

FORMAÇÃO DE COR NO POLIMETIL METACRILATO (PMMA) IRRADIADO COM FEIXES DE ELÉTRONS

Daniela T. Nardi & Selma M. L. Guedes

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
smguedes@ipen.br

RESUMO

A formação de cor no polimetil metacrilato (PMMA) nacional, comercial e irradiado foi investigada em função da dose (0-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31dias) e do aquecimento (110°C/1h), por colorimetria (CIELab), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia fotoacústica na região do infravermelho (FTIR-PAS). A irradiação do PMMA promoveu o aparecimento de centros de cor instáveis e estáveis que foram responsáveis pelas alterações das propriedades colorimétricas e óticas. Visualmente ou por meio dos parâmetros colorimétricos a cor amarela e o escurecimento se intensificaram com o aumento da dose e decresceram em função do tempo pós-irradiação. Quando irradiado (150kGy) e aquecido o amarelecimento desapareceu e o escurecimento aumentou. As cores verde e vermelho não foram visualmente observadas, entretanto os parâmetros colorimétricos mostraram uma pequena diminuição do valor **Da**, em função do aumento da dose e um pequeno acréscimo em função do tempo pós-irradiação. Os espectros FTIR-PAS não mostraram a presença de nenhum grupo funcional, entretanto a correlação entre os valores **Db** e os espectros de RPE sugerem que os radicais formados podem ser responsáveis pelos centros de cor instáveis e amarelos. O PMMA radioesterilizado (25 kGy) sofre alterações colorimétricas significativas que decresceram mas continuaram visíveis mesmo após 31 dias.

1. INTRODUÇÃO

Grande parte dos artefatos médicos são confeccionados com materiais poliméricos, os quais devem ser esterilizados antes do uso. O polimetil metacrilato (PMMA) também conhecido por acrílico é muito usado no mercado médico na confecção de lentes de contato, em implantes subdérmicos e em cirurgias plásticas.

A principal vantagem do uso da radiação ionizante (agente físico) é o fato de o artefato ser esterilizado já em sua embalagem final, evitando o risco de recontaminação e tornando o processo muito prático para os fabricantes de suprimentos médicos [1]. Entretanto a radiação ionizante causará efeitos indesejáveis quando o polímero não estiver adequadamente protegido por agentes de processo [2], tais como a cisão da cadeia principal, a reticulação e a formação de centros de cor que são indesejáveis na área médica, onde o branco e o azul são consideradas cores “limpas”, o amarelo e o marrom cores “sujas” [3]. A radiação ionizante induz, nos polímeros suscetíveis, desde o amarelo claro até um marrom avermelhado.

Polímeros podem apresentar mudanças em suas propriedades colorimétricas após o término da irradiação, devido à lenta ocorrência de reações com as espécies radiolíticas formadas, provocando o aparecimento ou desaparecimento de centros de cor, que podem incluir as mudanças de estado de valência [4, 5].

Neste trabalho, estudou-se a formação de cor no PMMA nacional, comercial e irradiado com feixes de elétrons em função da dose, do tempo pós-irradiação e do aquecimento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Corpos de prova transparentes de PMMA para ensaios de dureza (15x1x0,3cm), com densidade de 1,190 g/cm³ foram utilizados. Todas as amostras, tanto as irradiadas como as não irradiadas, foram mantidas ao abrigo da luz e à temperatura ambiente.

A **Irradiação** ocorreu na presença de ar à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, com doses de 20 a 150kGy em um acelerador de elétrons, modelo Dynamitron II da Radiation Dynamics Inc.. A energia dos elétrons variou de 0,694 a 1,311MeV, a taxa de dose foi de 22 kGy/s e a corrente do feixe variou de 3,58 a 5,18mA. A velocidade da esteira foi de 6,72 m/min.

Aquecimento. Após a irradiação, as amostras de PMMA, foram mantidas em uma estufa da marca Yamato Scientific Co., Ltda, modelo DPF-31, a 110°C de temperatura por uma 1 hora.

DSC. Foi utilizado um equipamento Shimadzu DSC-50 em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 50 mL/min para as análises de DSC do PMMA não irradiado, cuja massa foi cerca de 45,8mg. O valor experimental da T_g para o PMMA comercial foi de 110,42 °C, enquanto que o valor da literatura para a resina pura foi de 105,00 °C [6].

Colorimetria. Os parâmetros colorimétricos foram obtidos em colorímetro Datacolor modelo Spectraflash SF600, tendo-se como branco amostras de PMMA não irradiado, com o iluminante padrão D₆₅:

Da – variação verde (valores negativos) / vermelho (valores positivos);

Db – variação azul (valores negativos) / amarelo (valores positivos);

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

A primeira série de medidas de cor foi feita em função da dose (0-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31 dias). Uma segunda série de medidas foi feita com a amostra irradiada (150kGy) e aquecida.

Ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Duas amostras de PMMA foram preparadas com pequenas lascas cortadas do corpo de prova e irradiadas com dose de 150kGy. Os espectros RPE foram obtidos à temperatura ambiente utilizando-se um espectrômetro EMX-EPR da Bruker. Uma amostra foi utilizada para a obtenção semanal dos espectros. A outra foi utilizada para obter espectros antes e após o aquecimento da amostra irradiada.

Espectroscopia na região do infra vermelho fotoacústica (FTIR-PAS). Um pequeno pedaço do corpo de prova constituiu a amostra de PMMA. Espectro FTIR-PAS do PMMA não irradiado foi obtido com o espectrômetro da marca Bomem, modelo DA3.16, com um acessório fotoacústico MTEC, modelo 200. Posteriormente essa amostra foi irradiada com 150kGy e os espectros foram obtidos antes e após o aquecimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Aspectos Visuais.

A Figura 1a mostra o aspecto visual das amostras de PMMA 0 dias pós-irradiação. Percebe-se que o aumento da dose promoveu o amarelecimento e o escurecimento. Decorridos 10 dias pós-irradiação ocorreu uma diminuição visual tanto do amarelecimento quanto do escurecimento (Figura 1b).

Foi possível observar visualmente a diminuição do amarelecimento na amostra irradiada e aquecida (Figura 2c) em relação à amostra irradiada e não aquecida (Figura 2a). Em termos de escurecimento pode-se perceber apenas que a amostra irradiada e aquecida se encontrou mais escura do que o branco, amostra não irradiada (Figura 2d). Decorridos 31 dias pós-irradiação o amarelecimento diminuiu (Figura 2b).

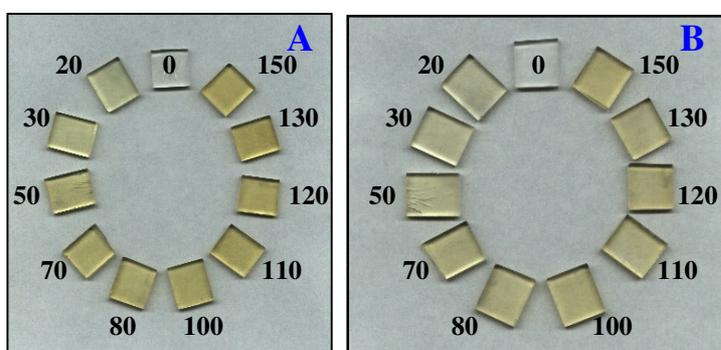


Figura 1 – Aspectos visuais das amostras de PMMA em função da dose e do tempo pós-irradiação. Os correspondem à dose (kGy).

- a) 0 dias pós-irradiação
- b) 10 dias pós-irradiação

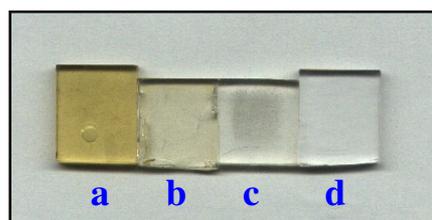


Figura 2 – Aspecto visual das amostras de PMMA (150kGy):

- a) após irradiação
- b) após 31 dias
- c) após irradiação/aquecimento
- d) não irradiada

3.2. Verde-Vermelho.

A colorimetria é uma técnica analítica comparativa [7] e os valores **Da** foram obtidos em função de um amostra referência (não irradiada). Os valores matemáticos obtidos estão relacionados à posição da amostra, em relação a essa referência, em uma escala que varia do verde (valores negativos) ao vermelho (valores positivos). A amostra não irradiada utilizada como branco não apresentava visualmente nem a cor verde e nem a vermelha.

A Figura 3, mostra os valores **Da** (verde-vermelho), em função da dose (20-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31 dias). A irradiação diminuiu o valor **Da**, embora o aumento da dose provocou um decréscimo deste valor, entretanto, essas alterações radiolíticas não foram suficientes para se perceber alguma alteração de cor verde ou vermelha do polímero a olho nu. Em relação ao tempo pós-irradiação observou-se um aumento do valor **Da**, mostrando uma tendência do polímero retornar a condição que se encontrava antes da irradiação.

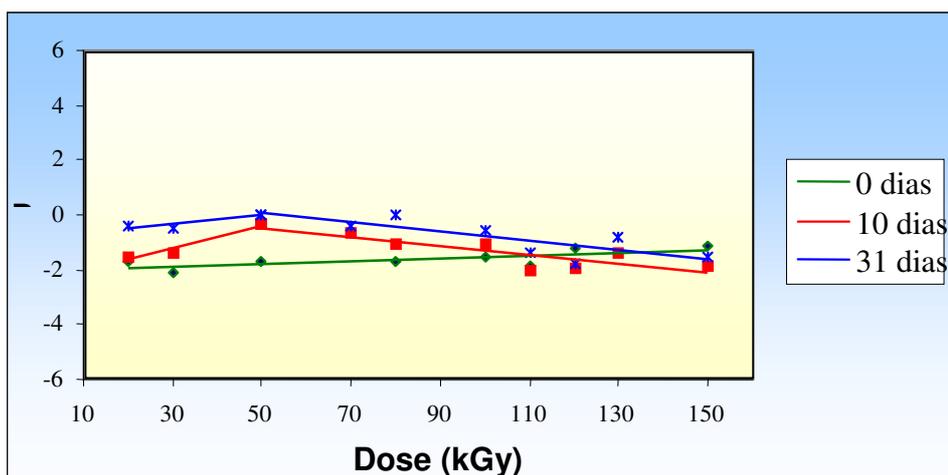


Figura 3 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação na variação D_a no PMMA.

3.3. Escurecimento.

A Figura 4 mostra uma dispersão dos resultados para todos os tempos pós-irradiação, que foi consequência do polimento inadequado que as amostras receberam antes da irradiação, produzindo superfícies irregulares (Figura 1). Apesar dessa dispersão, nota-se que a radiação promoveu o aparecimento de espécies responsáveis pelo aumento da absorção de luz no polímero, ocasionando o seu escurecimento. Essas espécies diminuíram em função do tempo pós-irradiação até doses de 110 kGy, por meio de reações (entre si, com outras espécies ou com o oxigênio do ar), tornando o polímero mais claro. Após 31 dias pós-irradiação os valores **DL** estavam mais próximos dos da amostra referência. O aquecimento a 110°C por 1 hora do PMMA ($T_g = 110,42^\circ\text{C}$), irradiado com 150kGy, provocou a diminuição do valor **DL** de -6,07 a -11,97, escurecendo-o. Tanto o aumento da dose (20-150kGy) como o aquecimento escureceu o PMMA.

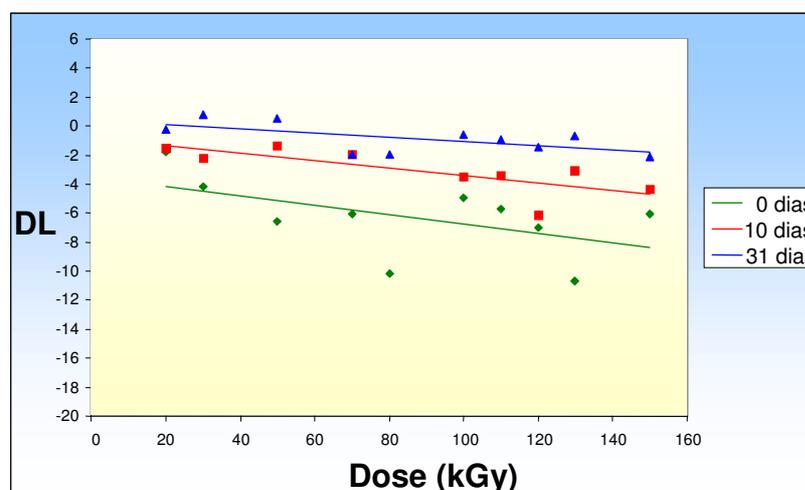


Figura 4 – Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no escurecimento do PMMA.

3.4. Amarelecimento.

A indução radiolítica de cor em polímeros 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 espécies reativas presas na estrutura polimérica, como os radicais livres ou elétrons, que podem desaparecer em determinadas condições [8].

A Figura 5 mostra que a radiação induziu a formação de centros de cor amarelo em função do aumento da dose. A intensidade dessa cor diminuiu em função do aumento do tempo pós-irradiação, indicando o desaparecimento de centros cor instáveis. As curvas de 24 e 31 dias pós-irradiação estão sobrepostas, indicando a presença de centros de cor estáveis porque nesse intervalo de tempo não houve alteração na intensidade da cor amarela.

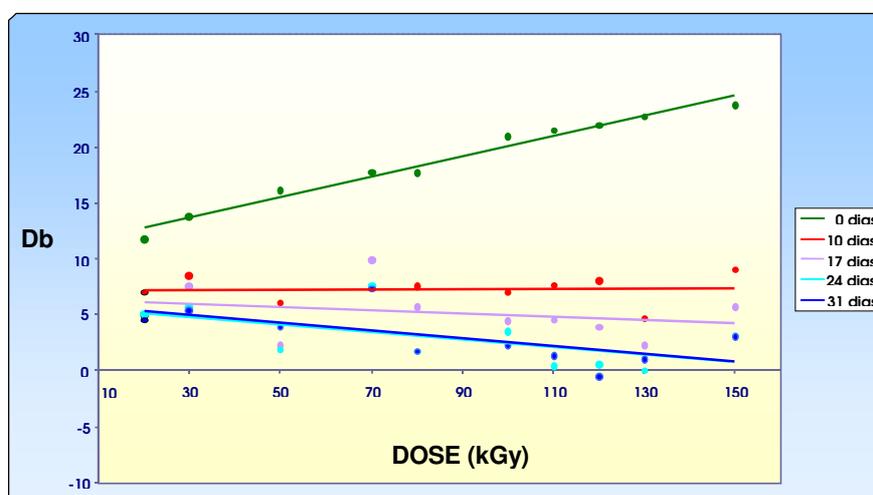


Figura 5. Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no amarelecimento do PMMA.

Pode-se supor que a irradiação promoveu o aparecimento de centros de cor estáveis e instáveis. No decorrer dos 10 primeiros dias pós-irradiação a maioria dos centros de cor instáveis desapareceram (reações entre si, com o oxigênio ou outras espécies). Entre 10 e 24 dias esses centros de cor instáveis continuaram a desaparecer. A partir de 24 dias restaram apenas os centros de cor estáveis que não reagiram mas continuaram conferindo cor ao polímero mesmo decorridos 31 dias pós-irradiação.

Outra hipótese é que o aumento da dose promoveu o aparecimento de centros de cor instáveis e durante 24 dias pós-irradiação estas espécies reagiram de alguma forma, originando espécies cromóforas estáveis responsáveis pela cor amarela observada entre 24 e 31, ou originando espécies não cromóforas, mas que pela reação entre si, com o oxigênio do ar ou com outras espécies formaram os centros de cor estáveis.

Uma outra possibilidade considera que os centros de cor instáveis não são espécies precursoras dos centros de cor estáveis. É possível que os dois fenômenos, desaparecimento dos centros de cor instáveis e aparecimento dos centros de cor estáveis, ocorram de maneira independente.

O aquecimento da amostra irradiada acelerou o desaparecimento dos centros de cor instáveis e provocou o desaparecimento dos centros de cor estáveis, devido à mobilidade das cadeias poliméricas que facilitaram a ocorrência de reações, porque **Db** diminuiu de 23,77 (sem aquecimento) para -0,65 (com aquecimento). Vale a pena ressaltar que esse valor é menor do que o encontrado para 31 dias pós irradiação (3,03), indicando 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 segunda hipótese. Também, esse valor negativo indica que o PMMA já era ligeiramente amarelo, embora imperceptível ao olho humano. O aquecimento da amostra irradiada destruiu os centros de cor estáveis presentes no polímero antes da irradiação, além dos centros de cor (tanto estáveis quanto instáveis) formados como consequência da irradiação. O valor **Db** negativo obtido, indica, portanto, que a amostra irradiada e aquecida está menos amarela do que a amostra não irradiada.

Os radicais livres responsáveis pelos centros de cor instáveis, são formados e permanecem na matriz polimérica durante a irradiação, porque não reagiram 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 [9]. Após o término da irradiação, à medida que o oxigênio se difundiu na amostra, esses radicais poderiam ter reagido com o oxigênio formando espécies não cromóforas [5]. Também poderiam se recombinar produzindo espécies não cromóforas durante o período pós-irradiação [4].

No espectro RPE do PMMA, obtido logo após a irradiação (Figura 6a), nota-se a presença dos radicais $-(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{C}\bullet$ (quinteto, $a = 22,5\text{G}$) e $-(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\text{C}\bullet$ (quarteto, $a = 23\text{G}$) [10], os quais desaparecem após 28 dias pós irradiação (Figura 6b). O valor **Db** para o PMMA irradiado com 150kGy é 23,77 e para 28 dias pós-irradiação é de 2,78. O aquecimento da amostra irradiada promoveu tanto o desaparecimento visual da cor amarela como também dos radicais (Figura 6c). Essas correlações sugerem que os centros de cor instáveis responsáveis pela cor amarela podem ser de natureza radicalar.

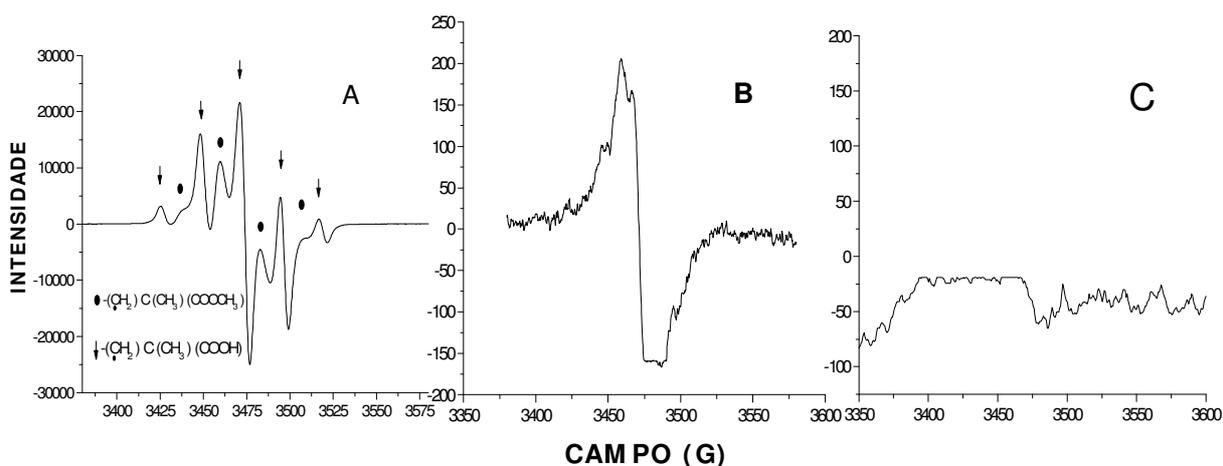


Figura 6 – Espectro RPE do PMMA irradiado com 150kGy; a) logo após a irradiação; b) 28 dias pós-irradiação; c) aquecido a 110°C por 1 hora.

Os espectros de FTIR-PAS mostram que a irradiação do PMMA não induziu o aparecimento de novas bandas de absorção (Figura 7).

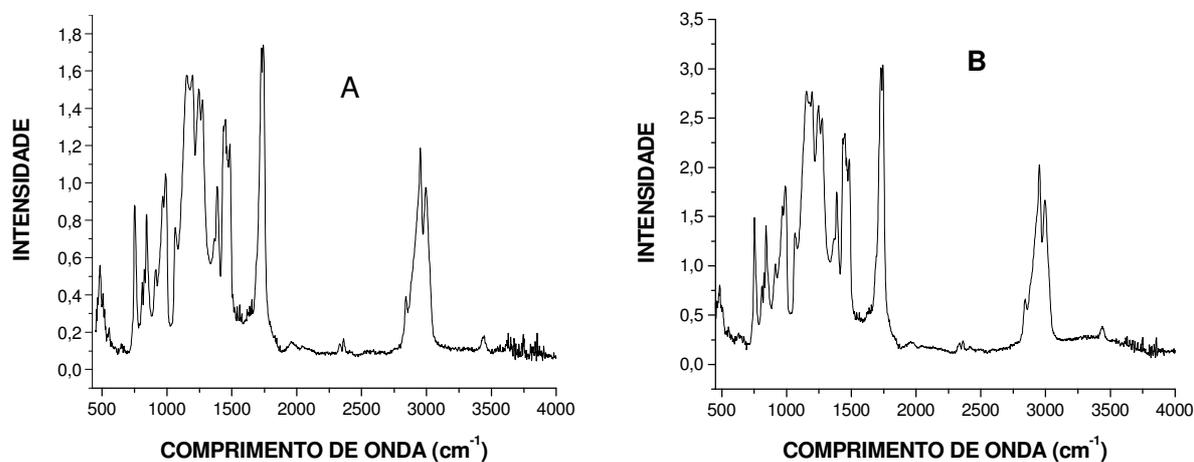


Figura 7– Espectros de FTIR-PAS do PMMA. a) Antes da irradiação, b) Após a irradiação com 150kGy.

3.5. Radioesterilização (25 kGy)

Os parâmetros colorimétricos estudados (Tabela 1) mostraram que o PMMA radioesterilizado com 25 kGy apresentou duas alterações visíveis a olho nu, que foram o aparecimento da cor amarela ($D_b=13,76$) e o escurecimento ($DL=-4,40$), os quais decresceram durante 31 dias após o término da irradiação. O componente verde/vermelho e a sua variação foram insignificantes. O PMMA radioesterilizado com 25 kGy sofreu alterações colorimétricas significativas que decresceram mas continuaram visíveis mesmo após 31 dias.

Tabela 1. Parâmetros colorimétricos do PMMA radioesterilizado (25 kGy).

PARÂMETRO	0 DIAS ^a	10 DIAS ^a	31 DIAS ^a	OBSERVAÇÃO
Da (verde/vermelho)	-1,82	-1,42	-0,44	decresceu
DL (escuro/claro)	-4,40 ^b	-1,60 ^b	-0,08	clareou
Db (azul/amarelo)	13,76 ^b	7,41 ^b	5,42 ^b	decresceu o amarelo

a. tempo pós-irradiação.

b. visível a olho nu.

4 – CONCLUSÕES

A irradiação do PMMA promoveu o aparecimento de centros de cor tanto instáveis como estáveis que foram responsáveis pelas alterações das propriedades colorimétricas e óticas. 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/1 hora). O amarelecimento e o escurecimento foram alterados significativamente em função da dose. O tempo pós-irradiação promoveu a 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. A radioesterilização promoveu alterações colorimétricas significativas.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à Cromex Brancolor Ltda. pela utilização do colorímetro, ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (DEN/UFPE) pela doação das amostras e ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

1. W. E. Skiens, ‘Sterilizing radiation effects on selected polymers,’ *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, pp.47-57 (1980).
2. J. H. Beenen, ‘Practical problems in radiation sterilization of medical devices made from plasticized PVC,’ *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, pp.364-368 (1990).
3. D. W. Clegg. & A. A. Collyer, *Irradiation Effects on Polymers*, Elseiver Applied Science (1991).
4. R. L. Clough; G. M. Malone; K. T. Gillen; J. S. Wallace; M. B. Sinclair, ‘Discoloration and subsequent recovery of optical polymers exposed to ionizing radiation,’ *Polymer Degradation and Stability*, **49**, pp.305-313 (1995).
5. J. S. Wallace; J. S.; K. T. Gillen; ‘Color center annealing in γ - irradiated polystyrene under vacuum and air atmospheres,’ *Radiat. Phys. Chem.*, **41**, pp. 85-100 (1993).
6. J. Brandup & E. H. Immergut, *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons, third edition (1989).
7. Faculdades Oswaldo Cruz. Colorimetria. ‘*Curso Básico de Colorimetria*’, Semana da Química (2002).
8. R. L. Clough; K. T. Gillen; G. M. Malone; J. S. Wallace, ‘Color formation in irradiated polymers,’ *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, pp. 583-594 (1996).
9. J. S. Wallace; K. T. Gillen; & R. L. Clough, ‘Dose-rate dependence of the radiation-induced discoloration of polystyrene,’ *Radiat. Phys. Chem.*, **41**, pp.101-103 (1993).
10. B.Ranby; J. F. Rabeck, *ESR spectroscopy in polymer research*. Springer-Verlag – Berlin Heidelberg New York (1977).