

FORMAÇÃO DE COR NO POLIESTIRENO IRRADIADO COM FEIXES DE ELÉTRONS

Daniela T. Nardi e 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 poliestireno nacional, comercial e irradiado foi investigada em função da dose (0-150kGy), do tempo pós-irradiação (0-31dias) e do aquecimento, por colorimetria (CIELab), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectroscopia fotoacústica na região do infravermelho (FTIR-PAS). Visualmente ou por meio dos parâmetros colorimétricos a irradiação tornou o poliestireno amarelo e escuro, que se intensificaram com o aumento da dose e praticamente desapareceram em função do tempo pós-irradiação. Variações nas cores verde/vermelho foram insignificantes. Após 31 dias do término da irradiação (150kGy) ou após o aquecimento da amostra também irradiada com 150 kGy, tanto a cor amarela como o escurecimento decresceram significativamente, mostrando a formação de centros de cor instáveis durante a irradiação. Os espectros RPE indicaram que os radicais formados podem ser responsáveis pela formação desses centros de cor, mas não pelos centros de cor estáveis. Os espectros FTIR-PAS não mostraram a presença de grupos funcionais diferentes quando o polímero foi irradiado. O poliestireno estudado pode ser radioesterilizado (25kGy) sem alterações colorimétricas significativas porque é radiorresistente.

1. INTRODUÇÃO

O poliestireno (PS) apresenta propriedades que o faz útil na indústria eletrônica, de embalagens alimentares, na óptica e na automotiva. A característica mais importante é o seu comportamento ser muito semelhante ao do vidro em temperaturas inferiores a 100°C. É um polímero termoplástico duro, quebradiço, incolor, transparente apolar, quimicamente inerte, resistente à água e de simples fabricação. Na área médica é muito utilizado na confecção de kits para hemodiálise.

Polímeros são compostos orgânicos formados por unidades monoméricas repetidas (meros) que apresentam alta massa molar. Todo o polímero comercial contém aditivos, com a função de preservá-lo da oxidação, no processamento, na estocagem e no uso. Em maior ou menor grau, é afetado pela radiação ionizante, com conseqüente mudança de propriedades [1]. O surgimento de cor em polímeros transparentes é uma delas [2]. Suprimentos médicos devem ser esterilizados antes do uso. A radioesterilização (25 kGy) causa a formação de cor em polímeros não formulados adequadamente, que é indesejável na área médica [3].

O objetivo deste trabalho foi o de estudar a formação de cor no poliestireno nacional, comercial e irradiado com feixes de elétrons, em função da dose, do tempo pós-irradiação e do aquecimento.

1.1. Colorimetria.

O olho humano é sensível à estreita faixa de radiações entre o vermelho e o violeta (400nm – 700nm). Variações mínimas no comprimento de onda (λ) (centésimos de milésimos de milímetros) define a diferença entre a visibilidade e a invisibilidade. Um observador só enxerga a imagem formada na retina quando for transportada para o cérebro. Nem sempre tem-se a cor correta, porque a sensibilidade do olho humano varia para diferentes partes do espectro visível [4]. Há três maneiras fundamentais pelas quais uma cor pode ser descrita quantitativamente: a) espectro físico, b) sistema de sensações de percepção da cor, [5]; c) sistema triestímulo CIE (Commission International de l'Eclairage).

A cor de um objeto depende de suas propriedades óticas mas não é uma propriedade específica dele porque depende da luz que o atinge. A cor pode ser definida como a sensação produzida no cérebro a partir de um conjunto de eventos que se interligam [5]. Também pode provir de efeitos físicos, como os produzidos tanto na natureza como em materiais sintéticos. 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 da ordem do $\lambda_{\text{visível}}$. Por exemplo, o camaleão é capaz de mudar de cor em segundos, contraindo ou expandindo a pele que contém melanina e alterando a distância entre cones estruturais da molécula de melanina. Exemplos não biológicos das cores estruturais são as bolhas de sabão e óleos espalhados em superfícies de água [4].

Em 1931 o CIE padronizou o iluminante [6], o observador e uma metodologia para transformar em números, os valores obtidos das medidas de cor [7]. Em 1976 a CIE especificou dois espaços de cores, com grande interesse industrial. Um foi elaborado para o uso de cores com iluminação própria (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 e 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 (Figura 1). Este espaço é tratado como um espaço euclidiano e qualquer distância dentro desse espaço pode ser calculada [7]. A medida da diferença na cor entre dois estímulos é, portanto, a distância euclidiana DE^* , dada pela Equação 1, 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^*).

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

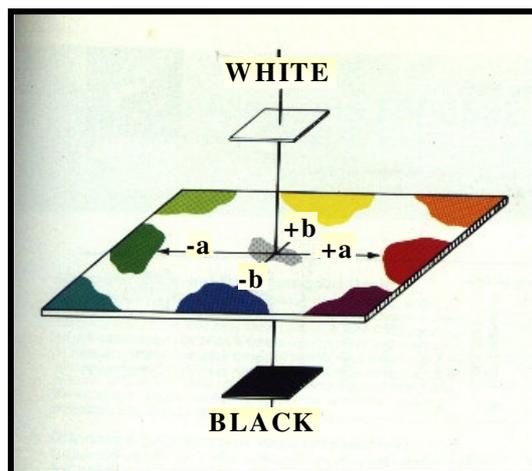


Figura 1. Coordenadas de cor L , a e b no sistema CIELAb.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Corpos de prova transparentes de PS para ensaios de dureza (10x10x 0,3cm), com densidade de 1,0520 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** (20-150 kGy) ocorreu na presença de ar à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, em um acelerador de elétrons, modelo Dynamitron II da Radiation Dynamics Inc.. A energia 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 PS, foram mantidas em uma estufa da marca Yamato Scientific Co., Ltda, modelo DPF-31, a 110°C por 1hora.

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 PS não irradiado, cuja massa foi cerca de 45,8mg. O valor experimental da temperatura de transição vítrea (T_g) para o PS comercial foi de 148,02 °C, enquanto que o valor da literatura para a resina pura foi de 145,00 °C [8].

Colorimetria. Os parâmetros colorimétricos foram obtidos em colorímetro Datacolor modelo Spectraflash SF600, tendo-se como branco amostras de PS não irradiadas, com o iluminante padrão D₆₅. 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 PS 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. Com uma amostra foram obtidos os espectros semanais. Com a outra foram obtidos espectros antes e após o aquecimento da amostra irradiada.

FTIR-PAS. Um pequeno pedaço do corpo de prova constituiu a amostra de PS. Espectro FTIR-PAS do PS 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 FTIR-PAS foram obtidos antes e após o aquecimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Aspectos visuais

A Figura 2a mostra o aspecto visual das amostras de PS em 0 dias pós-irradiação. Pode-se perceber que a irradiação promoveu e intensificou o amarelecimento e o escurecimento das amostras em função da dose. Decorridos 10 dias pós-irradiação pode-se perceber, visualmente, uma diminuição tanto do amarelecimento quanto do escurecimento inicialmente observados (Figura 2b).

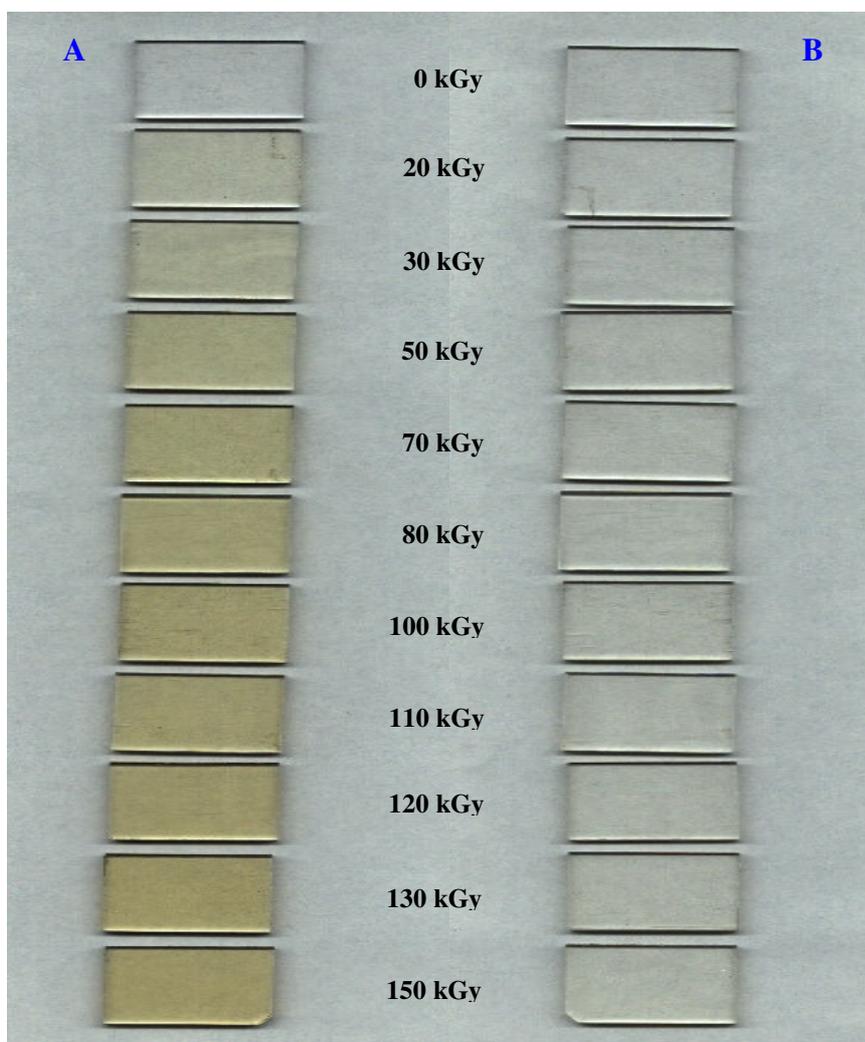


Figura 2. Aspecto visual do PS em função da dose e do tempo pós-irradiação. a) 0 dias pós-irradiação; b) 10 dias pós-irradiação.

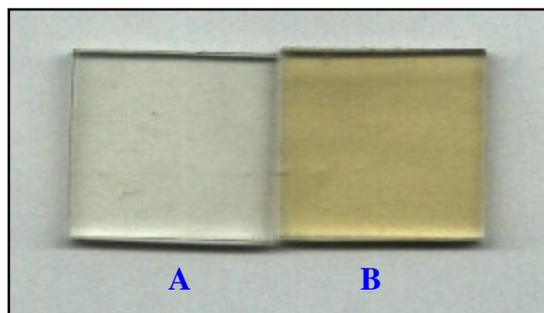


Figura 3. Aspecto visual do PS irradiado (150kGy). a) irradiada e aquecida (110°C/1 hora); b) irradiada.

Visualmente também foi possível se observar a diminuição do amarelecimento e do escurecimento na amostra irradiada e aquecida (Figura 3a) em relação à amostra irradiada e não aquecida (Figura 3b).

3.2. – Verde-Vermelho.

A Figura 4 mostra os valores **Da** (verde-vermelho) para o PS, em função da dose (20-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31 dias). A radiação provocou uma diminuição dos valores **Da** em função da dose até 80kGy, quando o valor **Da** aumentou em função da dose até 150kGy (**Da** máximo = 0,30). Essas alterações não foram percebidas a olho nu. É interessante notar que as curvas pós-irradiação (0, 10 e 31 dias) estão sobrepostas mostrando nenhum efeito pós-irradiação.

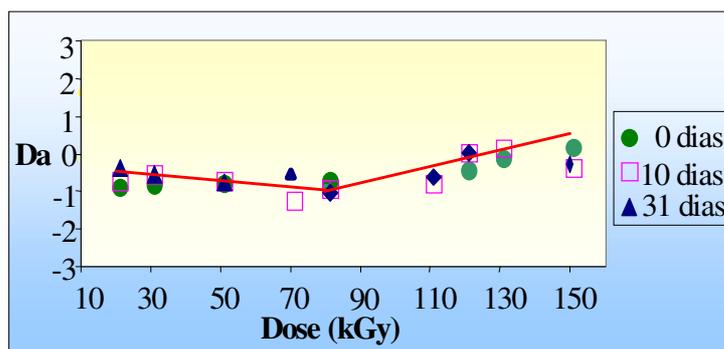


Figura 4. Efeito da dose e do tempo pós-irradiação na variação Da no PS.

3.3 Escurecimento.

A Figura 5 mostra os valores **DL** do PS irradiado, em função da dose (20-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31 dias). Em 0 dias pós-irradiação a razão do escurecimento foi de

-0,06 kGy⁻¹ para 20-80kGy, mostrando a tendência de saturação do escurecimento em função do aumento da dose. Esse escurecimento produzido pela radiação, mesmo em 150kGy (**DL** = -4,50) não é percebido pelo olho humano.

Após dez dias pós-irradiação observou-se o clareamento do PS 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 mostraram que a espécie responsável pelo escurecimento do polímero foi formada durante a irradiação e, em função do tempo pós-irradiação, desapareceu pela reação entre si, com outras espécies ou com o oxigênio do ar, que pode permear a amostra. Há ainda a possibilidade dessa espécie ser um gás e, em função do tempo pós irradiação, se difundir pela matriz polimérica fazendo com que o valor **DL** aumente.

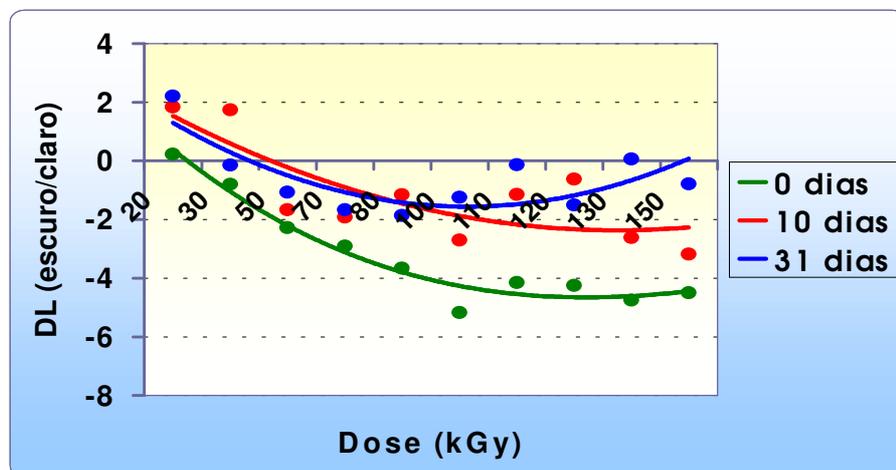


Figura 5. Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no escurecimento do PS irradiado.

O aquecimento a 110°C das amostras de PS irradiadas com 150kGy acelerou o clareamento e teve o mesmo efeito quando decorridos 31 dias pós-irradiação, pois os valores **DL** são muito próximos; -0,27 e -0,79, respectivamente (Tabela 1). O aumento da temperatura proporcionou energia cinética para as espécies, facilitando as reações ou a saída de gases produzidos durante a irradiação, responsáveis pelo escurecimento do polímero.

Tabela 1. Efeito do aquecimento no DL do PS irradiado com 150kGy.

AQUECIMENTO (110°C / 1 hora)	DL
sem (0 dias) ^b	-4,50
sem (31 dias) ^b	-0,79
com (0 dias) ^b	-0,27

b. tempo pós-irradiação

3.4. – Amarelecimento.

A Figura 6 mostra os valores **Db** do PS irradiado, em função da dose (20-150kGy) e do tempo pós-irradiação (0-31 dias). A radiação promoveu o aparecimento da cor amarela em função da dose. Decorridos 10 dias pós-irradiação foi observada uma diminuição desse amarelecimento inicial para todo o intervalo de dose investigado. 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 sugeridas para explicar o aparecimento e posterior decréscimo da cor amarela no PS irradiado podem ser [3, 9, 10, 11]:

- 1) A irradiação promoveu o aparecimento de centros de cor tanto estáveis quanto instáveis. Durante os 10 dias pós-irradiação todos os centros de cor instáveis desaparecem reagindo de alguma forma, permanecendo os centros de cor estáveis, mesmo após 31 dias.
- 2) A irradiação promoveu o aparecimento de centros de cor instáveis em função da dose. Durante os 10 dias pós-irradiação os centros de cor instáveis reagiram de alguma forma, originando os centros de cor estáveis ou cromóforos que reagem para formá-los.
- 3) Os centros de cor instáveis não foram precursores dos centros de cor estáveis.

O PS irradiado (150kGy) e aquecido acelerou o desaparecimento dos centros de cor instáveis porque o valor **Db** foi de 19,63 para 2,91. Este último foi menor do que o encontrado após 31 dias pós-irradiação (**Db**=5,16) (Figura 6). Isto indicou que o aquecimento, além de acelerar o desaparecimento dos centros de cor instáveis e provocar o desaparecimento dos centros de cor estáveis, também poderia impedir o aparecimento eventual dos centros de cor estáveis sugeridos na hipótese 2.

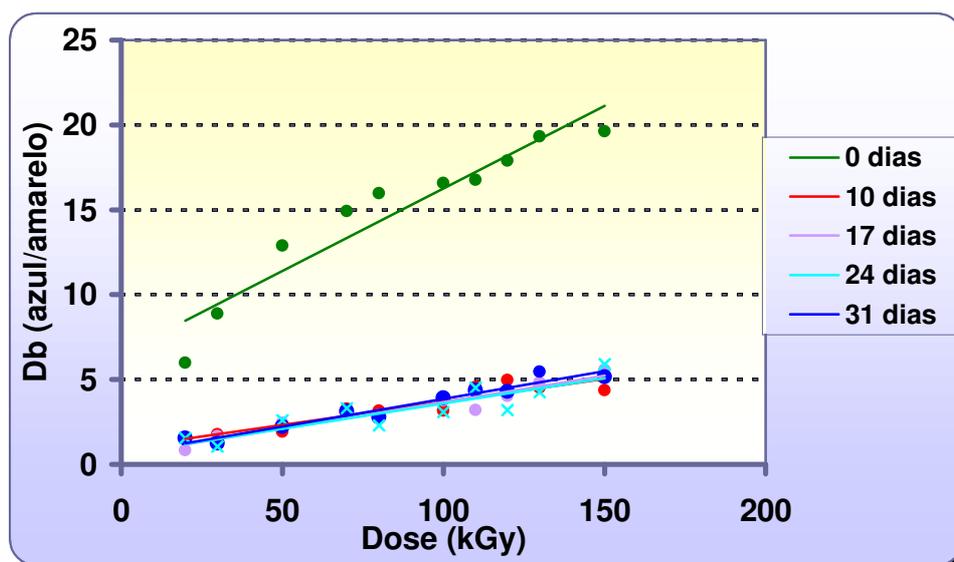


Figura 6. Efeito da dose e do tempo pós-irradiação no amarelecimento do PS.

Os espectros RPE do PS irradiado mostraram a presença de dois radicais logo após a irradiação (Figura 7a), um radical formado pela abstração do átomo de H ligado ao C α da cadeia (triplete, $a = 20\text{G}$) e o radical ciclohexadienil formado pela adição de um átomo de H ao anel benzênico (singlete, $L = 43\text{G}$) [12]. Esses radicais desapareceram em 7 dias pós-irradiação (Figura 7b) e após o aquecimento da amostra (Figura 7c).

Logo após a irradiação observa-se a presença de radicais livres na amostra (Figura 7a) e o valor **Db** para a amostra irradiada com 150kGy foi de 19,63. Decorridos 10 dias pós-irradiação o valor **Db** encontrado diminui para 5,00 e nesse tempo já não é verificada a presença de nenhum radical (Figura 7b). Tal fato indica que os centros de cor amarelo e instáveis podem estar relacionados aos radicais livres [9]. Entretanto a cor amarela que continua a ser medida a partir do décimo dia pós-irradiação, não foi causada por radicais e está relacionada com os centros de cor estáveis.

O amarelecimento pode ser mascarado pela adição de um pigmento azul no polímero, que diminui a taxa de absorção nessa região evitando interferir na formação dessas espécies cromóforas. Entretanto essa técnica não deve ser utilizada quando se deseja que o polímero tenha um alto grau de transparência [13].

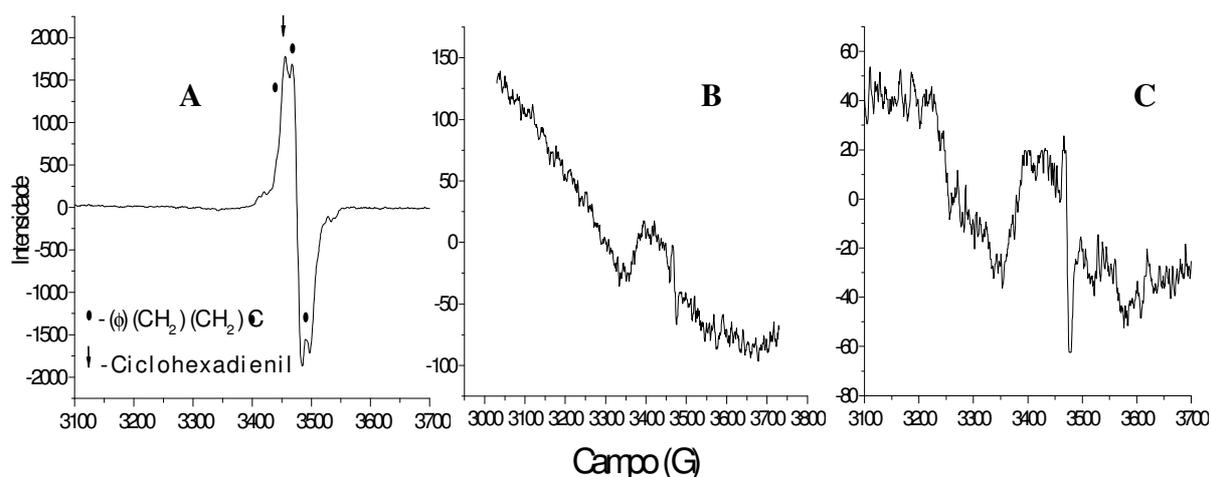


Figura 7. Espectro RPE do poliestireno irradiado com 150kGy. a) 0 dias pós-irradiação; b) 7 dias pós-irradiação; c) aquecido por 1 hora a 110°C.

Tanto a irradiação do PS quanto a irradiação seguida de tratamento térmico, não induziu o aparecimento de novas bandas de absorção em relação ao polímero não irradiado (Figura 8). Mas não se pode descartada a existência de centros de cor estáveis logo após a irradiação porque, apesar de não terem sido observadas novas bandas de absorção, há a possibilidade da sobreposição de picos.

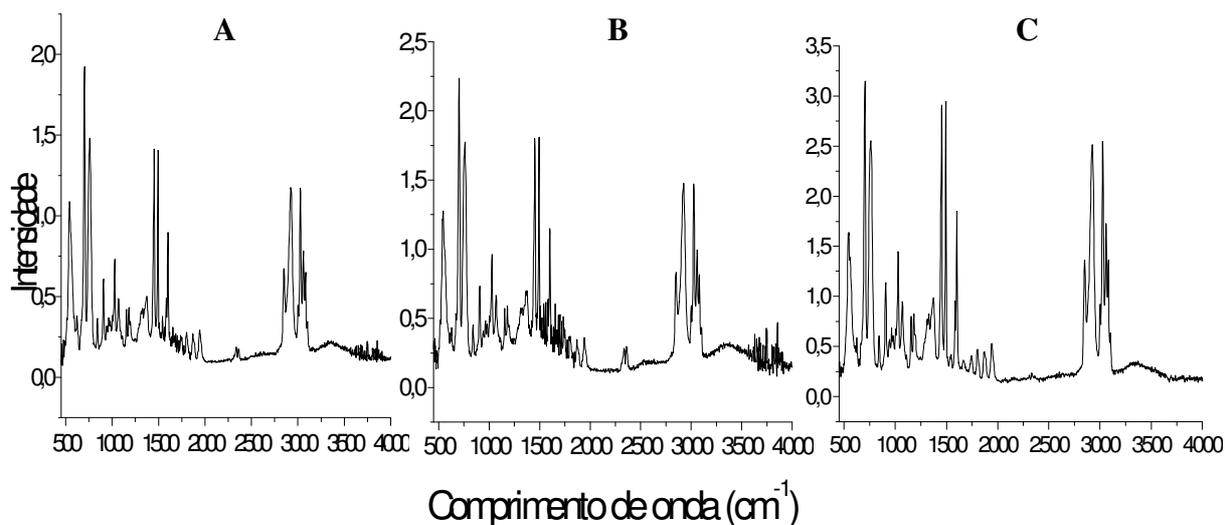


Figura 8. Espectros FTIR-PAS do PS. a) antes da irradiação; b) após a irradiação (150kGy), c) após irradiação (150kGy) e aquecimento (110°C / 1 hora).

3.5. Radioesterilização (25 kGy)

Os parâmetros colorimétricos estudados (Tabela 2) mostraram que o PS radioesterilizado com 25 kGy apresentou uma única alteração visível a olho nu, que foi o aparecimento da cor amarela de pouca intensidade (**Db**=8,40), a qual desapareceu visualmente durante os 10 dias pós-irradiação (Figura 2). Ocorreu também um insignificante escurecimento (**DL**=-0,23, Figura 5) que foi imperceptível a olho nu (Figura 2). O componente verde/vermelho permaneceu constante (**Da**=-0,50, Figura 4).

Durante os 10 dias após o término da radiação o polímero voltou a apresentar a mesma sensação de cor que antes de irradiar. O PS pode ser radioesterilizado com 25 kGy sem sofrer alterações significativas colorimétricas.

Tabela 2. Parâmetros colorimétricos do PS radioesterilizado (25 kGy)

PARÂMETRO	0 DIAS ^a	10 DIAS ^a	OBSERVAÇÃO
Da (verde/vermelho)	-0,50	-0,50	inalterado
DL (escuro/claro)	-0,23	0,55	clareou
Db (azul/amarelo)	8,40 ^b	1,62	decreceu o amarelo

a. tempo pós-irradiação.

b. visível a olho nu.

4. CONCLUSÕES

Visualmente a irradiação tornou o PS amarelo e escuro em função da dose. Após 31 dias ou após o 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. O PS estudado pode ser radioesterilizado (25kGy) sem alterações colorimétricas significativas, porque é radioresistente.

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. 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).
4. H. Zollinger, *Color chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Second, revised edition (1991).
5. Faculdades Oswaldo Cruz. Colorimetria. *Curso Básico de Colorimetria*, Semana da Química (2002).
6. C. A. T. V. Fazano, *Tintas: métodos de controle, pinturas e superfícies*. Editora Hemus, (1998).
7. Renner. *Colorimetria. Curso básico de colorimetria*. (1998).
8. J. Brandup & E. H. Immergut, *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons, third edition (1989).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. B. Ranby; J. F. Rabek, *ESR spectroscopy in polymer research*. Springer-Verlag – Berlin Heidelberg New York (1977).
13. Mark, Bikales, Overberger, Menges. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. John Wiley & Sons, second edition v. 16 (1985).