



FORMAÇÃO DE COR NO POLICARBONATO IRRADIADO COM FEIXE DE ELÉTRONS.

Selma M. L. Guedes*, Daniela T. Nardi

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP - smguedes@ipen.br

Color Formation on Irradiated Polycarbonate by Electrons Beam.

Color formation on national and commercial polycarbonate irradiated by electrons beam was investigated by colorimetry (CIELab) in function of dose (5-150 kGy) and post-irradiation time (0-163 days). The role of oxygen in colorimetric properties was investigated in the air presence and absence (10^{-3} mmHg). Yellow color and darkness were induced by radiation varying the intensity and behavior in function of dose and post-irradiation time. The responsible species by darkness did not gases formed during irradiation. This species reacted with oxygen from air. The instable color centers (yellow) were formed during the radiolysis and they also reacted with oxygen from air producing the stable color centers (yellow).

Introdução.

O policarbonato é um polímero termoplástico com excelentes propriedades óticas, físicas, mecânicas e de processamento. É utilizado na fabricação de suprimentos médicos como oxigenadores de sangue, conectores e filtros intravenoso, tubos de centrífuga e seringas.

Todo suprimento médico deve ser esterilizado antes do uso para evitar contaminação e infecção causada por microrganismos (MO) presentes. A radioesterilização é um processo comercial estabelecido mundialmente desde a década de 60 [1]. Além das vantagens econômicas, esse processo é de fácil controle, não necessita de quarentena e ocorre com o produto já embalado evitando a recontaminação e facilitando a logística de entrega [2]

Na radioesterilização de suprimentos médicos, tanto o polímero como o MO são irradiados e o que se deseja é exterminá-los com nenhuma alteração significativa nas propriedades do suprimento médico. A interação da radiação com esses sistemas é diferente. No polímero as doses são cumulativas. Os seres vivos dispõem de mecanismo de regeneração, mas por outro lado têm uma grande quantidade de água, responsável pela formação de espécies radiolíticas que danificam também as células (efeito indireto da radiação) [3]. Todos os MO são sensíveis à radiação, mas em diferentes graus [4].

Fontes de cobalto, emissoras de radiação gama (eletromagnética) e aceleradores de elétrons (partícula) podem ser usados na radioesterilização.

É importante lembrar que a radioesterilização utiliza doses da ordem de 25 kGy e que a interação da radiação é com a eletrosfera do átomo, por isso o material não se torna radioativo podendo ser manipulado ao término da irradiação.

Neste trabalho estudou-se o comportamento colorimétrico do policarbonato nacional e comercial

irradiado com feixes de elétrons e investigou-se a participação do ar no amarelecimento e no escurecimento, no tempo pós-irradiação.

Experimental

Os corpos de prova transparentes de policarbonato Durolon IR2200 (10x5x0,3cm) da Polycarbonatos do Brasil S. A. foram moldados por injeção. As amostras foram irradiadas com doses de 5 a 150kGy em um acelerador de elétrons, modelo Dynamitron II, fabricado pela Radiation Dynamics Inc.. A energia dos elétrons foi de 1,311 MeV, a taxa de dose foi de 22 kGy/s e a velocidade da esteira foi de 6,72 m/min.

As amostras foram mantidas ao abrigo da luz e à temperatura ambiente. A influência do oxigênio nas propriedades óticas após a irradiação foi investigada com o auxílio de uma linha de vácuo (10^{-3} mm Hg).

O colorímetro utilizado foi um Datacolor modelo Spectraflash SF600 com o iluminante padrão D₆₅. A amostra padrão foi a não irradiada. Os parâmetros obtidos foram:

Da – verde (negativo) / vermelho (positivo);

Db – azul (negativo) / amarelo (positivo);

DL – escuro (negativo) / claro (positivo).

Resultados e Discussão

Vermelho (Da). Embora o maior Da foi de 8,71 (150 kGy, 31 dias), o vermelho não foi observado a olho nu.

Escurecimento (DL). A Figura 1 mostra que a radiação promoveu escurecimento do policarbonato, o qual aumentou em função da dose até 80 kGy, quando atingiu um patamar. A espécie responsável pelo escurecimento tende a desaparecer em função do tempo pós-irradiação, principalmente nos primeiros 10 dias.

Como na radiólise do policarbonato formam-se os radicais fenóxi e fenil com liberação de CO (65,4%) e CO₂ (33,8%) [5], pode-se supor que esses gases formados dentro do polímero são responsáveis pelo

escurecimento, sendo liberados lentamente da matriz polimérica após o término da irradiação. Entretanto os ensaios realizados no vácuo (Figura 2) não confirmaram essa hipótese, porque as amostras mantidas sob pressão atmosférica clarearam mais rapidamente que as mantidas no vácuo, indicando que as espécies responsáveis pelo escurecimento reagem com o ar. Entretanto o ar não é o único responsável pelo desaparecimento de tais espécies, porque no vácuo as amostras também clarearam, mas de forma mais lenta.

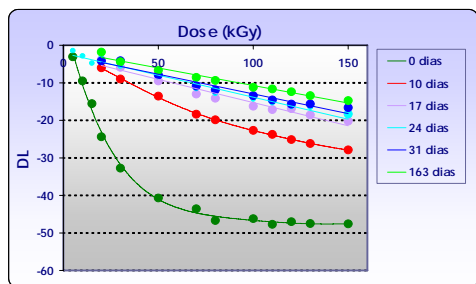


Figura 1 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no escurecimento do policarbonato.

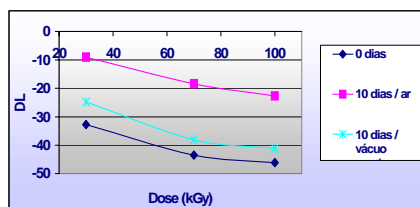


Figura 2– Efeito do ar no clareamento do policarbonato irradiado.

Amarelecimento. A indução radiolítica de cor em polímeros é devida à formação de centros de cor permanentes (alteração estável da estrutural molecular) e instáveis (radicais livres ou elétrons presos na matriz polimérica) [6].

A Figura 3 mostra um comportamento colorimétrico anômalo do polímero diante da dose e do tempo pós-irradiação. A cor amarela aumenta em função da dose até 15 kGy, quando passa a decrescer. É interessante notar que a partir de 70 kGy o valor Db é negativo mostrando que o polímero antes de irradiar apresentava um ligeiro amarelecimento ($Db = 6,72$), embora imperceptível ao olho humano. Os aditivos de processo utilizados não foram suficientes para evitar por completo a oxidação polimérica. Entre 15 e 150 kGy a irradiação promoveu o desaparecimento tanto das espécies formadas durante a radiólise como as presentes antes da irradiação.

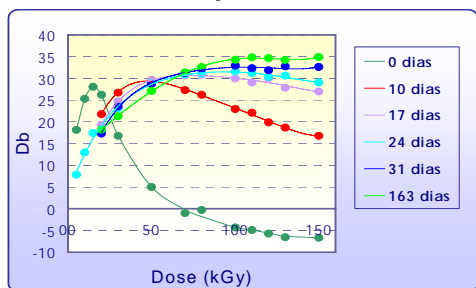


Figura 3 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no amarelecimento do policarbonato.

O aumento do valor Db observado em doses acima de 22 kGy, no decorrer de 10 dias pós-irradiação, sugere a formação de espécies cromóforas amarelas pela reação entre elas ou com o ar. Em doses acima de 50 kGy e tempos pós-irradiação maiores que 10 dias, os valores Db são maiores que o Db máximo, obtido em 0 dia, sugerindo que as espécies formadas após o término da irradiação são diferentes das formadas na radiólise, porque absorvem mais intensamente a luz na região do amarelo.

A Figura 4 mostra que as amostras que permaneceram no ar se tornaram mais amarelas do que aquelas que permaneceram no vácuo após o término da irradiação. O ar participou das reações de formação dos centros de cor estáveis no período pós-irradiação, mas não foi o único responsável porque essas espécies cromóforas estáveis também se formaram no vácuo, mas em menor quantidade.

É bom ressaltar que quanto maior a dose maior foi o amarelecimento pós-irradiação.

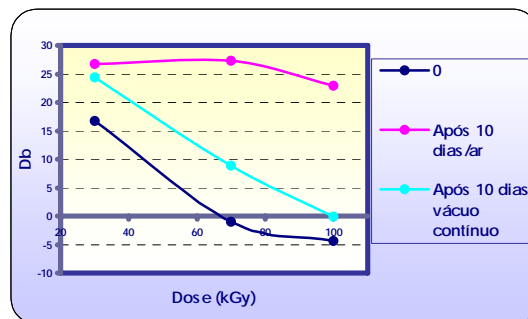


Figura 4 – Efeito do ar no amarelecimento do policarbonato irradiado.

Conclusões

A radioesterilização induziu escurecimento e amarelecimento no policarbonato. As espécies responsáveis pelo escurecimento não foram os gases CO e CO₂ formados na radiólise, mas elas decresceram após o término da irradiação porque reagiram com o ar. Os centros de cor instáveis (amarelo) formados na radiólise reagiram com o ar transformando-se em centros de cor estáveis (amarelos).

Agradecimentos

À Policarbonatos do Brasil, pelo fornecimento das amostras. À Cromex Brancolor Ltda pelas análises de colorimetria. Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

Referências Bibliográficas

1. W. Sienks. *Radiat. Phys. Chem.* 1980, 15, 47.
2. B. Lentle. *Radiat. Phys. Chem.* 1984, 3/4, 267.
3. S. I. Borrelly. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP, 1995.
4. A. Tallentine. *Radiat. Phys. Chem.* 1980, 15, 83.
5. Y. Hama; K. Shinohara. *J. Polym. Sci.* 1970, 8, 651
6. R. Clough; K.T. Gillen; G.M. Malone; J.S. Wallace. *Radiat. Phys. Chem.* 1996, 48, 583.