humano, antes da irradiação e o aquecimento da amostra irradiada tenha destruído além dos centros de cor (tanto estáveis quanto instáveis) formados com a irradiação, os centros de cor estáveis presentes no polímero antes da irradiação. O valor D_b negativo obtido, indica portanto que a amostra irradiada e aquecida está menos amarela do que a amostra não irradiada e não mais azul.

Na tentativa de se determinar a natureza dos centros de cor formados foram realizadas análises de RPE e FTIR-PAS.

No espectro RPE obtido das amostras de polimetil metacrilato logo após a irradiação (Figura 23a) nota-se a presença dos radicais $-(CH_2)(CH_3)(COOH)C\bullet$ (quinteto, $a = 22,5G$) e $-(CH_2)(CH_3)(COOCH_3)C\bullet$ (quarteto, $a = 23G$) (Ranby & Rabek, 1977), os quais decorridos 28 dias pós irradiação não são mais observados (Figura 23b).

Logo após a irradiação o valor D_b para o polimetil metacrilato irradiado com 150kGy é 23,77 e nessa situação observa-se claramente a presença de radicais (Figura 23a). Decorridos 28 dias pós-irradiação praticamente não são mais observados radicais (Figura 23b) e o valor D_b correspondente é de 2,78. O aquecimento da amostra em valores próximos a T_g do polimetil metacrilato (110,42°C) irradiado promove o desaparecimento completo da cor amarela (Tabela 15) e após o tratamento térmico da amostra nenhum radical é detectado (Figura 23c).

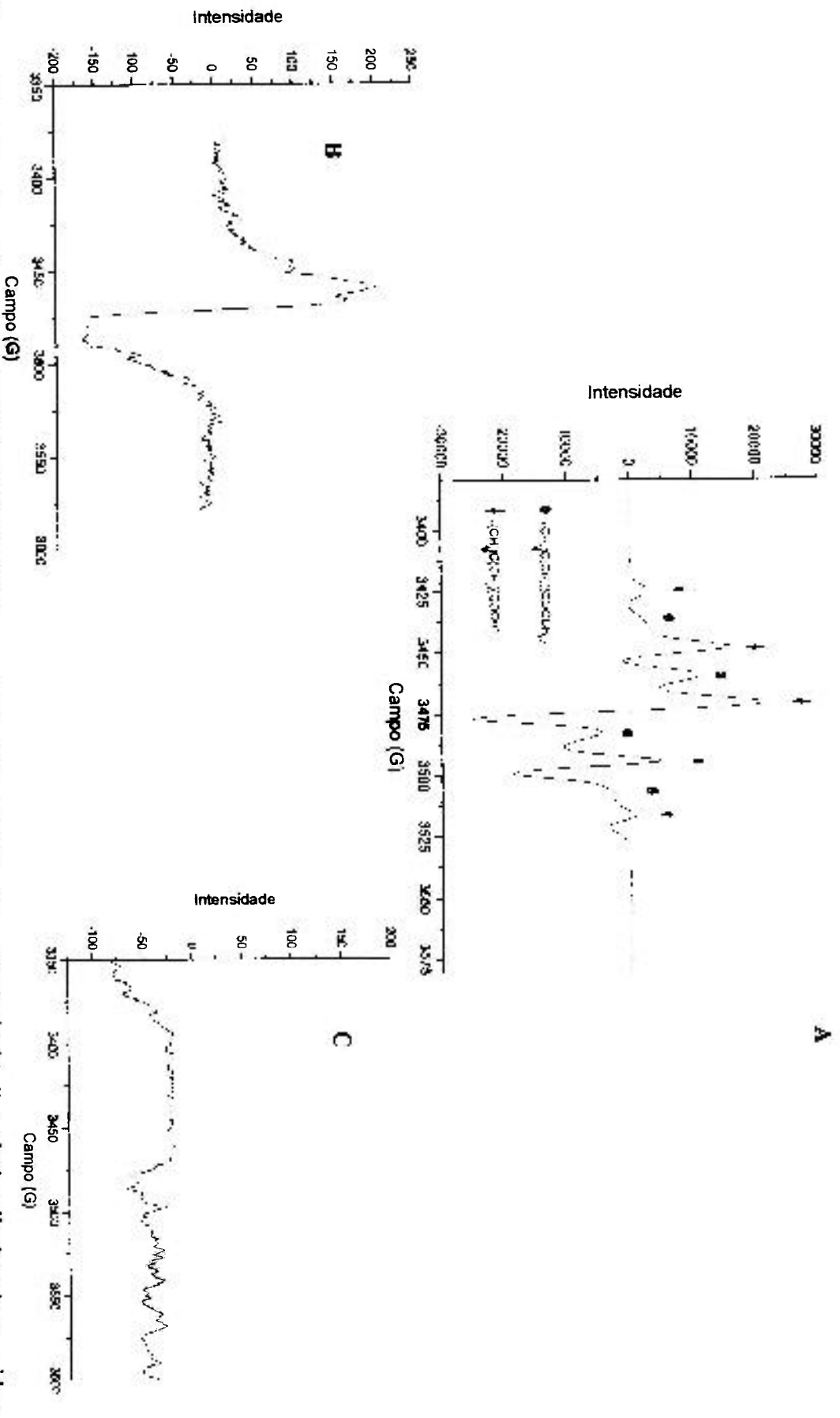


Figura 23 - Espectro RPE do polímero metacrilato irradiado com 150kGy: a) logo após a irradiação b) 28 dias pós-irradiação; c) aquecido a 110°C por 1 hora.

A diminuição da intensidade da cor amarela e a correspondente diminuição de radicais e o fato do aquecimento promover o desaparecimento dos radicais e o desaparecimento da cor amarela sugere que os centros de cor instáveis responsáveis pela cor amarela são de natureza radicalar.

Com base nos resultados de FTIR-PAS é impossível se determinar a natureza dos centros de cor estáveis. A irradiação do polimetil metacrilato não induz o aparecimento de novas bandas de absorção em relação ao polímero não irradiado (Figura 24).

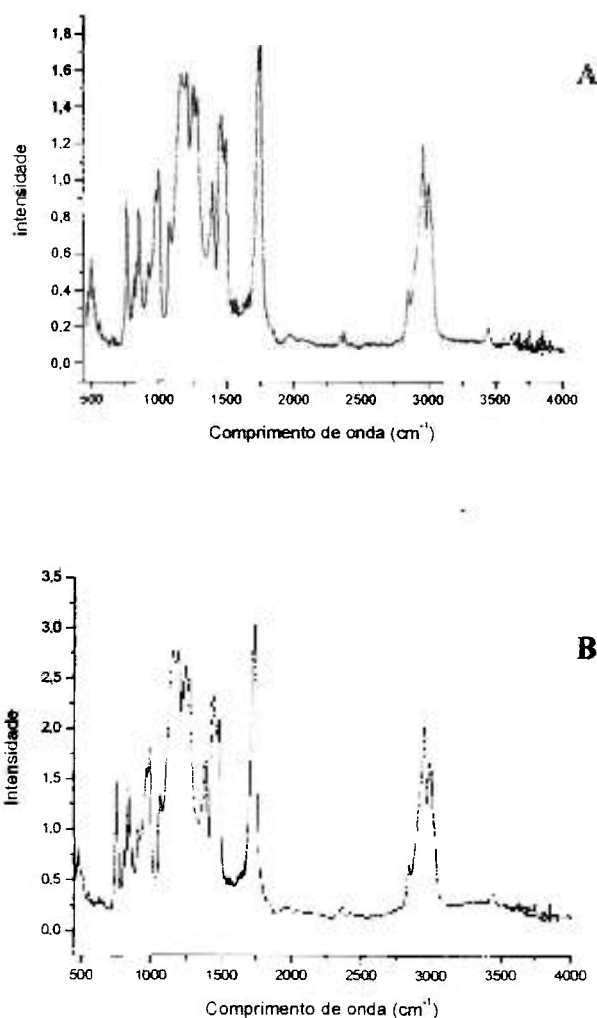


Figura 24— Espectros de FTIR-PAS do polimetil metacrilato. a) Antes da irradiação, b) Após a irradiação com 150kGy.

5.4.2 – Poliestireno

Os valores D_b resultantes das medidas colorimétricas do poliestireno irradiado estão apresentados na Tabela 16 em função da dose (20-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31 dias).

Tabela 16 – Valores de D_b do poliestireno obtidos em função da dose e do tempo pós-irradiação.

Tempo pós-irradiação (dias)	Dose (kGy)									
	20	30	50	70	80	100	110	120	130	150
0	5,97	8,9	12,87	14,92	15,97	16,58	16,74	17,9	19,3	19,63
10	1,45	1,78	1,93	3,28	3,17	3,16	4,55	4,97	4,5	4,37
17	0,82	1,65	2,45	3,09	2,89	3,77	3,2	4,02	4,82	5,57
24	1,53	1,04	2,6	3,31	2,31	3,07	4,51	3,21	4,24	5,9
31	1,55	1,23	2,21	3,12	2,79	3,93	4,38	4,28	5,46	5,16

A Figura 25, obtida dos dados da Tabela 16, mostra que a radiação promove o aparecimento da cor amarela em função da dose. Decorridos 10 dias pós-irradiação é observada uma diminuição desse amarelecimento inicial para todo intervalo de dose investigado. Embora o amarelecimento continue sendo dose dependente, a diminuição do amarelecimento em relação a 0 dias pós-irradiação não se deu de maneira igual para todas as doses. As curvas obtidas para 17, 24 e 31 dias pós-irradiação são coincidentes com a curva de 10 dias pós-irradiação mostrando que, entre 10 e 31 dias pós-irradiação, a cor amarela observada não se alterou.

As hipóteses que podem ser discutidas para explicar o aparecimento e posterior decréscimo da cor amarela no poliestireno irradiado são muito parecidas com aquelas já discutidas neste trabalho para o polimetil metacrilato irradiado:

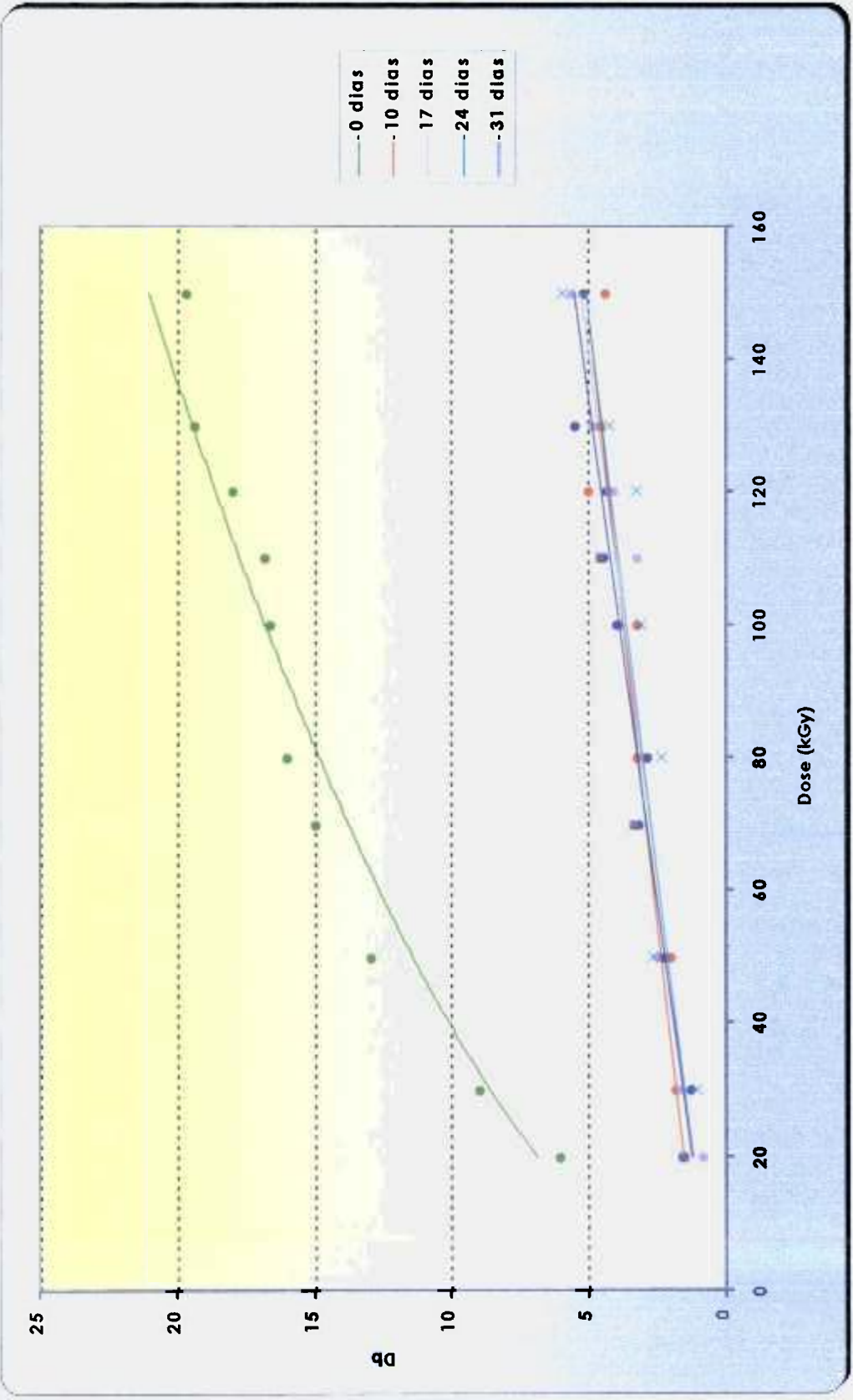


Figura 25 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no amarelecimento do poliestireno.

- 1) A irradiação promove o aparecimento de centros de cor tanto estáveis quanto instáveis. No decorrer dos 10 primeiros dias pós-irradiação todos os centros de cor instáveis desaparecem por meio de reações entre si, com o oxigênio do ar ou com outras espécies, restando apenas os centros de cor estáveis que não reagem e continuam conferindo cor ao polímero decorridos 31 dias pós irradiação.
- 2) A irradiação promove o aparecimento de centros de cor instáveis em função da dose. Nos primeiros 10 dias pós-irradiação estas espécies reagem entre si, com o oxigênio do ar ou com outras espécies, originando espécies cromóforas estáveis responsáveis pela cor amarela, observada entre 10 e 31 dias pós-irradiação, ou originando espécies não cromóforas, mas que pela reação entre si, com o oxigênio do ar ou com outras espécies forma os centros de cor estáveis.
- 3) Pode-se ainda avaliar a hipótese das espécies formadas nas reações de desaparecimento dos centros de cor instáveis não serem espécies percussoras dos centros de cor estáveis. É possível que os dois fenômenos – desaparecimento dos centros de cor instáveis e aparecimentos dos centros de cor estáveis – ocorram de maneira independente.

Com o objetivo de se investigar o comportamento dos centros de cor amarelos induzidos pela radiação, quando aquecidos, realizou-se um ensaio no qual uma amostra de poliestireno, irradiada com 150kGy, foi mantida a 110°C por 1 hora. O aquecimento em temperaturas próximas à T_g do poliestireno (100,60°C) acelera o desaparecimento dos centros de cor instáveis (Tabela 17). Os centros de cor estáveis podem também desaparecer pois o aumento da temperatura aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas facilitando e acelerando as reações que ocorrem na matriz.

Vale a pena ressaltar que o valor Db encontrado após o aquecimento (2,91) é menor do que o encontrado decorridos 31 dias pós-irradiação (5,16), o que indica que o aquecimento além de acelerar o desaparecimento dos centros de cor instáveis e provocar o desaparecimento dos centros de cor estáveis, também pode impedir o aparecimento eventual dos centros de cor estáveis sugeridos na hipótese 2.

Tabela 17 – Efeito do aquecimento no valor Db do poliestireno irradiado.

Aquecimento ^a	Db
sem	19,63
com	2,91

^a 110°C por 1 hora.

Na tentativa de se determinar a natureza dos centros de cor formados foram realizadas análises de RPE e FTIR-PAS.

Espectros RPE obtidos com amostras de poliestireno irradiado mostraram a presença de dois radicais logo após a irradiação (Figura 26a). A irradiação do poliestireno resulta na formação de pelo menos dois radicais bem estabelecidos pela literatura, um radical formado pela abstração do átomo de H ligado ao carbono α da cadeia (triplete, $a = 20\text{G}$) e o radical ciclohexadienil formado pela adição de um átomo de H ao anel benzênico (singleto, $L = 43\text{G}$) (Ranby & Rabek, 1977). Esses radicais desapareceram em 7 dias pós-irradiação (Figura 26b) e após o aquecimento da amostra (Figura 26c).

Logo após a irradiação observa-se a presença de radicais livres na amostra (Figura 26a) e o valor Db para a amostra irradiada com 150kGy é 19,63 (Tabela 16). Decorridos 10 dias pós-irradiação o valor Db encontrado diminui para 4,37 (Tabela 16) e nesse tempo já não é verificada a presença de nenhum radical (Figura 26b). Tal fato indica que os centros de cor instáveis que induzem a cor amarela observada logo após a irradiação estão relacionados a radicais livres presentes na amostra, como também sugerido por Clough *et. al.*, (1995) e que a cor amarela que continua a ser observada, a partir do décimo dia pós-irradiação, não é causada por radicais e, possivelmente, está relacionada a centros de cor estáveis.

Os radicais livres responsáveis pela cor são formados durante a irradiação com a degradação do polímero. Esses radicais absorvem a luz na região do azul no espectro visível. Os efeitos do amarelecimento podem ser controlados pela adição de um pigmento azul no polímero, que irá diminuir a taxa de absorção na região do azul sem alterar a formação de radicais livres. Entretanto essa técnica não deve ser utilizada quando se deseja que o polímero tenha um alto grau de transparência (Mark *et. al.*).

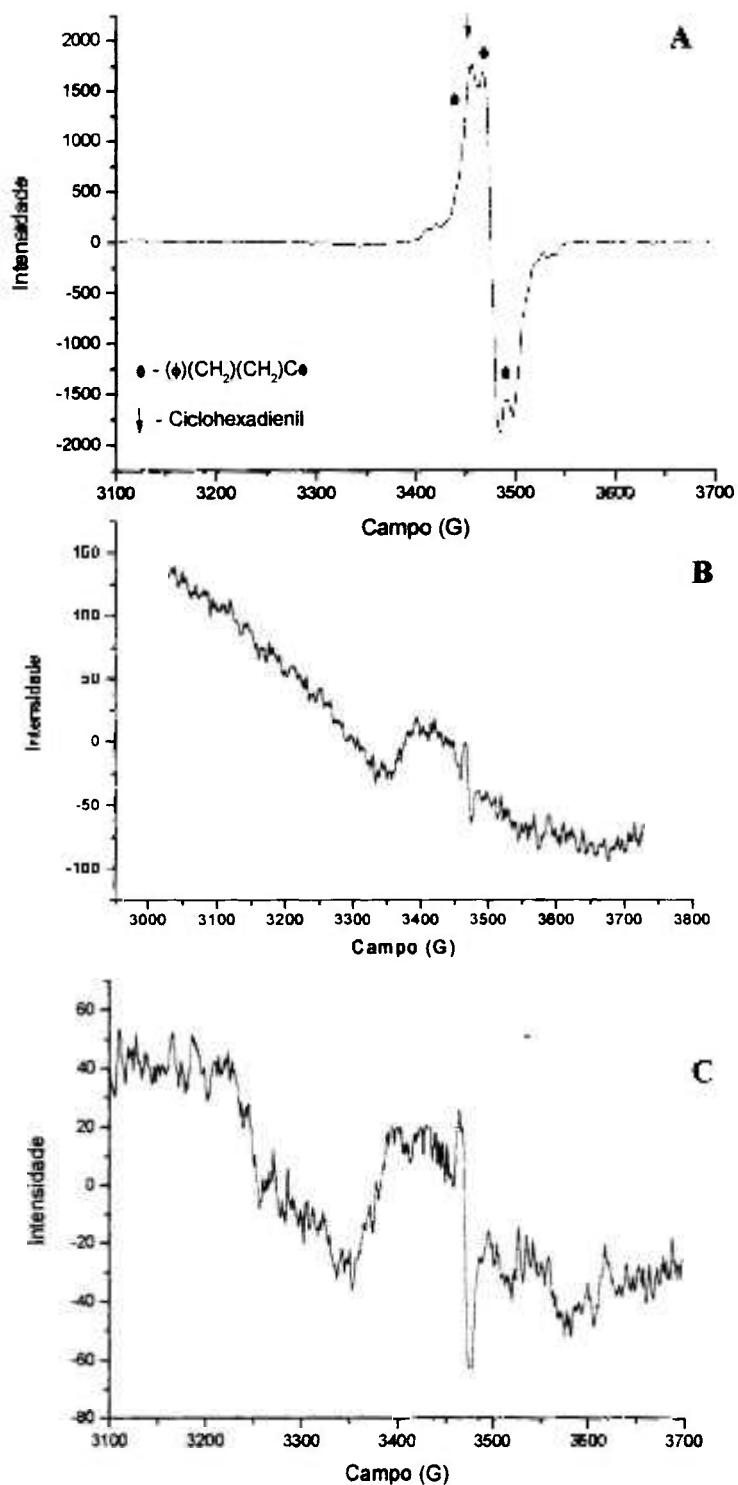


Figura 26 – Espectro RPE do poliestireno irradiado com 150kGy. a) 0 dias pós-irradiação; b) 7 dias pós-irradiação; c) aquecido por 1 hora a 110°C.

O aquecimento da amostra de poliestireno irradiado promoveu o desaparecimento completo dos radicais (Figura 26c) e nessa situação o valor Db encontrado é de 2,91, o que

reforça o fato dos centros de cor instáveis serem fruto de radicais livres e de que a cor que continua a ser observada não é causada pela presença de radicais livres.

Tanto a irradiação do poliestireno quanto a irradiação seguida de tratamento térmico, não induz o aparecimento de novas bandas de absorção em relação ao polímero não irradiado (Figura 27).

Entretanto a hipótese de existirem centros de cor estáveis presentes no polímero logo após a irradiação não deve ser totalmente descartada, uma vez que o FTIR-PAS não é um método de análise quantitativo e, apesar de não terem sido observadas novas bandas de absorção, existe a possibilidade de sobreposição de picos.

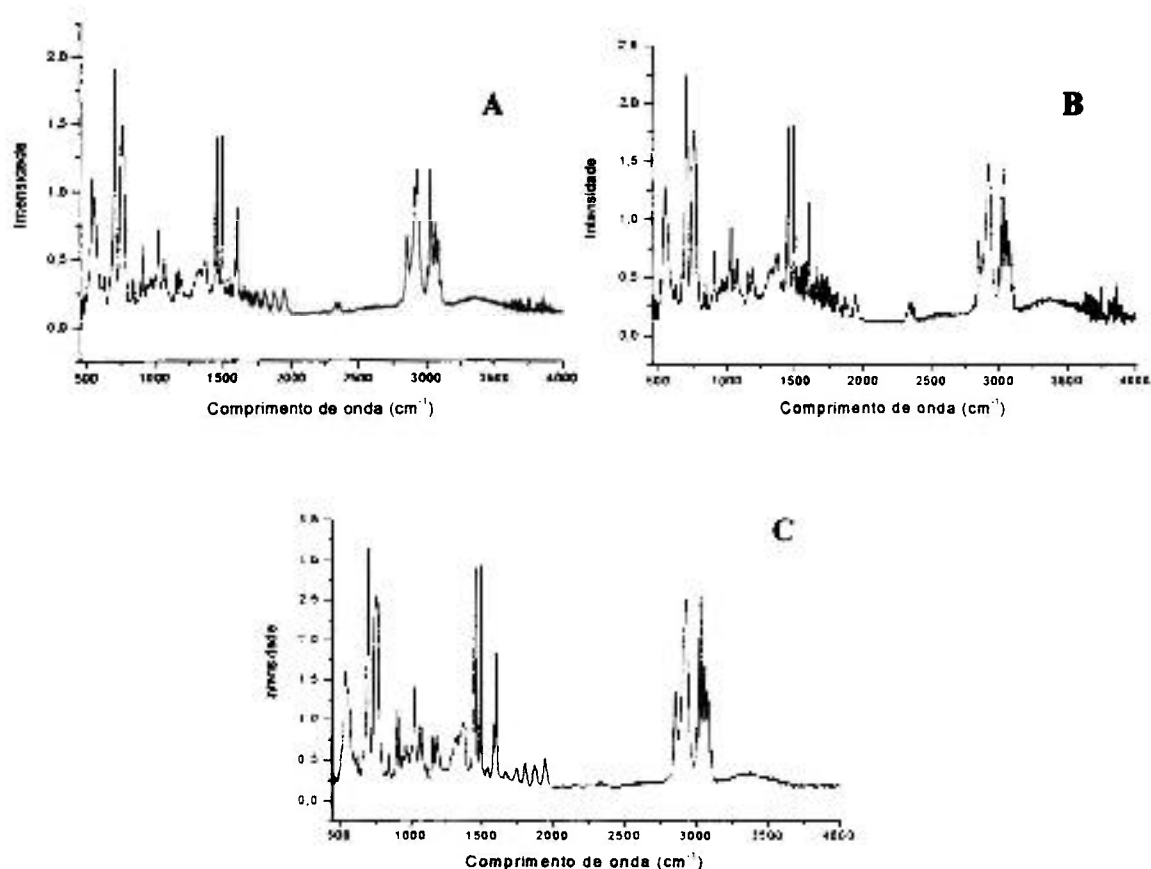


Figura 27 – Espectros FTIR-PAS do poliestireno. a) antes da irradiação; b) após a irradiação com 150kGy, c) após irradiação com 150kGy e aquecimento por 1 hora a 110°C.

5.4.3 – Policarbonato

Os valores D_b obtidos nas análises colorimétricas do policarbonato irradiado estão apresentados na Tabela 18 em função da dose (5-150kGy) e do tempo de pós irradiação (0-31 dias).

Observando-se a Figura 28, obtida a partir dos dados da Tabela 18, pode-se perceber que a irradiação promove o aparecimento da cor amarela, que aumenta com o aumento da dose até um valor máximo de $D_b = 28,05$ em 15kGy. A partir dessa dose o valor D_b passa a diminuir em função do aumento da dose.

É interessante notar que a partir de 70kGy os valores de D_b passam a ser negativos o que indica que a amostra está menos amarela (ou mais azul) do que o branco (amostra não irradiada). Uma vez que não se pode admitir que a radiação promove o aparecimento de centros de cor amarelo e que em doses superiores a 70kGy esses centros de cor se tornam azuis, este comportamento demonstra que a amostra não irradiada já se apresentava ligeiramente amarela, embora pouco e imperceptível ao olho humano, sugerindo que os aditivos presentes na amostra não foram suficientes para evitar o surgimento da cor amarela durante o processamento do polímero. Em doses acima de 15kGy, a radiação promove o desaparecimento não só das espécies formadas durante a irradiação, mas também das espécies cromóforas formadas antes da irradiação do polímero.

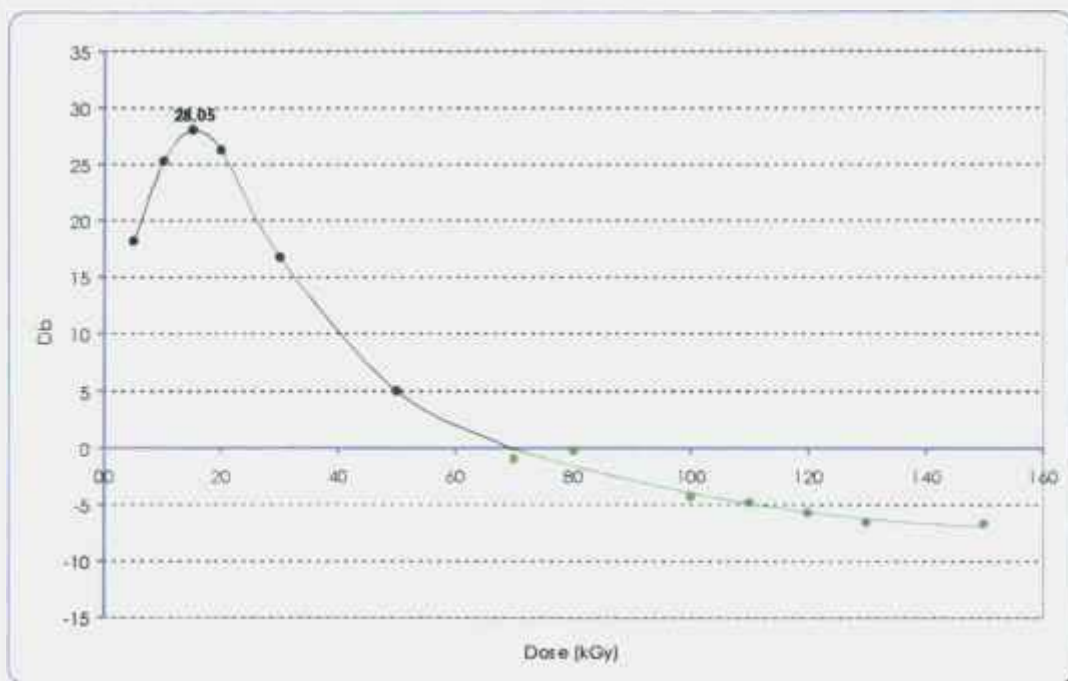


Figura 28 – Efeito da dose no amarelecimento do policarbonato.

Tabela 18 – Valores de Db do policarbonato obtidos em função da dose e do tempo pós irradiação.

Tempo pós irradiação (dias)	Dose (kGy)													
	5	10	15	20	30	50	70	90	100	110	120	130	150	
0	18,15	25,31	28,05	26,23	16,77	5,00	-1,02	-0,28	-4,35	-4,90	-5,74	-6,58	-6,72	
10	---	---	---	21,78	26,69	29,55	27,27	26,22	22,92	22,12	19,87	18,67	16,77	
17	---	---	---	19,27	24,72	29,55	30,63	30,83	29,95	29,05	30,04	27,84	26,95	
24	7,87	12,96	17,38	18,13	23,12	28,96	30,88	31,14	31,59	31,21	30,34	30,66	29,05	
31	---	---	---	17,32	23,50	28,72	31,21	32,19	32,90	32,34	31,84	32,79	32,64	
103	---	---	---	18,20	21,29	27,12	31,37	32,58	34,29	34,88	34,67	34,24	34,93	

A Figura 29, obtida dos dados da Tabela 18, mostra o efeito do tempo pós-irradiação no policarbonato irradiado. Nesta Figura também está apresentada a mesma curva da Figura 28 para efeito de comparação. Observando-se a curva referente aos 10 primeiros dias pós-irradiação é possível se perceber uma diminuição dos valores Db em relação a 0 dias pós-irradiação para doses menores que 22kGy e, em doses superiores a 22kGy, pode-se observar um aumento do valor Db.

Admitindo-se que logo após a irradiação, doses acima de 15kGy promovem o desaparecimento dos centros de cor formados em doses mais baixas, é provável que os centros de cor que não desapareceram pela ação da radiação desaparecem em função do tempo pós-irradiação, pela reação com outras espécies presentes na amostra ou com o oxigênio do ar

O aumento do valor Db em doses superiores a 22kGy sugere a formação de espécies cromóforas amarelas pela reação entre as espécies formadas durante a irradiação ou com o oxigênio do ar, no decorrer dos 10 primeiros dias pós-irradiação.

Baseando-se no comportamento colorimétrico observado e nos dados já discutidos da literatura, item 5.4, é possível admitir que a radiação promove o aparecimento de centros de cor tanto estáveis quanto instáveis no policarbonato e, apesar de serem espécies de natureza diferente, conferem ao polímero a cor amarela. A técnica de colorimetria não é capaz de distinguir a cor amarela formada pelos centros de cor estáveis da formada pelos centros de cor instáveis, quantificando somente a cor amarela total do polímero.

De acordo com os resultados experimentais é provável que os dois fenômenos (desaparecimento dos centros de cor instáveis e aparecimento dos centros de cor estáveis) ocorram simultaneamente durante os 10 primeiros dias pós-irradiação. Em doses menores que 22kGy o desaparecimento dos centros de cor instáveis é maior do que a velocidade de formação dos centros de cor estáveis. Em doses superiores a 22kGy ocorre uma inversão e são formados mais centros de cor estáveis do que centros de cor instáveis que desaparecem.

É interessante notar que aos 17 dias pós-irradiação ocorre uma diminuição da cor amarela formada durante os 10 primeiros dias de pós-irradiação, para doses até 53kGy e, para doses acima de 53kGy, observa-se um aumento da cor amarela formada (Figura 29). Esse comportamento também pode ser explicado pela formação de centros de cor estáveis e desaparecimento dos centros de cor instáveis da mesma maneira que ocorre durante os 10 primeiros dias pós-irradiação. Este mesmo comportamento também é observado para as

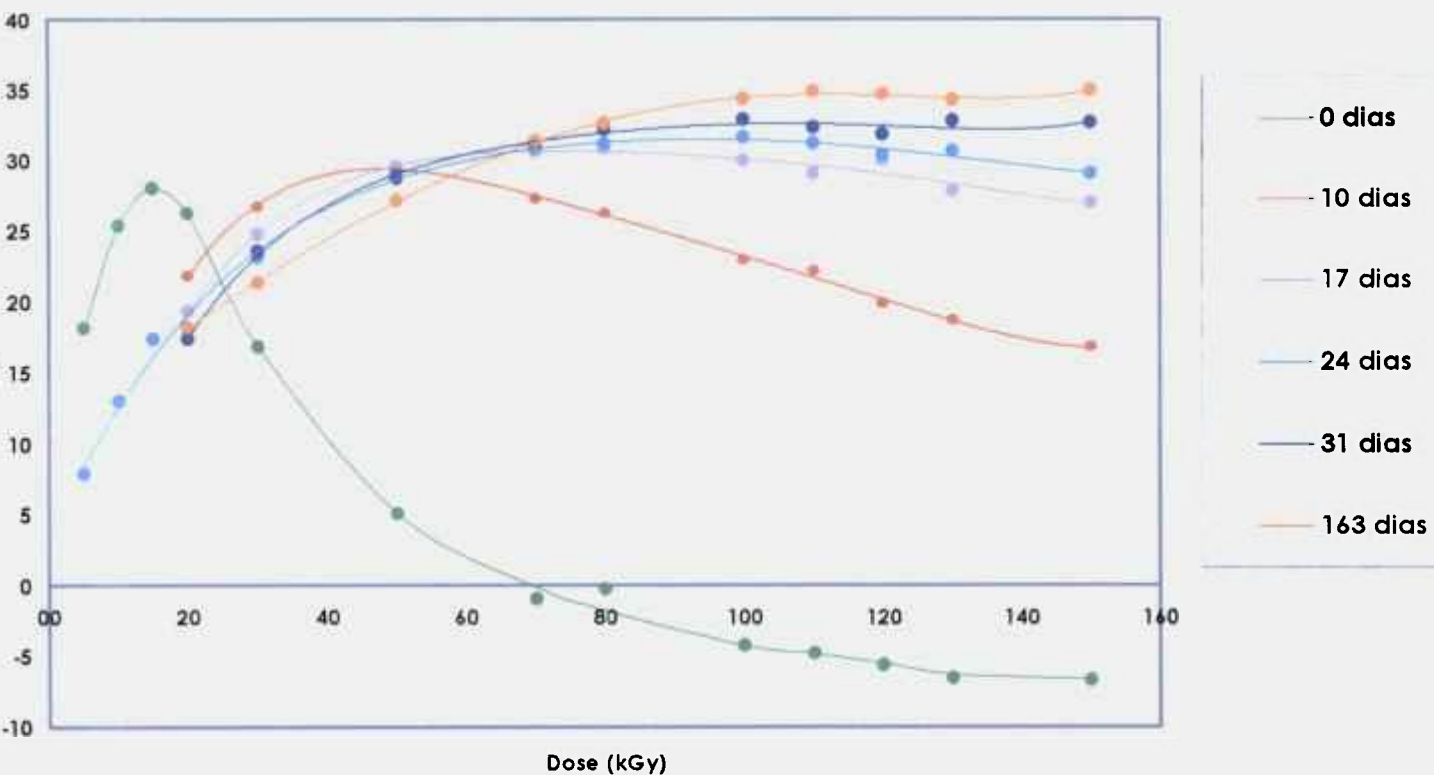


Figura 29 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no amarelecimento do policarbonato.

curvas referentes a 24, 31 e 163 dias pós-irradiação. Apenas a dose em que ocorre predominância do desaparecimento dos centros de cor instáveis ou do aparecimento dos centros de cor estáveis varia para cada uma dessas curvas.

A hipótese da participação do oxigênio nas reações de formação dos centros de cor em policarbonato foi estudada por meio de medidas colorimétricas realizadas em amostras irradiadas e mantidas, no período de pós-irradiação, em uma linha de alto vácuo (pressão = 10^{-2} mmHg). Os valores D_b das medidas colorimétricas das duas séries de amostras de policarbonato, irradiadas com 30, 70 e 100kGy, que permaneceram por 10 dias no vácuo ($10^{-2} - 10^{-3}$ mmHg) estão apresentados na Tabela 19. Uma série de amostras foi mantida continuamente no vácuo desde o término da irradiação até a única medida realizada no tempo pós-irradiação 10 dias. Na outra série as amostras foram mantidas, após a medida realizada no tempo pós-irradiação 0 dias, no vácuo ($10^{-2} - 10^{-3}$ mmHg), mas expostas ao ar para a execução das medidas colorimétricas em intervalos de 2, 4, 7 e 10 dias pós-irradiação.

A Figura 30, obtida dos dados da Tabela 19, mostra que as amostras que permaneceram na ausência de oxigênio se tornaram mais amarelas em função do tempo pós-irradiação, mas esse acréscimo é pouco significativo quando comparado com o amarelecimento das amostras que permaneceram na presença de ar durante 10 dias pós-irradiação.

Tais resultados mostram que o ar participa das reações de formação dos centros de cor estáveis que se formam no período de pós-irradiação. Entretanto, é importante ressaltar que ele não é o único responsável uma vez que as espécies cromóforas estáveis também se formam no vácuo, embora em menores quantidades.

Uma vez que as amostras que permaneceram em vácuo alternado foram expostas ao ar cerca de uma hora durante cada medida de colorimetria, totalizando 4 horas de exposição ao ar, pode-se concluir que as reações que envolvem o ar se dão de maneira lenta, pois foram necessários 10 dias de exposição ao ar para que fosse notada uma mudança significativa na quantidade de amarelecimento.

Tabela 19 – Valores de **Db** do policarbonato irradiado e mantido no vácuo ($10^{-2} - 10^{-3}$ mmHg), obtidos em função do tempo pós-irradiação.

Tempo pós-irradiação (dias)	Dose (kGy)		
	30	70	100
0	14,01	0,50	-3,15
10 (vácuo alternado)	23,78	10,76	2,17
10 (vácuo contínuo)	24,35	8,88	-0,15

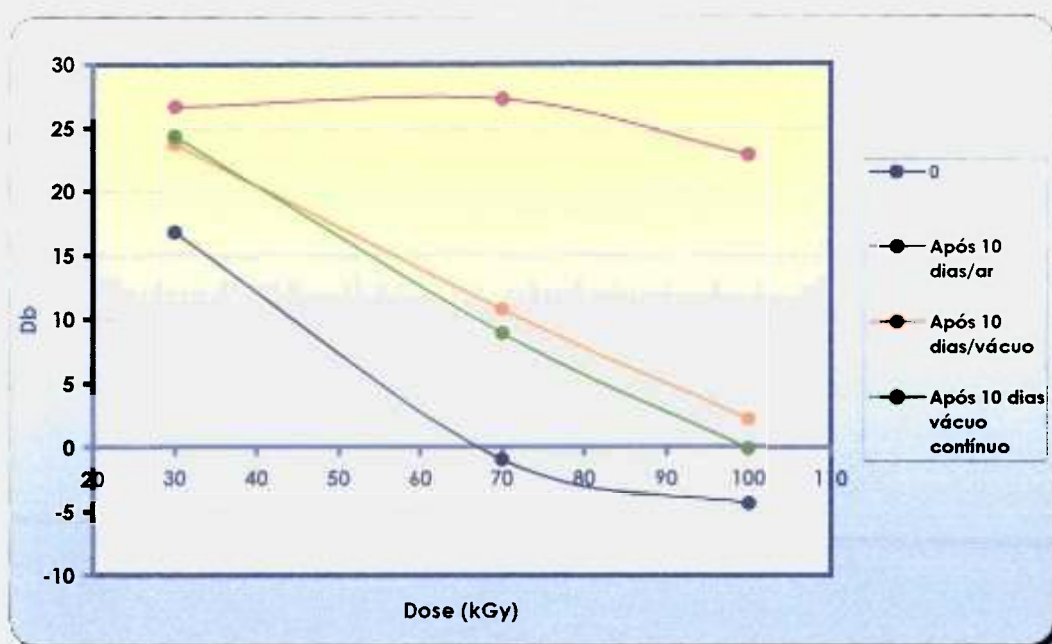


Figura 30 – Efeito do ar no amarelecimento do policarbonato irradiado.

Realizou-se um ensaio a fim de se verificar a influência da temperatura no comportamento colorimétrico do policarbonato irradiado. Os resultados deste ensaio estão apresentados na Tabela 20 e mostraram que o aquecimento do policarbonato irradiado aumenta o valor Db.

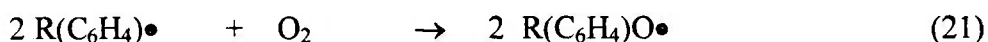
Tabela 20 – Efeito do aquecimento no valor Db do policarbonato irradiado com 150kGy.

Aquecimento ^a	Db
Sem	-6,72
Com	24,81

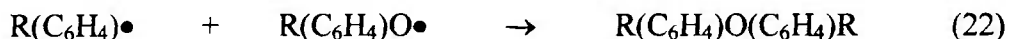
^a 110°C por 1 hora.

O aquecimento a 110°C das amostras de policarbonato ($T_g = 148,02^\circ\text{C}$) promove uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, facilitando e acelerando as possíveis reações das espécies dentro do polímero. Estes resultados mostram que realmente os centros de cor estáveis, que se formam em função do tempo pós-irradiação, são fruto de reações que ocorrem dentro da matriz polimérica.

Realizou-se ensaios de RPE com o objetivo de se verificar a natureza dos centros de cor do policarbonato. Quando a irradiação do policarbonato é feita em vácuo observa-se um espectro RPE constituído de dois singletes, correspondentes ao radical fenil ($\text{RC}_6\text{H}_4\bullet$), em campo magnético mais baixo e ao radical fenóxi ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}\bullet$) em campo magnético mais alto, como observado em alguns trabalhos (Terence e Shinohara). Entretanto amostras de policarbonato irradiadas com 100kGy na presença de ar apresentaram espectros RPE constituídos de um singlete (Terence, 1996), como os observados neste trabalho (Figura 31). Este fato foi atribuído à sobreposição dos dois picos observados no vácuo devido à diminuição de um deles, impossibilitando a visualização e distinção deles no espectro RPE, o que sugere que o radical fenil reage com o oxigênio formando o radical fenóxi, conforme a Equação 21 (Terence, 1996).



O desaparecimento dos radicais fenil e fenóxi se dá preferencialmente devido às reações de recombinação, formando o difenil éter (Equação 22), que é incolor (Terence, 1996).



A altura dos picos nos espectros RPE está relacionada indiretamente com a concentração dos radicais e o singlete observado nos espectros RPE (radicais fenil + fenóxi), obtido de amostras de policarbonato irradiadas com 150kGy, diminui em função do tempo pós-irradiação (Figura 31b) e em função do aquecimento (Figura 31c). A Figura 32, obtida dos dados da Tabela 21, ilustra esse comportamento apenas em função do tempo pós-irradiação. Uma vez que a cor amarela no policarbonato irradiado aumenta em função do tempo pós-irradiação e do aquecimento, os radicais não podem estar relacionados com

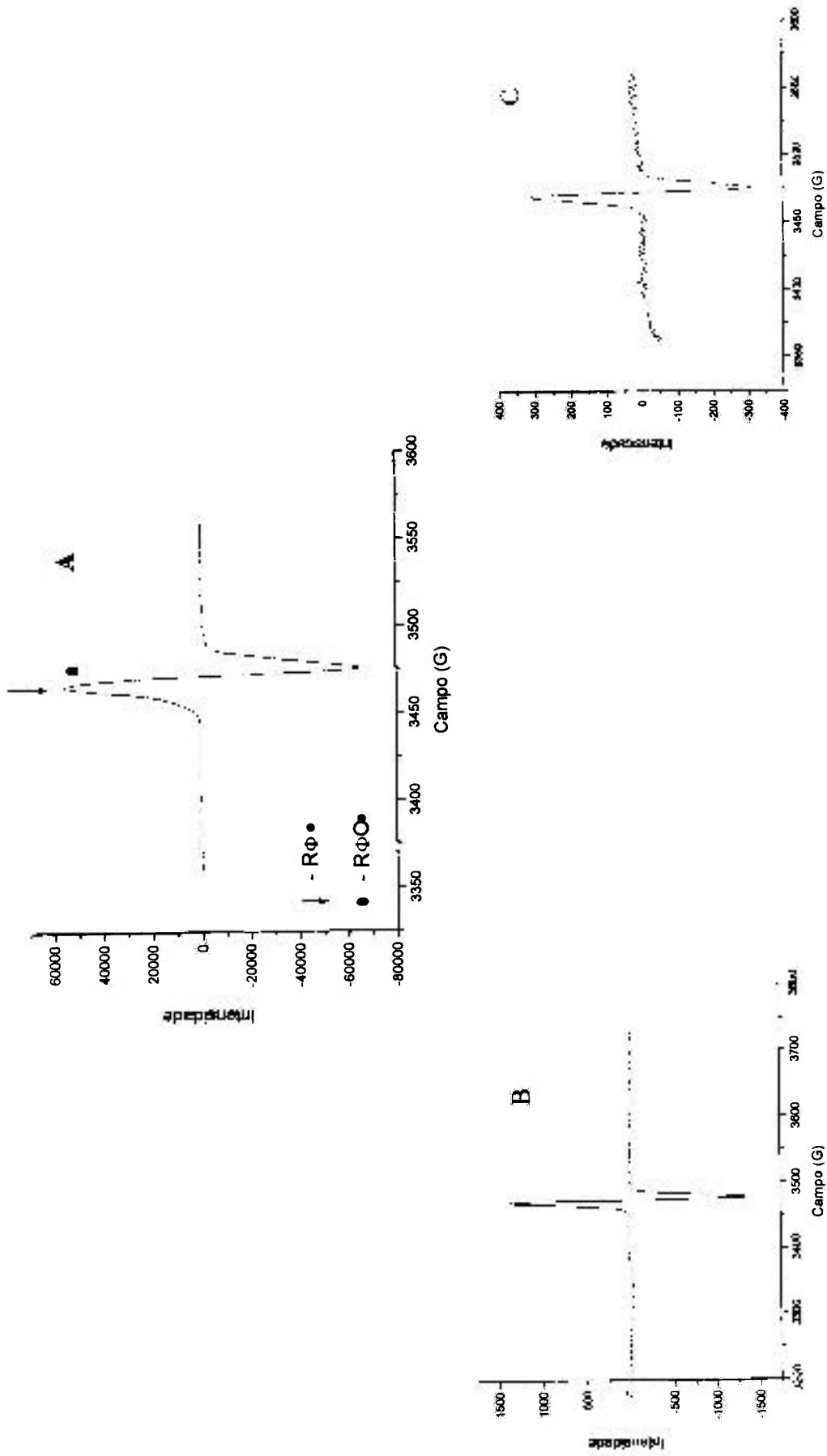


Figura 31 – Espectros RPE do policarbonato. a) logo após a irradiação com 150kGy; b) 28 dias de pós-irradiação; c) após irradiação com 150kGy e aquecimento por 1 hora a 110°C.

Tabela 21 – A intensidade do singlete RPE do policarbonato irradiado com 150kGy.

Condição ^a	Intensidade do singlete (x10 ³)
0 dias	120,6
7 dias	35,1
14 dias	13,9
21 dias	8,1
28 dias	3,1
Aquecimento ^b	0,6

^a tempo pós-irradiação

^b 110°C por 1 hora.

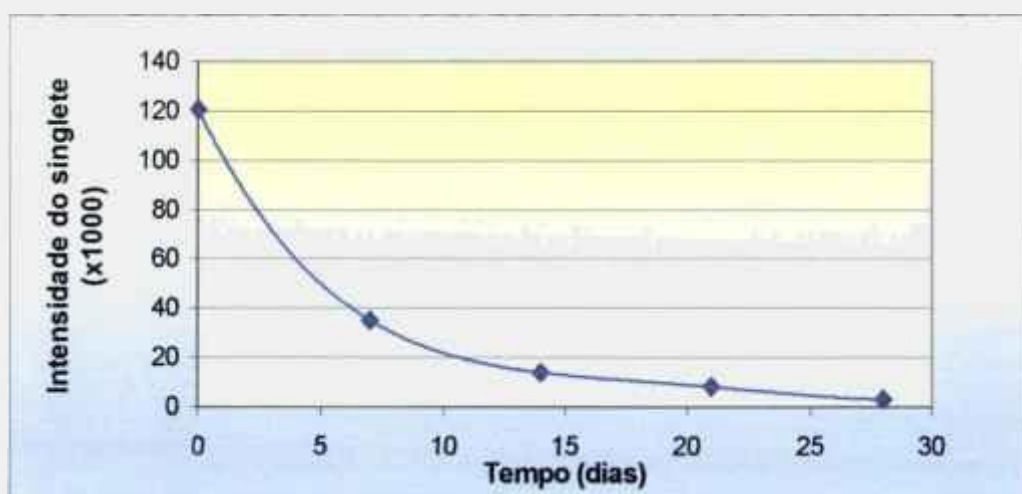


Figura 32 – Decaimento do singlete observado em RPE em função do tempo de pós irradiação.

o aparecimento da cor amarela, porque a intensidade do singlete diminui cerca de 40 vezes (120.600 para 3.100) em função do tempo pós-irradiação e 185 vezes (120.600 para 620) em função do aquecimento.

Ainda, com o objetivo de se investigar a natureza dos centros de cor, realizou-se análises de FTIR-PAS, cujos espectros das amostras irradiadas e irradiadas e aquecidas não mostraram o aparecimento de nenhuma nova banda de absorção em relação ao espectro obtido da amostra não irradiada (Figura 33). Entretanto, por se tratar de um método não quantitativo, a hipótese da formação de estruturas conjugadas estáveis responsáveis pela cor não pode ser descartada pois a banda de absorção da espécie formada pode estar sobreposta a uma banda já existente no polímero.

Os dados sugerem, portanto, que o amarelecimento observado no policarbonato estudado se deve à formação de centros de cor instáveis que se formam com a irradiação e desaparecem em função do tempo pós-irradiação e por centros de cor estáveis que se formam durante a irradiação e em função do tempo pós-irradiação por meio de reações que envolvem a presença do ar.

É interessante notar que, à medida que os valores Db aumentam, os valores DL diminuem, indicando que, à medida que o polímero se torna mais claro ele amarelece. Com o objetivo de se investigar se a razão com que o policarbonato se torna mais claro é a mesma com que ele amarelece foi construída a Figura 34 a partir dos dados das Tabelas 11 e 18. As curvas da Figura 34a foram construídas diminuindo-se os valores Db e DL de 24 dias pós-irradiação dos valores de 17 dias pós-irradiação, para doses entre 20 e 150kGy. As curvas da Figura 34b foram construídas da mesma maneira, entretanto utilizando-se a diferença dos valores entre 31 e 24 dias pós-irradiação. As curvas Db e DL, em ambas Figuras (34a e 34b), são bastante próximas e se comportam de maneira similar em função da dose. Esse comportamento indica que a razão em que o polímero amarela é muito próxima da que ele clareia. Tal comportamento leva a crer que ambos mecanismos estejam interligados. A partir desta observação pode-se levantar a hipótese de que a espécie responsável pelo escurecimento do polímero origine, por meio de reações com o ar, com si própria ou com outras espécies durante o período pós-irradiação, espécies cromóforas amarelas que aparecem no polímero em função do aquecimento e do tempo pós-irradiação.

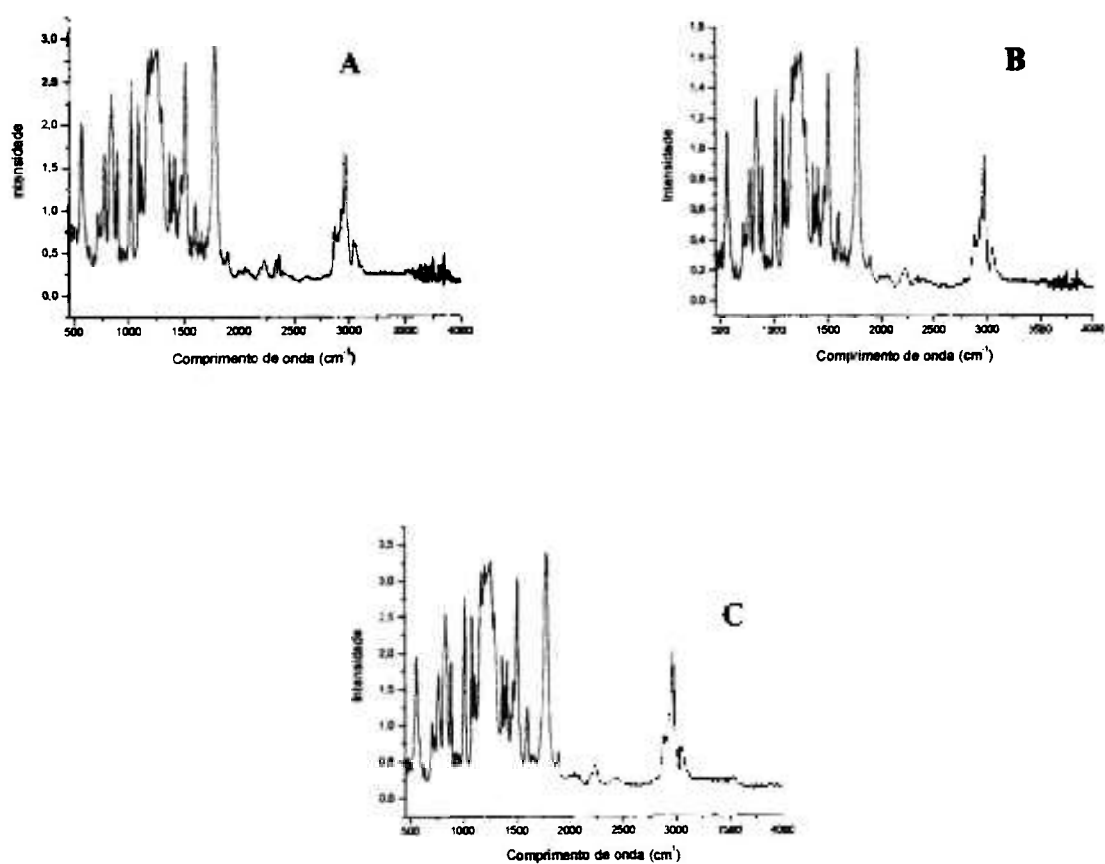


Figura 33 – Espectros FTIR-PAS. a) antes da irradiação, b) após a irradiação com 150kGy, c) após irradiação com 150kGy e aquecimento por 1 hora a 110°C.

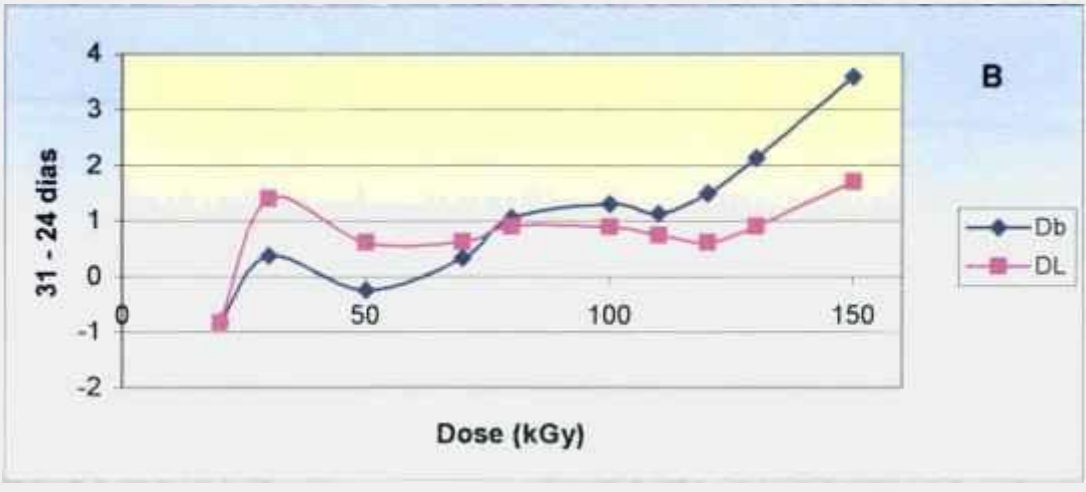
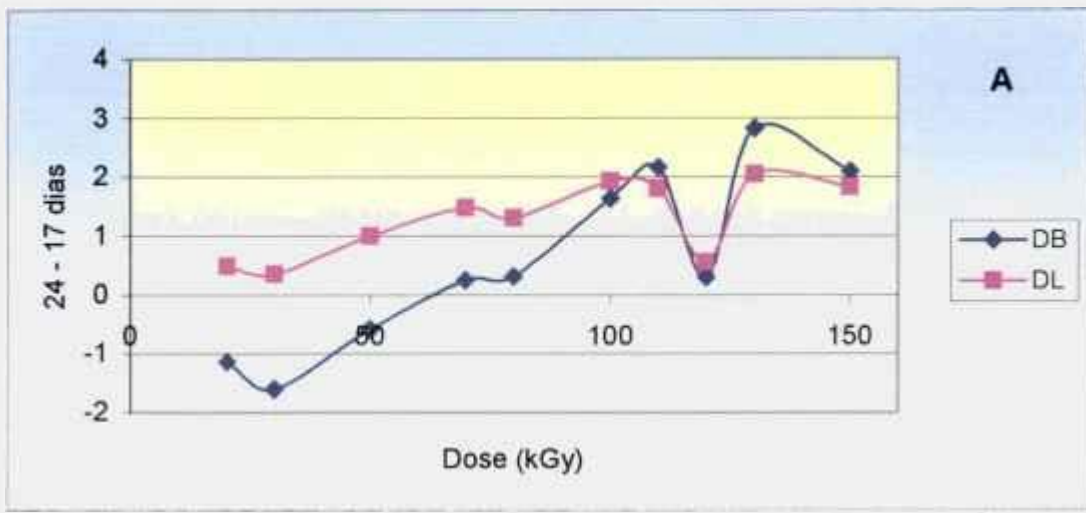


Figura 34 – A interdependência entre amarelecimento e escurecimento do policarbonato irradiado em função do tempo pós-irradiação. a) 24 dias – 17 dias; b) 31 dias – 24 dias.

6 – CONCLUSÕES

A irradiação dos polímeros estudados, polimetil metacrilato, poliestireno e policarbonato, promoveu uma mudança de cor que continuou a ocorrer em função do tempo pós-irradiação e com o aquecimento.

Polimetil metacrilato. Visualmente, após a irradiação, o polímero se tornou amarelo e escureceu em função da dose. Essas características diminuíram em função do tempo pós-irradiação (31 dias) e do aquecimento (110°C por 1 hora). Dos parâmetros colorimétricos estudados, somente o amarelecimento e o escurecimento foram alterados significativamente em função da dose. Em função do tempo pós-irradiação houve uma diminuição do amarelecimento e do escurecimento, enquanto que o aquecimento promoveu o aumento do escurecimento e a diminuição do amarelecimento. Os espectros RPE mostraram a possibilidade dos radicais serem responsáveis pelos centros de cor amarelos e instáveis.

Poliestireno. Visualmente a irradiação tornou o polímero amarelo e escuro em função da dose. Após 31 dias ou aquecimento, o polímero apresentou praticamente as mesmas características de antes de irradiar. Os parâmetros colorimétricos estudados mostraram que ocorreu um amarelecimento e um escurecimento que aumentaram em função da dose. Essas alterações diminuem significativamente em função do tempo pós-irradiação e do aquecimento. Os espectros RPE indicaram que os radicais podem ser responsáveis pelos centros de cor instáveis, mas não pelos estáveis.

Policarbonato. Visualmente as amostras de policarbonato irradiado se tornaram escuras e verdes e se intensificaram em função da dose. Em função do tempo pós-irradiação (31 dias) o escurecimento diminuiu, a cor verde desapareceu e surgiu a cor amarela. Ao se aquecer o polímero observou-se o clareamento e a diminuição da cor verde. Os parâmetros colorimétricos mostraram o escurecimento do polímero em função da dose, mas não mostraram a presença da cor verde, e sim a presença da cor amarela que se intensificou em doses até 48kGy. Em função do tempo pós-irradiação observou-se um aumento da cor amarela, que atingiu um patamar em doses acima de 50kGy, e uma diminuição do escurecimento. O aquecimento também promoveu um aumento do amarelecimento e uma diminuição do escurecimento. Ensaios realizados na presença e na

ausência de ar mostraram que o oxigênio participa das reações de formação dos centros de cor amarelos e estáveis, que aparecem no policarbonato em função do tempo pós-irradiação. Espectros RPE mostraram que os centros de cor instáveis não são de natureza radicalar.

Em nenhum dos ensaios de FTIR-PAS dos três polímeros foi possível estudar a natureza dos centros de cor, pois nenhuma alteração foi observada, nem em função da dose e nem do aquecimento.

O poliestireno é o único polímero estudado nesse trabalho que pode ser radioesterilizado (25kGy) sem alterações colorimétricas significativas. O polimetil metacrilato e principalmente o policarbonato devem ser formulados adequadamente para serem radioesterilizados.

Dos três polímeros estudados, o policarbonato é o mais sensível, em termos colorimétricos, à ação da radiação. O poliestireno é o polímero mais radioresistente pois sofre menos alterações nos parâmetros colorimétricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AL'TSHULER, S. A. & KOZYREV, B. M. *Electron paramagnetic resonance*. Academic Press, New York and London. 1964.
- 2 BEENEN, J. H. Practical problems in radiation sterilization of medical devices made from plasticized PVC. *Radiat. Phys. Chem.*, v.35, n.1-3, p.364-368, 1990.
- 3 BERSOHN, M & BAIRD, J. C. *An introduction to Electron Paramagnetic Ressonance*. W. A. Benjamin, Inc. 1966.
- 4 BORRELY, S. I. *Tratamento de esgoto sanitário com o uso de acelerador de elétrons*. 1995. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 5 BRANDRUP, J. & IMMERGUT, E. H. *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons, third edition, 1989.
- 6 CANEVAROLO Jr. S. V. *Ciência dos polímeros*. Editora Artliber, 2002.
- 7 CHARLESBY, A. Basic reaction induced by radiation. *Radiat. Phys. Chem.* v. 15, p.3-8, 1980.
- 8 CLEGG, D. W. & COLLYER A. A. *Irradiation effects on polymers*. Elseiver Applied Science, 1991.
- 9 CLOUGH, R. L.; GILLEN, K. T.; MALONE G. M. & WALLACE, J. S. Color formation in irradiated polymers. *Radiat. Phys. Chem.* v. 48, n.5, p. 583-594, 1996.
- 10 CLOUGH, R. L.; MALONE G. M.; GILLEN, K. T.; WALLACE, J. S. & SINCLAIR, M. B. Discoloration and subsequent recovery of optical polymers exposed to ionizing radiation. *Polymer Degradation and Stability*. v.49, p.305-313, 1995.
- 11 COLORIMETRIA. *Curso básico de colorimetria – Renner*. 1998.
- 12 COLORIMETRIA. *Curso básico de colorimetria*. Faculdades Oswaldo Cruz. Semana da Química, 2002.

- 13 EWING, G. W. *Métodos instrumentais de análise química*. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, v.1, 1992.
- 14 FAZANO, C. A. T. V. *Tintas: métodos de controle, pinturas e superfícies*. Editora Hemus, 1998.
- 15 GILLEN, K. T.; WALLACE J. S. & CLOUGH, R. L. Dose-rate dependence of the radiation-induced discoloration of polystyrene. *Radiat. Phys. Chem.* v.41, n. 1/2, p.101-103, 1993.
- 16 HAGE Jr., E. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e tecnologia de polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Ano VII, n.2, Abr/Jun 1998.
- 17 HAMA, Y.; SHINOHARA, K. Electron spin resonance studies of polycarbonate irradiated by γ -rays and ultraviolet light. *J. Polymer Sci.*, v.8, n. A-1, p.651-653, 1970.
- 18 ISHIGAKI, I. & YOSHI, F. Radiation effects on polymers materials in radiation sterilization of medical supplies. *Radiat. Phys. Chem.*, v.39, n.6, p. 527-533, 1992.
- 19 ITO, A. S. *Estudo de radicais livres induzidos por radiação X e gama*. 1975. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 20 KOENIG, J. L. *Spectroscopy of polymers*. Elsevier, second edition, 1999.
- 21 KREVELEN, D. W. V. *Properties of polymers*. 3ª edição, 1990.
- 22 MANO, E. B. *Introdução a polímeros*. 1985.
- 23 MARK, BIKALES, OVERBERGER, MENGES. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. John Wiley & Sons, second edition v. 16, 1985.
- 24 MÚSICO F^o, W. *Efeito da radiação ionizante no polipropileno nacional*. 1995. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 25 PANZARINI, L. C. G. A. *Efeito da radiação ionizante no poli (cloro de vinila) nacional*. 1996. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 26 RANBY, B.; RABECK, J. F. *ESR spectroscopy in polymer research*. Springer-Verlag – Berlin Heidelberg New York, 1977.

- 27 SPINKS, J. W. & WOODS, R. J. *An introduction to radiation chemistry*. John Wiley & Sons, 1964.
- 28 SKIENS, W. E. Sterilizing radiation effects on selected polymers. *Radiat. Phys. Chem.*, v.15, p.47-57, 1980.
- 29 TALLENTIRE, A. The spectrum of microbial radiation sensitivity. *Radiat. Phys. Chem.*, v.15, p.83-89, 1980.
- 30 TERENCE, M. C. *Efeito da radiação ionizante no policarbonato nacional Durolon FN220*. 1996. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 31 ZOLINGER, H. *Color chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Second, revised edition, 1991.
- 32 WALLACE, J. S.; SINCLAIR, M. B. & GILLEN K. T. Color center annealing in γ -irradiated polystyrene, under vacuum and air atmospheres. *Radiat. Phys. Chem.*, v.41, n. 1-2, p. 85-100, 1993.