

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Nº 232

P

P

E

Q



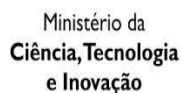
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE FILMES DE  
POLI(CLORETO DE VINILA) ADITIVADO COM  
QUITOSANA**

***Raquel Marques dos Santos***

***Orientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas***  
***Co-orientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida***

**Recife/PE**  
**Setembro/2015**



## **PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT**

**Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**

**Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:**  
***Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis***



**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE FILMES DE POLI(CLORETO DE VINILA) ADITIVADO COM QUITOSANA**

**Raquel Marques dos Santos**  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadoras

Profª Dra. Glória Maria Vinhas

Profª Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida

**SETEMBRO, 2015**

**RAQUEL MARQUES DOS SANTOS**

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE FILMES DE POLI(CLORETO DE  
VINILA) ADITIVADO COM QUITOSANA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos Industriais.

Orientadores: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.  
Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

S237e Santos, Raquel Marques dos.  
Estudo da estabilidade de filmes de Poli (Cloreto de Vinila) aditivado com quitosana / Raquel Marques dos Santos.  
- Recife: O Autor, 2014.  
117 folhas, il.

Orientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.  
Coorientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.  
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.  
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Poli (cloreto de vinila) (PVC). 3. Quitosana.  
4. Filmes aditivados 5. Esterilização térmica. 6. Radiação gama. I.  
Vinhas, Glória Maria (Orientadora). II. Almeida, Yêda Medeiros  
Bastos de. III. Título.

660.2 CDD (22. ed.) UFPE/BCTG/2015-288

**RAQUEL MARQUES DOS SANTOS**

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE FILMES DE POLI(CLORETO DE  
VINILA) ADITIVADO COM QUITOSANA**

**Linha de Pesquisa:** Processos Químicos Industriais.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 16 de setembro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas – UFPE

---

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida - UFPE

---

Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento/DEQ-UFPE

---

Prof.Dr. Yogendra Prasad Yadava/DEMEC-UFPE

Dedico aos meus pais, Marly Marques dos Santos e Lourival Alves dos Santos, aos meus irmãos, Marcondes Marques dos Santos e Leonardo Marques dos Santos, e ao meu tio, Benedito Marques dos Santos.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelo dom da vida; pelas oportunidades de estudos.

Aos meus pais Marly e Lourival e aos meus irmãos Marcondes e Leonardo pelo apoio, incentivo e amor que me deram sempre.

Aos meus tios Benedito Marques dos Santos e Roberto Marques dos Santos por todos os apoios amoroso e financeiro. E ao meu avô Julio Bezerra.

A Janilton Gomes por todo o apoio, carinho e cuidado sempre.

Às professoras Glória Maria Vinhas e Yêda Medeiros Bastos de Almeida pelo apoio, confiança, amizade, acolhimento, carinho, em fim, por tudo.

À Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de aprendizagem.

Ao Programa de Recursos Humano PRH-28 na pessoa da Professora Doutora Celmy Barbosa, pela bolsa e por todo incentivo à pesquisa.

Ao colega de laboratório Magno Felipe por sempre estar disposto a ajudar.

Aos amigos irmãos que consegui ao longo desse tempo Alceu Gusmão, Deyvid Moraes, Daniela Gomes, Andrea Leão, Anaílda Lopes, Grasielly Karine, Vanessa Lima, Celso, Itamar, Renata e Helena, Thiago Emanuel, por toda força, apoio em tudo.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização. A todos os amigos que aqui fiz.

À Viviane Caetano por todas as explicações e esclarecimentos.

A Salim arruda pela colaboração com o inglês.

Ao Laboratório de Combustíveis (LAC).

Às minhas irmãs Gelsomina Mascarenhas, Elielza de Roma, Kennety Alves, Dilane Borges e Dayse Santos por todo apoio e confiança.

À Eliane Rodriguez e à Larissa Ribeiro Martins pela cumplicidade, paciência, amizade, carinho, cuidado, em fim por tudo.

Ao LAQIS na pessoa do professor Valberes Bernardo do Nascimento.

A André Luiz Teixeira de França do Departamento de Energia Nuclear.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química pelo ensino.

Se caíste, ergue-te e anda. Caminha para frente. Regressa aos teus deveres e esforça-te a cumpri-los. Ora, pedindo a Deus mais força para a marcha. Muitas vezes a queda é uma lição de vida. Quem cai sente do valor do perdão aos caídos. O futuro te espera... Segue e confia em Deus.

(Chico Xavier)



## RESUMO

Diante da grande utilização do PVC no cotidiano da vida moderna, faz-se necessário o estudo de novos aditivos que melhorem suas propriedades ampliando assim a sua aplicabilidade. A quitosana é um polímero natural, de fonte renovável, biodegradável, atóxico, biocompatível e apresenta propriedades antimicrobianas. Deste modo, este trabalho teve como objetivo principal avaliar a estabilidade de filmes de PVC aditivado com quitosana. Os filmes de PVC aditivado com a quitosana foram preparados pelo método de evaporação de solvente (1,2% m/m de quitosana) e suas propriedades foram avaliadas por espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio mecânico, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Os filmes de PVC e quitosana apresentaram-se homogêneos e transparentes, enquanto que os filmes de PVC aditivado com quitosana apresentaram-se homogêneos e opacos. Os filmes de PVC irradiados a 50 e 75 kGy apresentaram mudança de coloração, tornando-se amarelados, enquanto que os filmes de PVC aditivado com quitosana apenas os irradiados a 75 kGy mudaram de cor. Através da análise por componentes principais dos espectros dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana foi possível observar a formação de três agrupamentos distintos em relação às suas estruturas químicas. Além disso, foram evidenciadas diferenças dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana após a esterilização térmica. Após a irradiação foram evidenciadas diferenças entre os filmes de PVC e PVC aditivado com quitosana. Com relação ao MEV, foi possível observar diferenças após esterilização térmica para os filmes de PVC e PVC aditivado com quitosana, ambos apresentaram poros após esse processo. Para o filme de PVC aditivado com quitosana foi possível observar a presença de poros apenas para os filmes irradiados a 75 kGy. As propriedades mecânicas (limite de resistência à tração, deformação específica e módulo de elasticidade) dos filmes de PVC e quitosana mudaram, havendo diminuição do limite de resistência à tração e no módulo de elasticidade, e aumento da deformação específica após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama. No entanto, para os filmes de PVC aditivado com quitosana os valores de limite de resistência à tração e os valores do módulo de elasticidade se mantiveram quase constantes, enquanto que a deformação específica diminuiu. O comportamento térmico dos filmes de PVC aditivado com a quitosana, observado na curva de TGA foi semelhante ao do PVC puro, apresentando três estágios de decomposição, porém os filmes aditivados apresentaram uma pequena estabilização no primeiro estágio de degradação tanto antes quanto após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama. Os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama não influenciou a temperatura de transição vítrea ( $T_g = 88,47$ ) do PVC. A temperatura de transição vítrea da quitosana (85,00) diminuiu após a esterilização térmica (82,43) e aumentou em função da dose de irradiação (88,69; 109,18; 109,78). A  $T_g$  dos filmes de PVC aditivado com quitosana diminuiu após a esterilização térmica (85,00) e em função da dose de radiação (87,00; 85,86; 85,00). Os filmes de PVC aditivado com quitosana não apresentaram atividade antimicrobiana, provavelmente devido ao baixo percentual de quitosana utilizado na mistura.

Palavras-chave: Poli(cloreto de vinila) (PVC); Quitosana; Filmes aditivados; Esterilização térmica; Radiação gama.

## ABSTRACT

Because of the high usage of PVC in daily modern life, it is necessary to look for new additives that improve their properties thus extending its applicability. Chitosan is a natural polymer, renewable, biodegradable, nontoxic, biocompatible and has antimicrobial properties. Thus, this study aimed to evaluate the stability of PVC films added chitosan. The PVC films doped chitosan were prepared by the solvent evaporation method (1,2% w/w of chitosan) and infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), mechanical testing, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) evaluated its properties. PVC films and chitosan were homogenous and transparent, while the PVC films doped chitosan were homogenous and opaque. PVC films irradiated at 50 kGy and 75 kGy show color change, becoming yellowish, while the PVC films doped chitosan only irradiated at 75 kGy changed color. Through the principal component analysis of the spectra of PVC films, PVC doped chitosan and chitosan was possible to observe the formation of three distinct groups with respect to their chemical structures. Moreover, differences were observed for PVC films, PVC doped chitosan and chitosan after heat sterilization. After irradiation differences were found between the PVC films and PVC additive with chitosan. Regarding the SEM, we observed differences after thermal sterilization for PVC films and PVC additive with chitosan, both presented pores after this process. For the PVC film doped chitosan was possible to observe the presence of pores only for films irradiated at 75 kGy. The mechanical properties (tensile strength limit, particular deformation and modulus of elasticity) of the PVC films and chitosan changed with decrease of the voltage at tensile strength limit and elastic modulus, and increased specific deformation after thermal sterilization processes or exposure to gamma radiation. For PVC films doped chitosan, tensile strength limit and elastic modulus remained almost constant, while the specific deformation decreased. The thermal behavior of PVC films doped chitosan observed in the TGA curve was similar to that of pure PVC, showing three stages of decomposition, but the additivated films showed little stabilization in the first stage degradation both before and after the processes of thermal sterilization or exposure to gamma radiation. The thermal sterilization processes and exposure to gamma radiation did not influence the glass transition temperature ( $T_g = 88,47$ ) of the PVC. The glass transition temperature of chitosan (85,00) decreased after heat sterilization (82,43) and increased as a function of irradiation dose (88,69; 109,18; 109,78). Since the  $T_g$  of the PVC films doped chitosan decreased after heat sterilization (85,00) and depending on the radiation dose (87,00; 85,86; 85,00). PVC films additive with chitosan showed no antimicrobial activity, probably due to the low percentage of chitosan used in the mix.

**Keywords:** Poly (vinyl chloride) (PVC); chitosan; Additived films; Thermal sterilization; Gamma radiation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Estrutura química do polímero PVC.	21
<b>Figura 2</b>	Mecanismo simplificado do processo de desidrocloração do PVC.	29
<b>Figura 3</b>	Mecanismo de degradação térmica ((a) cisão fora da cadeia principal; (b) cisão aleatória na cadeia principal; (c) depolimerização do polímero).	30
<b>Figura 4</b>	Curvas que mostram o início e percentual de perda de peso obtida para as amostras de PVC aquecida até 250, 275, 300, 325 e 400 °C.	31
<b>Figura 5</b>	Desidrocloração intermolecular (a); transferência de um elétron desemparelhado do radical polienil para uma dupla ligação (b); Combinação de dois radicais poliênicos (c); formação de radical peróxido com o oxigênio participando da reticulação (d); decomposição de hidroperóxido para formar aldeído e álcool provocando a cisão da cadeia principal (e).	35
<b>Figura 6</b>	Mecanismo de cisão da cadeia do PVC irradiado a 300 KGy, formação do radical peroxil (a); formação dos grupos hidroperóxidos pela retirada do hidrogênio de moléculas vizinhas do PVC (b); quebra da ligação do hidroperóxido, que por meio de outras reações provocará a cisão na cadeia principal do PVC (c).	36
<b>Figura 7</b>	Estrutura química da quitosana.	43
<b>Figura 8</b>	Curvas de TGA de quitosana.	46
<b>Figura 9</b>	Curva de degradação da quitosana.	46
<b>Figura 10</b>	Curva de TGA da quitosana numa faixa de temperatura de 30 a 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.	47
<b>Figura 11</b>	Termogramas do PVC puro, da quitosana pura e da mistura de PVC com quitosana.	50
<b>Figura 12</b>	Fotomicroscopia de filmes de PVC (a); quitosana (b); PVC aditivado com quitosana (c).	56
<b>Figura 13</b>	Fotomicroscopia dos filmes de PVC puro (a) e PVC aditivado	57

com a quitosana empregando a metodologia 1 (agitação em agitador magnético) (b); metodologia 2 (c) (agitação por meio de homogeneizador); metodologia 3 (d) (diminuição do pH com adição de 2 mL de ácido acético na mistura, antes da adição da quitosana).

<b>Figura 14</b>	Fotomicroscopia dos filmes de PVC antes (a) e após o processo de exposição à radiação gama nas doses de 25 kGy (b), 50 kGy (c) e 75 kGy (d).	57
<b>Figura 15</b>	Fotomicroscopia dos filmes de quitosana antes (a) e após o processo de exposição à radiação gama com as doses de 25 kGy (b), 50 kGy (c) e 75 kGy (d).	58
<b>Figura 16</b>	Fotomicroscopia dos filmes de PVC aditivados com quitosana antes (a) e após processo de esterilização radiolítica com as doses de 25 kGy (b), 50 kGy (c) e 75 kGy (d).	59
<b>Figura 17</b>	Espectros de infravermelho de filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com a quitosana ampliação dos espectros entre 4000 a 650 $\text{cm}^{-1}$ .	60
<b>Figura 18</b>	Escores de PC1 X PC2 referente aos espectros dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana.	62
<b>Figura 19</b>	Gráfico dos pesos dos escores da PCA das amostras dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana.	63
<b>Figura 20</b>	Espectros dos filmes de PVC in natura (vermelho); estéril (azul).	64
<b>Figura 21</b>	Escores de PC1 X PC2 referente filmes de PVC esterilizados e não esterilizados termicamente.	65
<b>Figura 22</b>	Gráfico dos pesos dos escores da PCA das amostras dos filmes de PVC e PVC ET.	65
<b>Figura 23</b>	Espectros do filme de quitosana antes (verde) e após (rosa) o processo de esterilização térmica.	66
<b>Figura 24</b>	Escores de PC1 X PC2 referente às amostras de filmes de QUI e QUI ET.	67
<b>Figura 25</b>	Gráfico dos pesos dos escores da PCA dos filmes de quitosana antes e após o processo de esterilização térmica.	67

<b>Figura 26</b>	Espectro do filme de PVC aditivado com quitosana (PVC-QUI; PVC-QUI ET).	68
<b>Figura 27</b>	Escores de PC1 X PC2 referente aos espectros das amostras dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após a esterilização térmica.	69
<b>Figura 28 -</b>	Gráfico dos pesos dos escores da PCA dos filmes de PVC aditivados com quitosana antes e após o processo de esterilização térmica.	69
<b>Figura 29</b>	Espectros do PVC antes e após o processo de exposição à radiação gama (doses de 25, 50 e 75 kGy).	70
<b>Figura 30</b>	Escores de PC1 X PC2 referente aos filmes de PVC antes e após o processo de exposição à radiação gama.	71
<b>Figura 31</b>	Gráfico dos peso dos escores da PCA dos filmes de PVC expostos a radiação gama com as doses de 25, 50 e 75 kGy.	72
<b>Figura 32</b>	Espectros da quitosana antes e após o processo de exposição à radiação gama.	73
<b>Figura 33</b>	Escores de PC1 X PC2 referente às amostras de filmes da quitosana antes e após a exposição à radiação gama.	74
<b>Figura 34</b>	Espectros de PVC aditivado com quitosana antes e após o processo de exposição à radiação gama.	75
<b>Figura 35</b>	Escores da PC1 X PC2 dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após o processo de exposição à radiação gama.	76
<b>Figura 36</b>	Gráfico dos pesos dos escores da PCA dos filmes de PVC aditivado com quitosana após o processo de exposição à radiação gama nas doses de 25, 50 e 75 kGy.	76
<b>Figura 37</b>	Micrografias de filmes de PVC antes do processo de esterilização térmica com amplitude de 700x (a) e após (b).	77
<b>Figura 38</b>	Micrografia do filme de quitosana antes do processo de esterilização térmica (a) e após (b) com amplitude de 700x.	78
<b>Figura 39</b>	Micrografias de filmes de PVC aditivados com quitosana antes do processo de esterilização térmica a (a) e após (b) com amplitude de 700x.	79
<b>Figura 40</b>	Micrografias de filmes de PVC com magnificação de 700x	79

	irradiados a 0 kGy (a) e a 25 kGy (b).	
<b>Figura 41</b>	Micrografias de filmes de PVC aditivados com quitosana com ampliação de 700x irradiados a 0 kGy(a); 50 kGy (b) ;75 kGy (c); esterilizado termicamente (d).	80
<b>Figura 42</b>	Limite de resistência para os filmes de PVC puro antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.	82
<b>Figura 43</b>	Limite de resistência à tração para os filmes de quitosana pura antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.	83
<b>Figura 44</b>	Limite de resistência à tração para amostras dos filmes de PVC aditivado com quitosana após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.	88
<b>Figura 45</b>	Deformação específica para as amostras dos filmes de PVC puro antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.	85
<b>Figura 46</b>	Deformação específica para as amostras dos filmes de quitosana pura antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.	85
<b>Figura 47</b>	Deformação específica para as amostras dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.	86
<b>Figura 48</b>	Módulo de elasticidade para as amostras dos filmes de PVC puro antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.	87
<b>Figura 49</b>	Módulo de elasticidade para as amostras dos filmes de quitosana pura antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.	88
<b>Figura 50</b>	Módulo de elasticidade para as amostras dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.	89
<b>Figura 51</b>	Curvas de TGA dos filmes de PVC puro antes e após os	91

processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama inteira (a) e ampliada por estágio de degradação (b, c, d).

- Figura 52** Curvas de TGA para os filmes de quitosana pura antes e após processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama. 93
- Figura 53** Curvas de TG dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama, de PVC e de quitosana. 94
- Figura 54** Ensaio da atividade antimicrobiana para o filme de quitosana pura. 98

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Propriedades do PVC não-plastificado (PVC-N) e PVC plastificado (PVC-P).	22
<b>Tabela 2 -</b>	Principais métodos de esterilização.	26
<b>Tabela 3 -</b>	Temperatura de máximo aquecimento e temperatura inicial do processo de liberação do cloro (reação desidrocloração), determinada por análise de DTA / TGA.	31
<b>Tabela 4 -</b>	Principais bandas vibracionais do PVC e da quitosana.	61
<b>Tabela 5 -</b>	Dados obtidos das curvas de TG das amostras dos filmes de PVC.	91
<b>Tabela 6 -</b>	Dados obtidos das curvas de TG das amostras de quitosana.	93
<b>Tabela 7 -</b>	Dados obtidos das curvas de TG das amostras de PVC aditivado com quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama, PVC puro e quitosana pura.	95
<b>Tabela 8 -</b>	Temperaturas de transição vítrea dos filmes de quitosana, antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.	96
<b>Tabela 9 -</b>	Temperaturas de transição vítrea dos filmes de PVC e PVC aditivado com a quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.	93



## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

Ca - Cálcio

<sup>60</sup>Co - Cobalto sessenta

CuCl<sub>2</sub> / KI - Cloreto de cobre e mistura de iodeto de potássio

CuS - sulfeto de cobre II

DCE - Dicloro etano

DEN - Departamento de Energia Nuclear

DEHP - Dioctilftalado

DNA – Ácido ribonucleico

DOA - Adipato de dioctila

DOP - Ftalato de dioctila

DSC - Differential scanning calorimetry (Calorimetria diferencial exploratória)

EtO - Óxido de etileno

ET - Esterilização térmica

FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)

GPa - Giga Pascal

HATR - Horizontal attenuated total reflectance (Reflectância Total Atenuada Horizontal)

HCl - Ácido clorídrico

kGy - Quilo gray

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

mL - Mililitro

MPa - Mega Pascal

MVC - Monômero Cloreto de Vinila

NBR - Borracha nitrílica

OVM - Óleo vegetal modificado

OVME - Óleo vegetal modificado e epoxidado

PC - Componente principal

PCA - Principal Components Analysis (Análise de componentes principais)

PET - Poli(tereftalato de etileno)

pH - Potencial de Hidrogênio

PLA - Poli(ácido láctico)

ppm - Partes por milhão

PS - Poliestireno

PVC – Poli(cloreto de vinila)

PVC-P – Poli(cloreto de vinila) plastificado

PVC-U – Poli(cloreto de vinila) não plastificado

Rpm - Rotação por minuto

Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Sulfeto de antimônio III

T<sub>50</sub> - Temperatura de decomposição em 50 % de decomposição

T<sub>g</sub> - Temperatura de transição vítrea

TG - Termogravimetria

TGA - Análise termogravimétrica

THF - Tetrahidrofurano

T<sub>mx</sub> - temperatura máxima de degradação

UV - Ultravioleta

Zn - Zinco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>20</b>
2.1	POLI(CLORETO DE VINILA) (PVC).....	20
2.2	PROPRIEDADES DO PVC.....	21
2.3	MÉTODOS DE ESTERILIZAÇÃO E EFEITOS DE DEGRADAÇÃO DO PVC.....	25
2.3.1	<i>Esterilização Térmica Por Calor Úmido e Seus Efeitos nas Propriedades do PVC.....</i>	27
2.3.2	<i>Esterilização Por Radiação Ionizante e Seus Efeitos no PVC.....</i>	32
2.4	ADITIVAÇÃO DO PVC.....	36
2.4.1	<i>Estabilizantes.....</i>	37
2.5	ESTABILIZAÇÃO TÉRMICA DO PVC.....	38
2.6	ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DO PVC.....	39
2.7	QUITOSANA.....	43
2.7.1	<i>Propriedades Biológicas da Quitosan.....</i>	45
2.7.2	<i>Degradação Térmica da Quitosan.....</i>	45
2.7.3	<i>Efeito da Radiação Gama na Quitosana.....</i>	47
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>51</b>
3.1	MATERIAIS.....	51
3.2	PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	51
3.2.1	<i>Filme de PVC Puro.....</i>	51
3.2.2	<i>Filme de Quitosana Puro.....</i>	51
3.2.3	<i>Filme de PVC Aditivado com Quitosana.....</i>	52
3.3	ESTERILIZAÇÃO TÉRMICA DOS FILMES.....	52
3.4	EXPOSIÇÃO DOS FILMES A RADIAÇÃO GAMA.....	53
3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	53
3.5.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....</i>	53
3.5.1.1	<i>Análise por Componentes Principais (PCA).....</i>	53
3.5.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	54
3.5.3	<i>Ensaio de Tração.....</i>	54
3.5.4	<i>Análise Termogravimétrica (TGA).....</i>	54

3.5.5	<i>Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)</i> .....	55
3.6	ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	55
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	56
4.1	ESTUDOS DE AVALIAÇÃO QUALITATIVA.....	56
4.1.1	<i>Filmes Poliméricos</i> .....	56
4.1.2	<i>Aspectos dos Filmes Após Irradiação</i> .....	57
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	59
4.2.1	<i>Espectroscopia de Infra Vermelho com Transformada de Fourier</i> .....	59
4.2.1.1	<i>Esterilização Térmica</i> .....	63
4.2.1.2	<i>Esterilização Por Radiação Gama</i> .....	70
4.3	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES DE PVC ADITIVADO COM QUITOSANA E DOS POLÍMEROS PUROS.....	77
4.3.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	77
4.3.1.1	<i>Esterilização Térmica</i> .....	77
4.3.1.2	<i>Esterilização Por Radiação Gama</i> .....	79
4.3.2	<i>Propriedades Mecânicas de Tração</i> .....	81
4.3.2.1	<i>Limite de Resistência à Tração</i> .....	81
4.3.2.2	<i>Deformação Específica</i> .....	84
4.3.2.3	<i>Módulo de Elasticidade</i> .....	85
4.3.3	<i>Propriedades Térmicas</i> .....	89
4.3.3.1	<i>Termogravimetria (TGA)</i> .....	89
4.3.3.2	<i>Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)</i> .....	95
4.4	ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	98
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	99
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	101
	<b>APÊNDICES</b> .....	117

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo aparente do poli(cloreto de vinila), PVC, no Brasil no ano de 2013 foi de aproximadamente 1.345.621 toneladas, com uma produção de 865.671 toneladas, importando de 484.246 toneladas e exportando 2.179 toneladas, com uma demanda de 12% superior à demanda do ano anterior. O uso do PVC cresce a uma taxa de 7% ao ano, graças à excelente relação custo-benefício e ao fato de não haver outro material que possa ser modificado por aditivos na mesma extensão do PVC (BRASKEM, 2013; INSTITUTO DO PVC, 2015).

O PVC é considerado um dos polímeros mais versáteis, dada a sua possibilidade em interagir com diversos aditivos, o que pode modificar suas características dentro de um vasto espectro de propriedades, apresentando-se desde um material rígido ao extremamente flexível e, portanto, sendo utilizado em aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos, para uso na construção civil, até em brinquedos e filmes flexíveis utilizados nos acondicionamentos de sangue, soro e plasma (RODOLFO Jr; NUNES, ORMANJI, 2006). É amplamente empregado tanto nas áreas médicas e alimentícias quanto na construção civil, nas embalagens, nos calçados, nos fios e nos cabos, revestimentos, indústria automobilística, etc, onde sua presença tem sido tão necessária quanto indispensável. Na área médica, onde é utilizado há várias décadas, não existe produto melhor e mais seguro para ser usado em bolsas de sangue e soro, tubos endotraqueais, cateteres cardiovasculares, entre várias outras aplicações (INSTITUTO DO PVC, 2015).

Os produtos utilizados na área médica confeccionados com PVC necessitam ser submetidos ao processo de esterilização para garantir a ausência de formas microbiológicas de vida. A esterilização auxilia a romper a cadeia da infecção e a prevenir doenças. É o processo pelo qual todos os organismos, mesmos os esporos, são inativados (TAYLOR *et al.*, 2011). O tratamento visa inibir a reprodução de todos os organismos presentes no material, causando a morte microbiana até que a probabilidade do agente contaminante seja menor que 1:1.000.000, quando o objeto pode então ser considerado estéril. Os principais tipos de esterilização são: meios físicos (vapor de água saturado sob pressão, calor seco, radiação ionizante, radiação não ionizante); agentes químicos (formaldeído, glutaraldeído, óxido de etileno, peróxido de hidrogênio, etc) (COSTA; CRUZ; MASSA, 1990).

A esterilização do PVC por calor úmido ou à radiação gama, sem a adição de estabilizantes, dependendo da intensidade da radiação gama e do tempo de exposição, pode provocar a desidrocloração, resultando na formação de sequências poliênicas ou formação de

ligações cruzadas na cadeia, levando a um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração para tons de amarelo, até o marrom escuro (RODOLFO Jr, 2010). Para suprimir ou minimizar alterações no PVC causadas pela esterilização por radiação gama ou térmica são utilizados aditivos estabilizantes.

Diante da vasta utilização do PVC nas diversas áreas do conhecimento, em especial nas áreas médicas e alimentícias, faz-se necessário o estudo de novos aditivos que confira a esse polímero características estáveis à esterilização térmica e a radiação gama, impedindo ou minimizando a sua degradação mediante a exposição a esses diferentes processos. Assim o presente trabalho propõe a aditivação do PVC com a quitosana, já que a mesma apresenta propriedades muito interessantes, tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixas toxicidade e alergenicidade e atividades antimicrobiana e hemostática, que abrem grandes perspectivas para aplicações nas áreas médica, na agricultura, nas indústrias alimentícias e de cosméticos. A quitosana também possui a capacidade de interagir com diferentes substâncias, tais como lipídeos, proteínas, corantes, íons metálicos, herbicidas e pesticidas, o que indica potenciais aplicações voltadas à concentração, recuperação, análise e separação dessas substâncias bem como à descontaminação de efluentes industriais (CAMPANA FILHO *et al.*, 2007).

Assim, esse trabalho teve como objetivo geral avaliar a estabilidade de filmes de PVC aditivados com quitosana frente aos processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama. Os objetivos específicos foram: preparar filmes de PVC aditivados com a quitosana; irradiar os filmes nas doses de 25, 50 e 75 kGy; esterilizar termicamente os referidos filmes; caracterizar esses filmes antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio mecânico, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC).

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 POLI(CLORETO DE VINILA)

As substâncias que compõem a matéria-prima para obtenção dos polímeros são conhecidas como monômeros. São moléculas simples, bifuncionais, ou seja, capazes de reagir por duas de suas terminações, que, em condições adequadas, dão origem à unidade de repetição (mero) das muitas cadeias poliméricas que formam o polímero. O monômero utilizado na polimerização do poli (cloreto de vinila) (PVC) é o monômero cloreto de vinila (MVC), que é um gás incolor, inflamável e explosivo, apresentando pressão de vapor de 2530 mmHg a 20 °C, e ponto de ebulição de -13,4 °C. É pouco solúvel em água ( $1,1 \text{ gL}^{-1}$  a 28°C), todavia, é altamente solúvel em gorduras e solventes orgânicos. A polimerização ocorre na presença de catalisadores (exemplo o cloreto de mercúrio). Quando sofre reação de combustão, é decomposto em ácido clorídrico e dióxido de carbono (SILVA; GÓIS, 2013).

A obtenção do monômero (MVC) é realizada por meio de duas rotas principais. A rota do eteno/cloro ou processo balanceado e a rota do acetileno. A primeira é a mais utilizada em escala mundial, enquanto que a rota do acetileno teve importância até meados da década de 1960, principalmente na Europa Ocidental. Apesar de essa última apresentar a vantagem de menor custo de instalação da planta de produção, o custo do acetileno derivado do petróleo é maior que o do eteno, o que a torna economicamente pouco viável. Entretanto, permanece como alternativa devido à possibilidade de obtenção do acetileno a partir de outras matérias-primas (RODOLFO Jr; NUNES; ORMANJI, 2006).

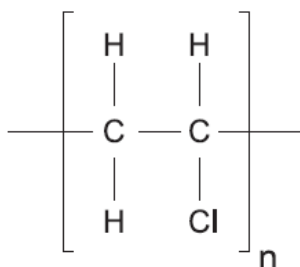
A rota do eteno/cloro é feita por meio do processo de eletrólise onde é realizada a aquisição do cloro, soda cáustica e hidrogênio, a partir do sal marinho. Através da nafta obtém-se o eteno. Tanto o cloro como o eteno estão na fase gasosa, ao reagirem produzem o DCE (dicloro etano) (INSTITUTO DO PVC, 2014).

A partir do DCE obtém-se o MVC (monômero cloreto de vinila), unidade básica do polímero. O MVC é polimerizado através de reação exotérmica a temperatura na faixa de 40-70°C, no estado líquido sob pressão (em reatores batelada) com mistura contínua da suspensão para obter um sólido (em forma de pó) com tamanho de partícula uniforme (120 – 150  $\mu\text{m}$ ). Para obtenção do PVC ainda são realizadas as etapas de degaseificação, centrifugação, secagem da suspensão e peneiramento. Apesar desse processo ser o mais comum, há outro método de produção de PVC, que é a técnica de “emulsão”, que produz

partículas de tamanhos menores. Dependendo do processo, ou técnica de polimerização, o PVC resultante terá propriedades diferenciadas e será usado para diferentes aplicações. Independente do processo de polimerização, qualquer produto de PVC deverá ter menos do que 1 ppm de monômero (MVC) que não reagiu (AKOVALI, 2012).

O PVC apresenta a estrutura química representada na Figura 1. É um polímero vinílico composto por grupos repetidos de vinilo (etenilo), tendo um átomo de hidrogênio substituído por cloro em átomos de carbono por unidade de repetição alternada (AKOVALI, 2012).

**Figura 1:** Estrutura química do polímero PVC.



Fonte: Rodolfo Jr., Nunes e Ormanji (2006).

Um dos aspectos ambientais mais significativos do PVC está na origem de seus componentes: cloro, eteno e água. O PVC é obtido a partir de 57% de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (salgema), e apenas 43% de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural. Estima-se que somente 0,25% do suprimento mundial de gás e petróleo são consumidos na produção do PVC. Ressaltando ainda que existe tecnologia disponível para a substituição dos derivados de petróleo e gás pelos de álcool vegetal (cana de açúcar e outros) (RODOLFO Jr; NUNES; ORMANJI, 2006).

## 2.2 PROPRIEDADES DO PVC

O PVC apresenta a fórmula química  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ . É um polímero rígido, mecanicamente resistente, apresenta predominância pela sindiotaticidade, sendo classificado como um termoplástico (BILLMEYER, 1984). Apresenta-se na forma amorfa, sendo ainda um material



transparente. Tem excelente resistência a produtos químicos (ácidos, bases, graxas e óleo), boas características de fluxo e propriedades elétricas estáveis (MARSH; BUGUSU, 2007).

Segundo Akovali (2012) existem dois tipos principais de resinas de PVC que são produzidas e processadas:

1. Resinas de PVC rígido (PVC não modificado), que têm resistência e dureza considerável, são processadas, principalmente, por extrusão ou moldagem, usadas na confecção de tubos e condutores, conexões, perfis de janelas, telhas, cercas e várias peças automotivas rígidas. Folhas de PVC rígidos podem ser soldadas facilmente para produzir tanques, bandejas e calhas.
2. Resinas de PVC flexível contêm vários aditivos, principalmente, os do tipo plastificantes, para tornar o PVC macio, flexível e estável ao calor e a radiação UVC.

O PVC não-plastificado com o DEHP (dioctilftalado) é mais rígido, mais duro, do que o PVC plastificado, como indicados pelos módulos de flexão e propriedade de dureza. Na Tabela 1 pode-se observar diferença nas propriedades do PVC não-plastificado e plastificado (SASTRI, 2014).

**Tabela 1:** Propriedades do PVC não-plastificado (PVC-N) e PVC plastificado (PVC-P) com 40% DEHP.

Propriedades	Unidade	PVC-N	PVC-P
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,38—1,4	1,20—1,30
Ponto de fusão	°C	170—180	170—180
Temperatura de transição vítrea	°C	80	-40
Temperatura de amolecimento e de deflexão térmica em 1,8 MPa ou 264 psi	°C	65—75	20
Resistência à tração	Mpa	45—55	10—20
Alongamento na ruptura	%	20—100	100—500
Módulo de flexão	GPa	2—5	0,01—0,03
Resistência ao impacto (entalhado)	J/m	20—100	90—100
Dureza <i>Shore A</i>	Shore A	—	40—80
Dureza <i>Rockwell</i>	Rockwell	100—115	—

Fonte: Sastri (2014).

As propriedades do PVC podem ser modificadas de acordo com a sua aplicação final pelo emprego de aditivos.

Balzer e co-autores (2007) verificaram que a incorporação da fibra de bananeira ao PVC na proporção de 5, 10 e 20%, promoveu um aumento da resistência à tração, discreta redução no alongamento na ruptura e aumento da resistência ao impacto. A incorporação dessa fibra trouxe ainda outro efeito positivo: a redução, mesmo que discreta 2,0%, no peso específico do compósito resultante, potencializando a obtenção de componentes com melhor desempenho mecânico e mais leve.

Um estudo de blendas de PVC com NBR (borracha nitrílica na proporção de 10, 20 e 30% de NBR) os autores concluíram que o agente de partição da borracha nitrílica desempenha grande influência tanto no processo de obtenção quanto nas propriedades mecânicas das blendas PVC/NBR. A NBR particulada com PVC apresentou maior viscosidade, comparada a NBR particulada com  $\text{CaCO}_3$ . Esta característica influencia no processamento das blendas provocando maior atrito entre as partículas de NBR e PVC e aumentando o torque. O comportamento térmico das blendas é pouco afetado pelo agente de partição. Quanto às propriedades mecânicas, o melhor desempenho foi obtido para blendas PVC/NBR que utilizaram NBR particulada com PVC em sua composição (10%), as quais apresentaram maior resistência mecânica notadamente pelos maiores valores de tensão na ruptura e módulo elástico destas blendas. A morfologia das blendas também é bastante afetada pelo tipo de agente de partição da NBR. Blendas PVC/NBR que utilizaram NBR com agente de partição de PVC em suas composições apresentaram maior tamanho de partículas e pior dispersão, quando comparadas às blendas em que o agente de partição foi o  $\text{CaCO}_3$  (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO Jr, 2008).

Madaleno *et al.* (2009) realizaram um estudo de plastificação de PVC com plastificante renováveis e plastificantes comerciais. Nesse estudo foram utilizados os plastificantes ftalato de dioctila (DOP), adipato de dioctila (DOA), óleo vegetal modificado (OVM) e óleo vegetal modificado e epoxidado (OVME). Os autores verificaram que o plastificante OVME apresentou excelentes características físicas, químicas e visuais quando comparado aos plastificantes tradicionais (DOP e DOA). Entre as formulações com DOP e OVME, as propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade mostraram-se idênticas. O mesmo comportamento pode ser observado tanto nas propriedades de resistência química ao n-heptano, quanto no processamento (gelificação e fusão). No entanto, o plastificante OVME mostrou-se mais eficiente na plastificação das

formulações do PVC, confirmado pelos valores médios de dureza *Shore A* inferiores do que aquelas obtidas para as formulações em que o DOP foi empregado.

Em outro estudo sobre a aditivação do PVC, foi feita a mistura de amido a resina do PVC e observou-se que o aumento da porcentagem (5, 7,5 e 10%) de amido provocou uma redução na resistência à tração e no alongamento, isso pode ser justificado pela baixa resistência mecânica do amido em relação ao PVC. Outra justificativa para as perdas das propriedades mecânicas pode estar relacionada à imiscibilidade entre o amido e o PVC. Porém os autores concluíram ainda que o PVC aditivado com amido oferece algumas vantagens como a menor dependência de derivados de petróleo, degradação mais rápida, oferta de trabalho no campo em uma economia rural não mais dependente somente da agricultura para a alimentação e o menor custo, já que o amido custa aproximadamente à metade do preço do PVC (ABATTI; DOMINGUES Jr, 2011).

O PVC pode ser opaco ou transparente, brilhante ou fosco, colorido ou não. Estas características são obtidas com a utilização de plastificantes, estabilizantes térmicos, pigmentos, entre outros aditivos, usados na formulação do PVC. Depois de formulado, obtêm-se os compostos de PVC que são utilizados na fabricação de uma série de produtos (INSTITUTO DO PVC, 2014).

Os filmes de PVC são amplamente aplicados na embalagem de frutas e hortaliças *in natura* e minimamente processadas, uma vez que impedem a desidratação do produto, sendo de fácil manipulação e baixo custo (YAMASHITA *et al.*, 2006). O filme de PVC permite que se forme uma atmosfera modificada no interior da embalagem com alto teor de dióxido de carbono e baixas concentrações de oxigênio, diminuindo a taxa de respiração do produto e aumentando a sua vida de prateleira sem causar injúrias fisiológicas por anaerobiose (KLUGE *et al.*, 1999; YAMASHITA *et al.*, 2001; PFAFFENBACH *et al.*, 2003).

Yamashita e colaboradores (2006) estudaram morangos embalados com filmes de PVC. Constataram um aumento da vida de prateleira de morangos, preservação da coloração característica do produto, teor de vitamina C, redução das taxas de respiração e de perda de massa, caracterizando a embalagem como sendo adequada para este tipo de produto.

Oliveira *et al.* (2014) estudaram a conservação pós colheita do camu-camu (*Myrciaria dubia*) e perceberam que os frutos revestidos com filmes de PVC e mantidos a  $5 \pm 1$  °C conservaram a aparência e a qualidade para comercialização até o 21º dia de armazenamento, sendo recomendado esse tipo de embalagem.

A resina de PVC é a mais utilizada em dispositivos médicos. Aproximadamente 25% de todos os produtos médicos a base de polímeros são feitos de PVC, de acordo com as estimativas de mercado. As principais razões são o baixo custo da resina, a facilidade de processamento, e a capacidade de adaptar suas propriedades para uma vasta gama de aplicações. Entre as inúmeras aplicações médicas de PVC, podem-se destacar as bolsas de sangue e tubos, luvas, equipamentos de diálise, boquilhas e máscaras, equipamentos de fornecimento de oxigênio, material de laboratório, injeção, peças moldadas e embalagem de dispositivo (SASTRI, 2014).

As resinas de PVC quando destinadas a aplicações nas áreas alimentícias e médico-hospitalares devem ser esterilizadas e dependendo do tipo de método de esterilização pode-se danificar a estrutura química desse polímero.

### 2.3 MÉTODOS DE ESTERILIZAÇÃO E SEUS EFEITOS SOBRE A DEGRADAÇÃO DO PVC

Quando as aplicações do PVC são nas áreas alimentícias e médico-hospitalares, há necessidade de avaliarem-se os efeitos dos processos de esterilização sobre os produtos a base do PVC.

A esterilização descreve um processo que destrói ou elimina todas as formas de vida microbiana, incluindo as formas mais resistentes como os esporos, as microbactérias, os vírus sem envoltórios (lipídicos) e os fungos. É realizada por métodos físicos ou químicos (Tabela 2) (RUTALA; WEBER, 2007; MURRAY; ROSENTHAL; PFALLER, 2009). Métodos físicos incluem tratamentos térmicos com calor seco ou úmido (autoclave). Métodos físicos não-térmicos incluem a filtração, a irradiação com luz ultravioleta ( $\lambda=254$  nm) e irradiação ionizante (raios gama; feixe de elétrons). Os métodos químicos incluem a utilização de gases, tais como óxido de etileno, ozônio, vapor de peróxido de hidrogênio, formaldeído, cloro, etc., e líquidos, tais como fenóis, iodo, soluções de formaldeído, álcoois, peróxido de hidrogênio, etc (HARDUE; BAGGOT, 1998).

**Tabela 2:** Principais métodos de esterilização.

Método	Concentração ou Nível
Esterilizantes Físicos	
Vapor sob pressão	121°C ou 132°C por diferentes intervalos de tempo
Filtração	Filtros com poros de 0,22-0,45 µm;
Radiação Ultravioleta	Exposição variável a comprimento de onda de 254 nm
Radiação ionizante	Exposição variável a radiações micro-onda ou gama
Vapores de Gases Esterilizantes	
Óxido de etileno	450-1.200 mg/L a 29°C até 65° por 2-5 horas
Vapor de formaldeído	2%-5% a 60°C até 80°C
Vapor de peróxido de hidrogênio	30% a 55°C até 60°C
Gás Plasma	Gás de peróxido de hidrogênio altamente ionizado
Esterilizantes Químicos	
Ácido paracético	0,2%
Glutaraldeído	2%

Fonte: Murray, Rosenthal e Pfaller (2009).

Os polímeros destinados às aplicações médico-hospitalares ou alimentícias são esterilizados a altas temperaturas (geralmente, maiores que 100 °C) ou irradiação de alta energia (raios gama ou feixe de elétrons), e após esterilização podem sofrer degradação, assim tornar-se importante relatar os principais estudos sobre o efeito da degradação ocasionada por meio dos processos de esterilização térmica ou exposição aos raios gama do PVC e da quitosana.

Segundo De Paoli (2008), a degradação de um polímero consiste em qualquer reação química que modifique a propriedade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. As qualidades de interesse alteradas podem ser a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza e etc. A degradação pode ser um processo de despolimerização, oxidação, reticulação ou de cisão de ligações químicas, que pode ser ocasionada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso. A temperatura de degradação térmica e a dose de radiação dependerão da energia das ligações químicas que constituem os polímeros.

### **2.3.1 Esterilização Térmica por Calor Úmido e Seus Efeitos nas Propriedades do PVC**

O calor úmido destrói os micro-organismos, principalmente, pela coagulação das proteínas, que é causada pela ruptura das ligações de hidrogênio que mantém as proteínas em sua estrutura tridimensional. Em presença de água, a coagulação das proteínas (desnaturação) ocorre mais rapidamente. Para que esse método de esterilização seja confiável são necessárias temperaturas acima da temperatura de ebulição da água, que são obtidas comumente por vapor sob pressão em autoclave. Esse tipo de esterilização é usado sempre que o material a ser esterilizado não venha a ser danificado pelo calor ou umidade (TORTORA; FUNKE; CASE, 2006).

As autoclaves são instrumentos que produzem vapor superaquecido sob alta pressão e são utilizados tanto para a descontaminação quanto para a esterilização. No entanto, devem ser usados adequadamente para alcançar a eficácia. A eficácia do tratamento a vapor em autoclave depende de vários fatores tais como a carga colocada, a temperatura à qual o material é submetido e o tempo de contato (NAZHAT; YOUNG; PRATLEN, 2009).

As condições estabelecidas para a esterilização em autoclave são: 121°C a 0,20 MPa durante 20 minutos ou 134°C a 0,30 MPa durante 5 minutos (KOBAYASHI; OHKUBO; OIE, 2011). No entanto, como autoclaves convencionais levam um tempo considerável para aquecer / pressurizar e esfriar / despressurizar, o tempo total de execução destes equipamentos é de 50-60 minutos, entre o período de iniciar o ciclo até a remoção dos itens esterilizados (KAMEDA *et al.*, 2014).

Deve ser dada especial atenção à embalagem, incluindo o seu tamanho e sua distribuição na autoclave. Os materiais a serem esterilizados devem entrar em contato com vapor de água e calor e, portanto, a prevenção de aprisionamento de ar é fundamental para se esterilizar o material. Os recipientes devem ter boa permeabilidade ao vapor e devem ser acondicionados na autoclave de uma forma que promova a circulação de vapor livre. O empilhamento de recipientes e a sobrecarga em uma autoclave também podem resultar em um mal desempenho. O indicador químico (fita de autoclave) deve ser usado com cada material colocado na autoclave. O uso de fita de autoclave sozinha, contudo, não é um sensor adequado de eficiência. O monitoramento da esterilidade em autoclave deve ser realizado regularmente usando indicador biológico adequado, como tiras de esporos de *Bacillus stearothermophilus* (NAZHAT; YOUNG; PRATLEN, 2009).

As autoclaves que destroem patógenos com vapor sob pressão são amplamente utilizados para a esterilização em ambientes médicos, especialmente quando há grande presença de sangue/fluidos corporais e um alto risco de infecção (KOBAYASHI; OHKUBO; OIE, 2011).

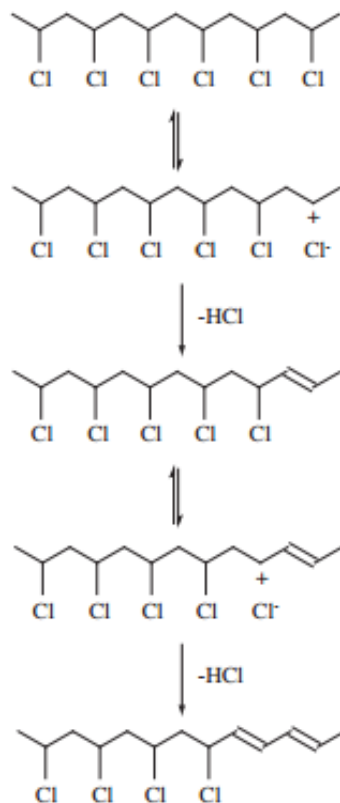
Este é o método mais comum de esterilização utilizado na indústria farmacêutica, uma vez que tem um efeito muito previsível e reprodutível, sobre a destruição das bactérias, e os parâmetros de tempo de esterilização e uma temperatura que pode ser facilmente controlada e monitorada, uma vez que o ciclo tenha sido validado (AGALLOCO; CARLETON, 2008).

Para as embalagens de PVC a temperatura usada durante esse processo de esterilização é superior à temperatura de transição vítrea do mesmo (80 °C). O processo de esterilização em autoclave não é adequado para o PVC rígido não-plastificado, pois parte do material irá deformar-se e distorcer-se quando exposto a faixa de temperatura utilizada nesse processo de esterilização. O intervalo de temperatura não representa qualquer problema para o PVC plastificado e flexível, podendo ser esterilizado usando vapor em autoclave (McKEEN, 2013).

Devido à presença de átomos de cloro lábeis, que ocupam menos de 0,5% do total de átomos de cloro, o PVC inicia seu processo de degradação em temperaturas inferiores a 100 °C, sendo degradado na faixa de temperatura de processamento, entre 140 e 220 °C (RODOLFO Jr.; MEI, 2007).

A exposição do PVC ao calor, dependendo do tempo e da temperatura, provoca o início do processo de desidrocloração (Figura 2) que cria sequências de polienos conjugados. Essas estruturas conferem coloração indesejada ao polímero sempre que o número de duplas ligações conjugadas é suficientemente grande. Essas sequências também são facilmente oxidadas, sofrem fotodegradação sob efeito da radiação UV ( $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ), envolvem-se na formação de ligações cruzadas e servem como fonte de uma série de compostos aromáticos quando a resina é aquecida a temperaturas elevadas (250 °C), tais como em situações de combustão. Desta forma, a chave do processo de estabilização do PVC é a prevenção da ocorrência da desidrocloração térmica e sequências poliênicas formadas neste processo (JENNINGS; STARNES, 2005; De PAOLI, 2008).

**Figura 2:** Mecanismo simplificado do processo de desidrocloração do PVC.



Fonte: Rofolfo Jr. e Mei (2007).

Segundo Stevens (1999), o mecanismo de degradação térmica (Figura 3) ocorre em três etapas:

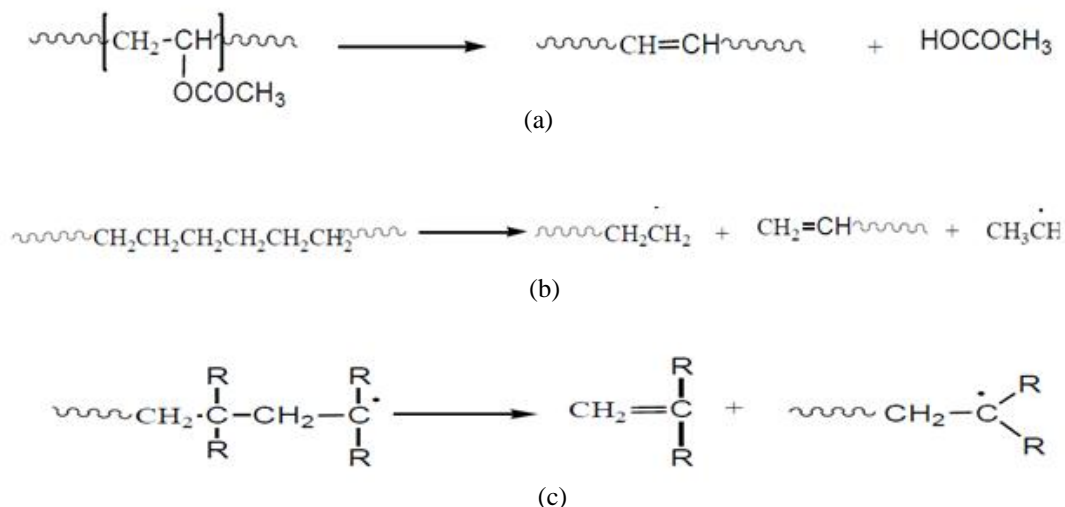
Etapa 1: Cisão fora da cadeia principal: acontece com a perda de grupos que estão ligados à cadeia principal (Figura 3a);

Etapa 2: Cisão fora da cadeia principal do polímero. Envolve a quebra da ligação da cadeia do polímero (Figura 3b);

Etapa 3: Depropagação ou depolimerização, acontecendo no final da cadeia do polímero ou em sítios aleatórios ao longo da estrutura (Figura 3c).



**Figura 3:** Mecanismo de degradação térmica ((a) cisão fora da cadeia principal; (b) cisão aleatória na cadeia principal; (c) depolimerização do polímero.).



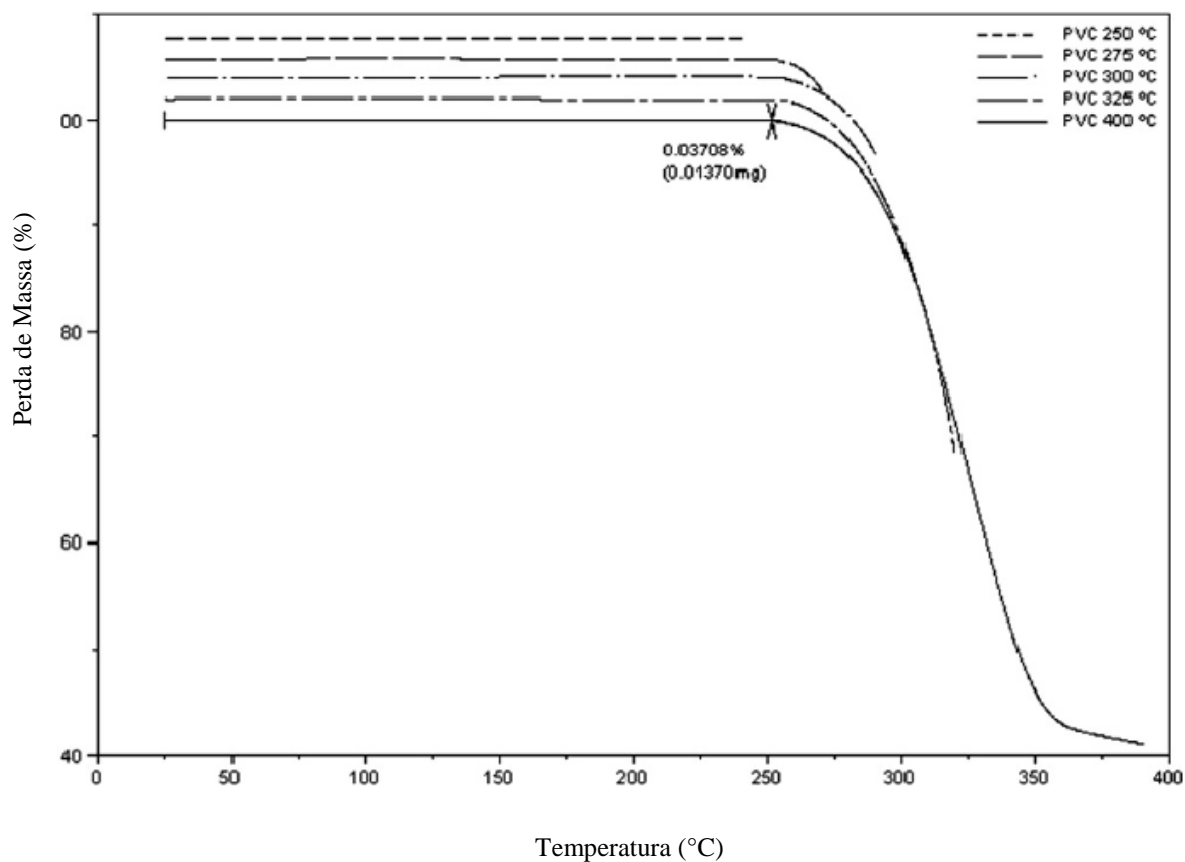
Fonte: Stevens (1999).

De acordo com a análise termogravimétrica, presume-se que a degradação do PVC ocorre na faixa de temperatura 200 e 400 °C. A 250 °C, a decomposição de PVC já tem sido iniciada, atingindo a conversão máxima a cerca de 300 °C. A 350 °C, a quantidade de cloro presente em resíduos de PVC é inferior a 0,1%, o que significa que nessa temperatura, 99,5% de todo o cloro já foi liberado (ZEVENHOVEN *et al.*, 2002). No final do processo de remoção de cloro, uma quantidade residual de cloro permanece sobre os resíduos (TANAKA *et al.*, 2007).

As ligações C-Cl na estrutura de PVC têm uma energia relativamente mais baixa do que as ligações C-C e C-H, o que justifica que as ligações de cloro são as primeiras a serem quebradas, iniciando, assim, a degradação térmica de PVC. O processo de desidrocloração do PVC é uma reação em cadeia de radicais livres, portanto, requerendo baixa energia de ativação para começar, ocorrendo assim em baixas temperaturas (MA *et al.*, 2002; QING-LEI *et al.*, 2007).

Castro e coautores (2012) estudaram a degradação térmica do PVC aquecendo-o a uma faixa de temperatura de 250 a 400 °C, e utilizaram as técnicas de DTA/TGA para análise (Figura 4). Concluíram que a liberação do cloro inicia-se a temperatura de  $252 \pm 2$  °C, e o início exato da perda de massa durante o processo esta detalhada na Tabela 3.

**Figura 4:** Curvas que mostram o início e percentual de perda de peso obtida para as amostras de PVC aquecida até 250, 275, 300, 325 e 400 °C.



Fonte: Castro *et al.* (2012).

**Tabela 3:** Temperatura de máximo aquecimento e temperatura inicial do processo de liberação do cloro (reação desidrocloração), determinada por análise de DTA / TGA.

DTA/TGA Temp. Max. (°C)	Temperatura inicial (°C) para a liberação do cloro
250	250,0
275	251,7
300	254,1
325	253,8
400	254,3

Fonte: Castro *et al.* (2012).

A degradação pode ser evitada com estabilizadores térmicos que devem executar, pelo menos, duas funções básicas: a absorção de cloreto de hidrogênio (HCl) liberado pela degradação do PVC, e a substituição de átomos de cloro lábeis em cadeias de PVC, tais como

átomos de cloro alílicos e terciários (TAWFIK; ASAAD; SABAA, 2006; LIANG; LIU; QU; HOU, 2007; STARNES Jr; 2012).

### ***2.3.2 Esterilização por Irradiação Ionizante e Seus Efeitos no PVC***

A inativação de micro-organismos para tornar um material esterilizado pode ser feita usando radiação ionizante (raios gama; feixe de elétrons), uma vez que afetam os ácidos nucleicos dos micro-organismos de forma irreversível. A formação de radicais livres e peróxidos, compostos químicos altamente reativos, também podem contribuir para a letalidade do processo de esterilização. A esterilização por radiação gama é usada quando os materiais a serem esterilizados são sensíveis ao calor ou quando a esterilização por óxido de etileno não é recomendada. A medição precisa da dose de radiação é o fator de controle na esterilização por radiação, juntamente com o tempo de irradiação. O monitoramento e o controle do processo são simples, mas têm que ser tomadas precauções para a segurança dos operadores (AGOLLOCO; CHARLETON, 2008).

A radiação ionizante pode modificar as características físicas, químicas e propriedades biológicas dos materiais irradiados. Atualmente, as principais aplicações industriais de radiação são a esterilização de produtos usados na área da saúde, incluindo produtos farmacêuticos, irradiação de alimentos e produtos agrícolas (para vários objetivos, tais como desinfecção, extensão da vida útil, inibição de broto, controle de pragas e esterilização), e materiais de modificação (como polimerização, reticulação de polímero, e colorização de pedras preciosas) (DROBNY, 2013).

As radiações ionizantes também têm sido utilizadas na esterilização de substâncias e formulações de drogas. A compatibilidade dos artigos a serem esterilizados por radiação é um fator que requer atenção, uma vez que os materiais e as substâncias são afetados pelas radiações, durante ou após exposição. Para os dispositivos médicos de plásticos, passando de esterilização por EtO (óxido de etileno) para esterilização por radiação requer a determinação do efeito das radiações de curto e de longo prazo, e às vezes requer a modificação da fabricação de materiais plásticos e de borracha para os tornar compatíveis a esterilização por radiação (AGOLLOCO; CHARLETON, 2008).

A radiação gama e a radiação por feixe de elétrons estão entre os processos mais populares e bem estabelecidos para esterilizar dispositivos médicos confeccionados a partir de

polímeros. Essas técnicas são bem conhecidas, no entanto, podem conduzir a alterações significativas nos materiais. A radiação de alta energia produz excitação e ionização nas moléculas do polímero. Essas espécies ricas em energia suportam a dissociação, a abstração e a reação de adição em uma sequência levando à estabilidade química (NAZHAT, YOUNG; PRATLEN, 2009). Os raios gama penetram profundamente, porém, esta tecnologia requer longo tempo de irradiação para esterilizar grandes massas; os feixes de elétrons de alta energia possuem uma capacidade de penetração muito inferior a dos raios gama (menos de 1 nm), mas, usualmente, requerem apenas alguns segundos de exposição. Os raios gama são emitidos pelo cobalto radioativo, e os feixes de elétrons são produzidos acelerando elétrons até energias elevadas em máquinas especiais. O efeito principal da radiação ionizante é a ionização da água, que forma radical hidroxila altamente reativo. Estes radicais reagem com os componentes orgânicos celulares, especialmente o DNA (TORTORA; FUNKE; CASE, 2006).

A radiação gama tem sido de fato, a esterilização mais utilizada e tornou-se o padrão da indústria para a esterilização de alta energia devido à conveniência, baixo custo, e os resultados de esterilização. Devido à excelente capacidade de penetração dos raios gama (que não têm massa e são, portanto, capazes de penetrar mais profundamente no material), uma vasta gama de materiais de embalagem pode ser esterilizada incluindo aqueles compostos por várias resinas. Artigos pré-embalados puderam também ser esterilizados, uma vez que muitos materiais, tais como papel celofane, polietileno e nylon puderam ser penetrados. Os raios gama foram considerados como tendo cinco vezes mais a capacidade de penetração do que a radiação por feixe de elétrons. A esterilização por radiação gama emprega  $^{60}\text{Co}$ , geralmente, como fonte de radioisótopo, com uma dose de 25 kGy, em geral, apesar de níveis mais altos serem por vezes usados, e as temperaturas máximas são, geralmente, na faixa de 30 - 40°C (MASSEY, 2005).

O efeito da radiação sobre os materiais foram determinados, principalmente, pela sua composição química, sua conformação e sua morfologia. A variação desses fatores pode levar a diferentes níveis de reticulação e cisão de cadeia. Em geral, a reticulação pode aumentar a resistência à tração e dureza para a maioria dos materiais poliméricos, e a cisão da cadeia pode causar a degradação afetando aos materiais perda de resistência e fragilidade (CHAMBERLAIN; LAMBERT; TANG, 1999).

Em níveis de esterilização por radiação (tipicamente até 50 kGy, dependendo da dose necessária para matar a biocarga dos dispositivos) o efeito sobre as propriedades da maioria

dos biomateriais foram pequenos. Os efeitos causados nos materiais devido à taxa de dose incluem a coloração e a fragilização que foram os mais encontrados após a esterilização por radiação gama. Devido às reações dos radicais em curso com oxigênio em certos polímeros, a degradação dos materiais pode persistir ao longo do tempo após a esterilização. Isto foi observado em implantes ortopédicos de polietileno de alto peso molecular esterilizado com radiação gama (BAIER; MEYER; NATRELLA, 1990).

A utilização de tecnologias de irradiação é basicamente referente à esterilização de produtos médicos e produtos alimentares, bem como para a reticulação de polímeros utilizados na produção de cabos elétricos (MACHI, 1996; ZYGOURA; PALEOLOGOS; KONTOMINAS, 2011).

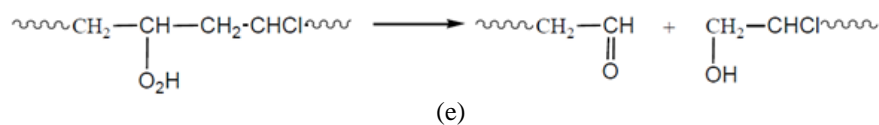
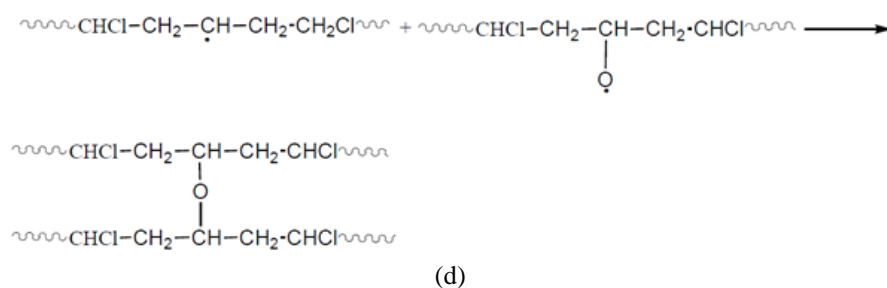
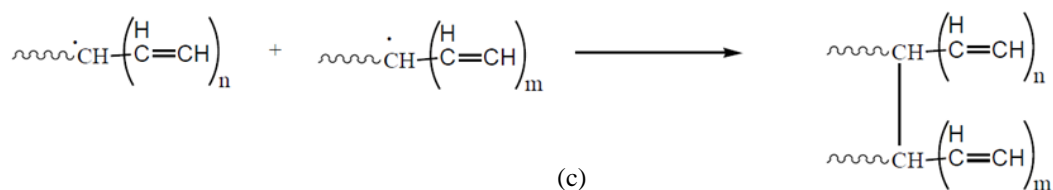
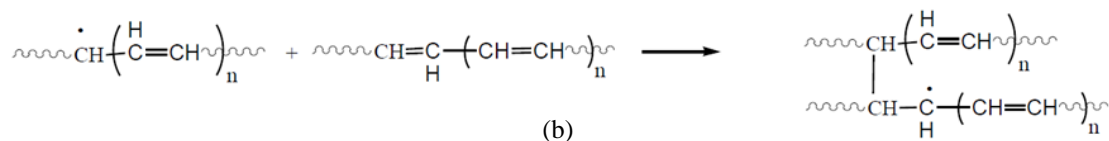
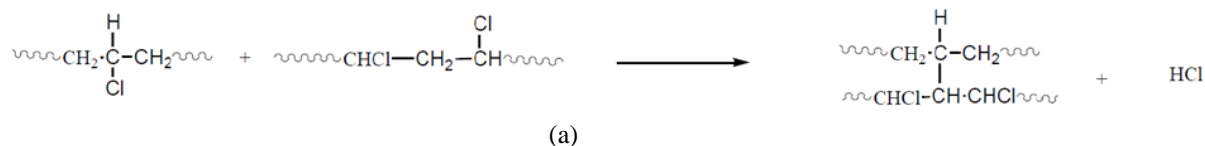
A energia proporcionada pelos raios gama ( $10^{13}$  a  $10^3$  kJ mol<sup>-1</sup>) é muito maior do que a energia necessária para dissociar qualquer ligação orgânica (130 a 900 kJ mol<sup>-1</sup>); a absorção desses raios depende apenas do número de átomos em volume de material, ou seja, densidade do material, uma vez que a energia da radiação ultrapassa a ordem de grandeza da energia de ligação e energia de ionização. Além disso, a capacidade de penetrar em toda a espessura de um material é uma característica distinta da radiação gama. Ela pode causar diretamente a formação de radicais duplos (WYPYCH, 2008).

A exposição do PVC à radiação gama pode provocar alguns problemas tais como a cisão, a reticulação e o amarelamento do polímero comprometendo as principais propriedades do polímero e prejudicando diretamente suas aplicações (VINHAS, 2004).

Esterilização em taxas excessivas de dosagem ou com tempos de esterilização longos podem provocar a descoloração ou odor. O PVC degrada-se por cisão da cadeia, quando exposto à radiação de alta energia, ou os radicais podem reagir com o oxigênio para formar produtos oxidados que conduzem à descoloração (McKEEN, 2013).

Para Zahran e outros autores (1986) a radiação gama pode ocasionar a cisão ou reticulação da cadeia de acordo com os seguintes mecanismos: desidrocloração intermolecular; transferência de um elétron desemparelhado do radical polienil para uma dupla ligação; Combinação de dois radicais poliênicos; formação de radical peróxido com o oxigênio participando da reticulação; decomposição de hidroperóxido para formar aldeído e álcool provocando a cisão da cadeia principal (Figura 5).

**Figura 5:** desidrocloreção intermolecular (a); transferência de um elétron desemparelhado do radical polienil para uma dupla ligação (b); Combinação de dois radicais poliênicos (c); formação de radical peróxido com o oxigênio participando da reticulação (d); decomposição de hidroperóxido para formar aldeído e álcool provocando a cisão da cadeia principal (e).



Fonte: Zahran *et al.* (1986).

De acordo com Zahran *et al.* (1986) os mecanismo de cisão da cadeia do PVC irradiado a 300 kGy são: formação do radical peroxil; formação dos grupos hidroperóxidos pela retirada do hidrogênio de moléculas vizinhas do PVC; quebra da ligação do hidroperóxido, provocando por meio de outras reações a cisão na cadeia principal do PVC (Figura 6).



Após a definição das características da resina de PVC adequadas ao processo de transformação e atuação do produto final, são incorporados os aditivos nas proporções suficientes para originar características específicas, tais como rigidez ou flexibilidade, transparência ou opacidade, ou, até, apresentar resistência à exposição ao intemperismo. A versatilidade do PVC deve-se essencialmente à necessidade e à habilidade de incorporação de aditivos antes de sua transformação em produtos finais; mediante a escolha dentro de uma ampla gama de substâncias químicas, obtêm-se compostos de PVC com as propriedades necessárias a cada aplicação (RODOLFO Jr.; NUNES; ORMANJI, 2006).

#### **2.4.1 Estabilizantes**

Os estabilizantes proporcionam funções características no PVC e podem atuar na substituição de sítios ativos com cloro instáveis por grupos mais estáveis, na interrupção das sequências poliênicas na cadeia do polímero, na reação com o oxigênio para desenvolver produtos inertes à degradação (VINHAS, 2004).

O PVC e seus copolímeros são susceptíveis às reações adversas com perda de propriedades durante seu processamento e uso final, quando expostos ao calor, agentes oxidantes ou ainda ao intemperismo (radiação ultravioleta e infravermelha). Tais reações adversas são frequentemente designadas reações de degradação. Analisando o fato de que o processamento do PVC demanda temperaturas na ordem de 150 a 220 °C e se dá em presença de oxigênio, o mesmo se torna instável, precisando do uso de vários tipos de aditivos, tais como estabilizantes térmicos, antioxidantes e estabilizantes radiolíticos (RODOLFO Jr.; NUNES; ORMANJI, 2006).

Segundo Gachter e Muller (1984), Rodolfo Jr e Mei (2007), Folarim e Sadiku (2011) e Instituto do PVC (2015) os estabilizantes mais utilizados na indústria são:

- Sais de metais pesados, tais como: bário, cádmio, zinco, chumbo, cálcio e estanho de ácidos orgânicos, inorgânicos e fenóis. Os estabilizantes à base de bário e cádmio (ésteres de ácidos graxos) são bons a altas temperaturas de processamento e em prolongado período de exposição ao calor. São, todavia, considerados tóxicos e não permitidos para compostos destinados a entrar em contato com alimentos e em brinquedos. Os à base de cálcio e zinco são de baixa eficácia, sendo mais efetivos apenas durante a etapa inicial de fusão,



minimizando o aparecimento de cor, e são considerados atóxicos. Os sais de estanho são os mais eficazes para se obter produtos transparentes; seu uso é limitado devido ao preço elevado. Hidrotalcitas, zeólitas e diversos sais de chumbo divalente tais como o carbonato básico de chumbo –  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , o sulfato tribásico de chumbo –  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , o sulfato tetrabásico de chumbo –  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , o fosfito dibásico de chumbo –  $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , estearato de chumbo –  $\text{Pb}(\text{COOC}_{17}\text{H}_{35})_2$  e estearato dibásico de chumbo –  $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{COOC}_{17}\text{H}_{35})_2$ . Os compostos a base de estanho são: lauratos, maleatos, Mercaptídeos e mercaptocarboxilatos;

- Complexos orgânicos: são usados como auxiliares que visam melhorar a eficiência do sistema. Normalmente não são utilizados como um estabilizante único, mas em conjunto a outros estabilizantes, como os sais metálicos. Entre estas substâncias, as mais utilizadas são: o óleo de soja epoxidado, estearato de octila epoxidado, a fenilindol, difenildecilfosfito, antioxidantes do tipo fosfito, ésteres de ácido aminocrotônico, derivados de uréia, e ésteres-tióis.
- Compostos organometálicos: são substâncias que absorvem preferencialmente radiações U. V., protegendo as moléculas do PVC. Entre os produtos mais utilizados estão os benzotriazóis, hidroxibenzofenonas, ésteres acrílicos, sais de níquel;
- Complexos inorgânicos: hidrocalcite, sais inorgânicos ( $\text{CaCO}_3$ - carbonato de cálcio,  $\text{CeCO}_3$  - carbonato de cério).

## 2.5 ESTABILIZAÇÃO TÉRMICA DO PVC

Os estabilizantes térmicos agem no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados, evitando a propagação da reação e a consequente autocatálise do processo de degradação. Diante disso, o estabilizante térmico não age no sentido de evitar a degradação do PVC, mas controla a formação de HCl, impedindo que o processo de degradação atinja um estágio que danifique o desempenho do produto final (RODOLFO Jr.; NUNES; ORMANJI, 2006).

Para Rodolfo Jr e Mei (2007) as condições fundamentais para que uma substância química possua propriedades de estabilização térmica do PVC são:

- Rápida e total dispersão no composto de PVC;

- Total compatibilidade com os demais constituintes da formulação do composto de PVC, tanto durante seu processamento quanto no decorrer da vida útil do componente;
- Capacidade de rápida captura e coordenação dos radicais cloreto instáveis, estabilizando-os por meio de ligantes de difícil cisão por calor e cisalhamento;
- Alta mobilidade em meio à massa polimérica;
- Inércia química diante do cisalhamento imposto nos processos de mistura e de processamento;
- Não diminuição de seu poder de atuação por outros compostos ou pelo contato com compostos inevitáveis em muitas aplicações, tais como a água;
- Ter efeito igualmente eficiente independentemente do tipo e origem da resina de PVC;
- Custo, odor e toxicidade compatíveis com as aplicações a que se destina.

Os estabilizantes térmicos podem ser divididos em dois grupos: estabilizantes metálicos e estabilizantes orgânicos, que podem atuar isoladamente ou combinados (RODOLFO Jr.; MEI, 2007).

Liu, Liu e Hou (2007) realizaram estudo sobre a esterilização do PVC e confirmaram que o glutarato de zinco e o sebacato de zinco são bons estabilizantes para PVC, sendo mais eficazes na presença de pentaeritritol e glutarato de zinco. O glutarato de cálcio apresentou melhor desempenho na esterilização térmica do que o estereato de cálcio.

Zhang e Li (2008) afirmaram que a estabilidade térmica da resina de PVC foi melhorada com a adição de hidrocalcita. A temperatura de decomposição térmica da resina de PVC aumentou com o aumento do teor de hidrocalcita no polímero. O conteúdo das ligações duplas conjugadas com diferente comprimento de cadeia foi menor do que a do PVC sem esse aditivo. A hidrocalcita apresentou propriedade alcalina, e pode absorver o HCl gasoso que resultou da degradação do PVC, o que inibiu o processo de degradação do PVC e, por conseguinte, melhorou a estabilidade térmica da resina de PVC.

## 2.6 ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DO PVC

A estabilidade radiolítica é examinada em polímeros irradiados no estado sólido, onde a mobilidade das moléculas é muito baixa e o número de mecanismos possíveis de proteção radiolítica é reduzido. Verificações de proteção radiolítica em tais sistemas podem fornecer, deste modo, informações sobre a natureza das reações químicas que acontecem no estado sólido (CHARLESBY, 1960).

A proteção radiolítica é obtida por meio da introdução de aditivos ao sistema polimérico. Os aditivos que diminuem os danos da radiação no polímero são comumente chamados de protetores radiolíticos ou radioprotetores. As quantidades adicionadas são consideravelmente baixas. Apesar da energia absorvida diretamente por esses aditivos ser mínima, sua presença modifica, consideravelmente, o comportamento do polímero irradiado (CHARLESBY, 1960).

Segundo Araújo (1993) os aditivos considerados fundamentais na estabilização radiolítica de polímeros podem ser classificados em:

- Desativadores de estados excitados: são moléculas altamente excitadas, desenvolvidas na recombinação de elétron-cátion ou na interação de elétrons rápidos com o polímero, que podem transferir essa energia para o aditivo. O aditivo pode dissipar a energia sem sofrer alteração química permanente, ou se modificar em um composto estável. Neste último caso, a proteção radiolítica cessará quando todos os aditivos são modificados.
- Capturadores de radicais: capturadores de radicais de hidrogênio ou macroalquil, adicionados aos polímeros alifáticos, diminuem a degradação radiolítica impedindo reações de reticulação ou cisão da cadeia principal.

Vinhas e co-autores (2004) estudaram a degradação e estabilização radiolítica em filmes de PVC plastificado com DEHP (di-2-etilhexil ftalato) e estabilizados com Tinuvin P obtiveram um resultado positivo, pois constataram uma diminuição do número de cisão por cadeia, especialmente para as doses de 25 e 60 kGy. Os resultados mostraram uma excelente proteção contra a degradação por cisão da cadeia atribuída ao estabilizador, com uma proteção máxima de 90% a uma concentração de 0,5% de Tinuvin P, assim como a melhoria das propriedades mecânicas quando o polímero é submetido a diferentes doses de radiação. Concluíram que os filmes de PVC aditivados com dioctilftalato (DEHP) foram os mais degradados por cisão de cadeia. Esses sistemas também apresentaram os valores mais baixos de resistência a tração e percentagem de alongamento, a partir da dose de esterilização de 25 kGy. Os filmes de PVC/DEHP protegidos com Tinuvin P revelaram a eficácia do aditivo na estabilização desses filmes contra a irradiação para as doses de 10, 25 e 60 kGy. Os filmes estabilizados com 1% de Tinuvin P apresentaram menor degradação por cisão de cadeia.

Vinhas e colaboradores (2005) estudando as propriedades de PVC modificado com grupos alquila e benzila confirmaram que a modificação química do PVC provocou mudanças nos seus parâmetros viscosimétricos, e consequentemente nas massas moleculares

viscosimétricas. Mostraram que todos os polímeros modificados, ainda que com percentual pequeno apresentaram temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) menor que a do PVC. Perceberam ainda que quando os polímeros foram expostos à radiação gama ocorreu uma diminuição das suas massas moleculares viscosimétricas médias. Confirmaram que a radiação gama provocou reações químicas na cadeia que levaram a sua cisão. Os polímeros modificados pela introdução de grupo propila, hexila, hexadecila e benzila apresentaram maior estabilidade com relação ao PVC não modificado. Concluíram que as alterações no PVC pela substituição por grupos alifáticos e aromáticos aumentaram a estabilidade do polímero frente ao processo de radiação gama. O PVC modificado com o grupo benzila destacou-se pela maior estabilidade na dose de esterilização 25 kGy.

Silva, Aquino e Araújo (2008) estudaram a estabilização radiolítica de blendas de PVC com poliestireno em proporções de 95/5 e 90/10 em forma de filmes, os quais foram irradiados com 15, 25, 50 e 100 kGy. Os resultados sugeriram que o poliestireno (PS) diminuiu a reticulação do PVC nas doses mais baixas (0-15 kGy), mostrando que o PS dificulta a desidrocloração do PVC, estabilizando os radicais que provocam esse efeito. Os resultados obtidos com as doses de 25-100 kGy representaram cerca de 79 e 73% de redução no rendimento de cisões por cadeia principal do PVC contendo 10 e 5% de PS, respectivamente. Mostraram ainda uma diminuição de 65% (95/5) e 47% (90/10) em cisões por molécula de PVC. Confirmaram que a adição de PS ao PVC diminuiu a densidade de reticulação da mistura causando alterações no alongamento de ruptura e no módulo de Young.

Albuquerque *et al.* (2011) estudaram a adição de nanopartículas de sulfeto de antimônio III (Estibina) ( $Sb_2S_3$ ) com proporções de 0,1, 0,3 e 0,5% em peso na matriz do PVC que foram irradiados com dose de 25 kGy e os resultados de índice de degradação mostraram que a adição de nano partículas de  $Sb_2S_3$  em 0,3% na matriz diminuiu o número das principais cisões por cadeia obtendo um índice de proteção de 66,5% na matriz do PVC.

Silva e colaboradores (2013) analisaram amostras de PVC comercial contendo uma mistura de sal de cloreto de cobre II e iodeto de potássio ( $CuCl_2/KI$ ) formando o sistema PVC-sal que foram expostos a radiação gama. O PVC puro e o sistema PVC-sal mostraram uma diminuição na viscosidade, revelados através dos valores de massa molar, refletindo como principal efeito as cisões aleatórias na cadeia. No entanto, o sistema PVC-sal na concentração de 0,5% em peso não apresentou um índice de degradação significativo. Este resultado sugere que o sal apresenta um bom comportamento na estabilização radiolítica de PVC e também influenciou o comportamento térmico do polímero aumentando a temperatura

máxima de degradação térmica em 42°C. Além disso, houve um aumento significativo da rigidez do polímero.

Por outro lado, Lima, Aquino e Araújo (2013) avaliaram o efeito da adição do óleo extraído da borra de café sobre a estabilidade frente aos raios gama para dose de 25 kGy. Notaram que houve uma diminuição na cisão por cadeia nos filmes aditivados com o óleo de café com 0,5% em peso. Para os filmes de PVC e PVC aditivado com óleo o índice de degradação foi 0,126 e 0,041, respectivamente. Esses dados mostraram uma redução de 67% na formação de cisão de cadeia por molécula original de PVC. Porém, foi observado que com o aumento da concentração do óleo na matriz de PVC ocorreu uma diminuição da ação de estabilização do óleo nos sistemas até a perda total da ação de estabilização numa concentração de 1,5% em peso. Analisando os sistemas não irradiados verificou-se que o valor do módulo de Young para PVC/óleo diminui 3% quando comparado com o valor do módulo de Young do PVC puro. Este resultado indicou uma diminuição na rigidez do PVC e, consequentemente, explica o aumento de 9% sobre o valor do alongamento na ruptura de PVC / óleo.

Freitas e colaboradores (2013) estudaram o efeito da incorporação de nanopartículas de sulfeto de cobre II (CuS) na matriz do PVC e concluíram que a adição de nanopartículas CuS a 0,5% em peso na matriz do PVC diminuiu o número de cisões de cadeia para a dose de 25 kGy, apresentando uma proteção de 84% na matriz de PVC. As nanopartículas de CuS atuaram como captadoras de radicais livres em sistemas de PVC submetido à radiação gama. As interações entre o PVC e as nanopartículas de CuS demonstraram uma ação plastificante na molécula do PVC.

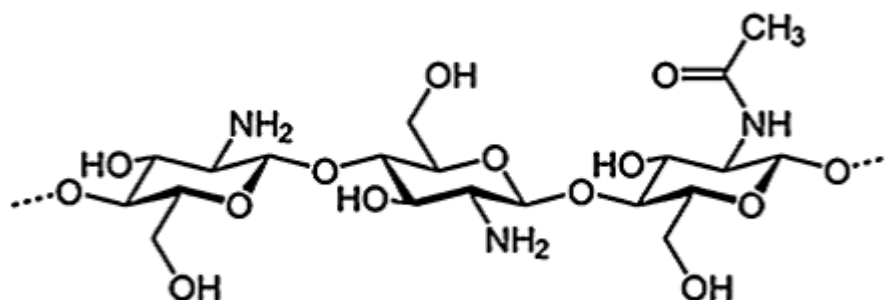
Facio e co-autores (2014) estudaram a ação estabilizante de misturas de estereato de cálcio e zinco (2:1) sobre a matriz de PVC e concluíram que essa mistura estabilizou o PVC quando irradiado com baixa taxa de dose a 75 kGy.

Todos esses trabalhos demonstraram a importância do estudo dos efeitos da radiação gama no PVC.

## 2.7 QUITOSANA

A quitosana (Figura 7) é um polissacarídeo catiônico obtido da desacetilação da quitina. O biopolímero é constituído por dois monossacarídeos, N-acetil-glucosamina e D glucosamina, que estão ligados por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas (ALISHAHI; AIDER, 2012). Existem vários graus de desacetilação, que dependem da quantidade de glucosamina na molécula. Para ser classificado como quitosana, no entanto, o grau de desacetilação deve ser no mínimo de 70%, mas normalmente varia entre 75% a 95% (YANG; ASHTON; KASAPIS, 2015). As características desta molécula envolve solubilidade em ácidos orgânicos, tais como ácido fórmico, ácido acético e ácido láctico, em pH inferiores a 6,3 ( HONG; McCLEMENTS, 2007 ).

**Figura 7:** Estrutura química da quitosana.



Fonte: Van den Broek *et al.* (2015).

A quitosana pode ser utilizada em uma ampla faixa de aplicações em alimentos, medicamentos e campos farmacêuticos, devido à sua não-toxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade (FAN *et al.*, 2014 ). Ainda pode ser empregada em tratamento de águas residuais, na indústria têxtil, indústria de cosméticos e agricultura. É antibacteriana e antimicrobiana, assim como bioabsorvente eficiente para fins ambientais (RINAUDO, 2008; MUZZARELI, 2009; JAYAKUMAR *et al.*, 2010; PATRULEA *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2014). Alguns exemplos de aplicações da quitosana no setor médico-hospitalar são suturas cirúrgicas, fabricação de membranas para hemodiálise, fabricação de materiais ortopédicos e odontológicos, biomembranas artificiais para encapsulação de enzimas e remédios, cicatrização de feridas, pele artificial, entre outros. Os filmes de quitosana, também,

apresentaram baixa permeação a gases sendo apropriados para embalar alimentos (DAMIAN *et al.*, 2005; MATET *et al.*, 2015; VAN DEN BROEK *et al.*, 2015).

A quitosana apresenta três tipos de grupos funcionais reativos, que são dois grupos hidroxil (um primário e um secundário) e um grupo amino, nas posições C-2, C-3 e C-6 respectivamente, sendo que os grupos amino livres tem importante papel em relação à solubilidade da quitosana. Deste modo, à medida que aumenta o grau de desacetilação, aumenta também a solubilidade da quitosana em meio aquoso, atribuindo carga positiva a quitosana, o que favorece as reações com polímeros aniônicos e em superfícies com carga negativa (TORRES *et al.*, 2009).

É um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental. As carapaças de crustáceos são resíduos abundantes e rejeitados pela indústria pesqueira, que em muitos casos as avaliam como poluentes. Sua utilização reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo nos locais onde é gerado ou estocado (GOOSEN, 1996).

Foi destacada a versatilidade física que pode ser obtida a partir desses polímeros, como a obtenção de fibras, filmes, géis, microesferas e membranas, e caracterizada ainda por sua capacidade de formar filmes resistentes, flexíveis, de difícil rompimento (VARMA *et al.*, 2004; LIU; SONG, 2005; JOHN; THOMAS, 2008). Além disso, é um composto de grande interesse industrial por apresentar caráter bioativo, permeabilidade seletiva, ação polieletrônica, habilidade de quelação e capacidade adsortiva (THARANATHAN, 2003; SYNOWIECKI; AL-KHATEEB, 2003). Ainda vem sendo estudada como opção de baixo custo para recobrimento de feridas nas suas diferentes formas (CAMPOS, 2007). Apresenta possibilidades estruturais para modificações químicas, que por sua vez podem gerar novas propriedades, funções e aplicações (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009).

Os filmes de quitosana apresentam, na condição seca, baixa permeação a gases, inferiores aos medidos para PET Poli(tereftalato de etileno) ou PVC, sendo apropriados para embalar alimentos lipídicos. Outra possibilidade de aplicação em embalagens é através da incorporação de aditivos antioxidantes naturais, ampliando seu campo de utilização (FERREIRA, 2007).

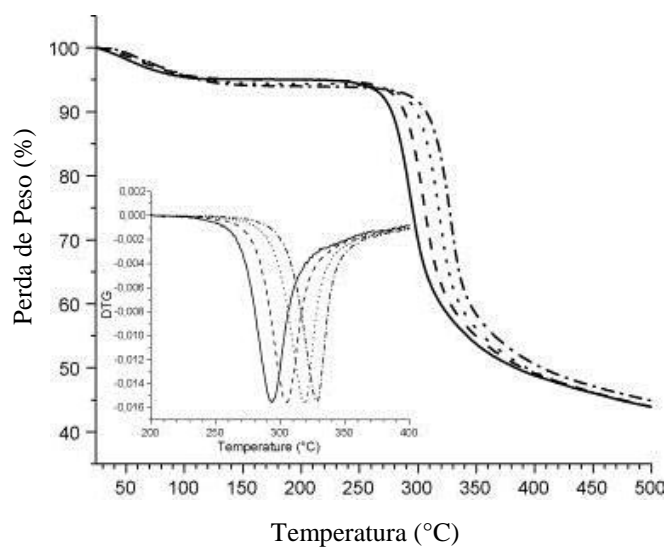
### 2.7.1 Propriedades Biológicas da Quitosana

Dentre as inúmeras características que distinguem a quitosana dos demais polissacarídeos destaca-se a atividade antimicrobiana. Esse polímero inibe o crescimento de micro-organismos, como *E. coli*, *Fusarium*, *Alternaria*, *Helminthosporium*, *S. epidermidis*, *P. aeruginosa*, *S. pyogenes*, *K. pneumoniae*, *S. aureus*, *S. faecalis*, *Shigella dysenteriae*, *Aeromonas hydrophila*, *Salmonella typhimurium*, *Bacillus cereus*, *Coliforms*, *Vibrio*, e *Candida* (OLSEN *et al.*, 1989; KOIDE, 1998; RAVI KUMAR, 2000; SINGLA; CHAWLA, 2001). Apresentam ainda efeito coagulante, efeito analgésico, aceleração da cicatrização, tratamento de osteoartrite, efeitos hipocolesterolêmicos e hipolipidêmico e redução de peso (SUGANO *et al.*, 1978; KOBAYASHI *et al.*, 1979; OLSEN *et al.*, 1989; OKAMOTO *et al.*, 1997; MUZZARELLI, 1997; BHASKARA; RAO; SHARMA, 1997;; KOIDE, 1998; ORMROD; HOLMES; MILLER, 1998; DEAL; MOSKOVITZ, 1999; PITTLER *et al.*, 1999; WUOLIJOKI; HIRVELA; YLITALO, 1999; GOLDEBERG *et al.*, 2001; OKAMOTO *et al.*, 2002; SINGLA; CHAWLA, 2003; GRASCY, 2003; RAO; OKAMOTO *et al.*, 2003).

### 2.7.2 Degradação Térmica da Quitosana

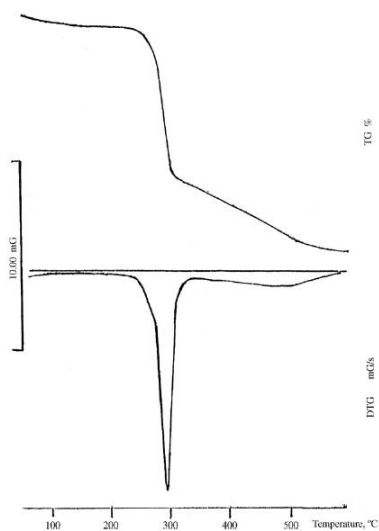
Para estudo da degradação térmica da quitosana, Brito e Campana-Filho (2007) afirmaram que as curvas de TG (Figura 8) mostraram um primeiro estágio na faixa de 25-140 °C, que correspondeu a uma perda de peso de cerca de 6%, atribuída à evaporação da água fracamente ligado ao polímero. O segundo estágio térmico ocorreu no intervalo de 200-400 °C e foi atribuído à desidratação adicional, a desacetilação e a despolimerização da quitosana; o terceiro estágio ocorreu acima de 400 °C e corresponde as reações de decomposição residual. A temperatura correspondente à velocidade da reação máxima de degradação,  $T_{mx}$ , para o primeiro estágio foi determinada a partir das curvas de DTG como sendo 294,3 °C, 305,0 °C, 318,9 °C e 328,6 °C para taxas de aquecimento correspondentes a 2,5 °C/min, 5,0 °C/min, de 10,0 °C/min e 15,0 °C/min respectivamente.



**Figura 8:** Curvas de TGA de quitosana.

Fonte: Brito e Campana-Filho (2007).

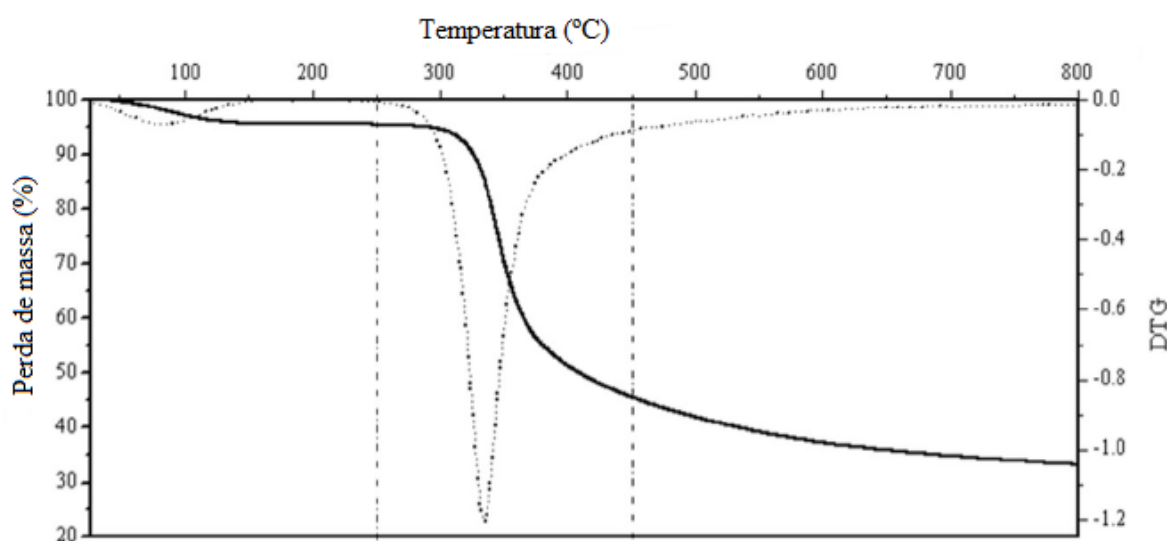
Diab, El-Sonbati e Bader (2011) resumiram a degradação da quitosana em dois estágios. No primeiro estágio ocorreu a perda de peso em aproximadamente 220 °C e continuou até 320 °C com 50% de perda de massa. O segundo estágio atingiu um máximo de 470 °C, com uma percentagem de perda de massa de 40% (Figura 9).

**Figura 9:** Curva de degradação da quitosana.

Fonte: Diab, El-Sonbati e Bader (2011).

Corazarri e co-autores (2015) analisaram a degradação térmica da quitosana comercial (com grau de desacetilação de 78%) por meio de uma técnica de caracterização avançada (o equipamento de TGA e DSC acoplado ao infravermelho e cromatógrafo a gás). Observou-se que na faixa de temperatura entre 30 e 150 °C, a perda de massa de 5% da amostra de quitosana estava associada à dessorção da água adsorvida na superfície do polímero. Na faixa entre 250 e 450 °C foi observado o processo principal de degradação envolvendo a liberação de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>COOH, causando uma perda de massa de 54%. Por último, na faixa de 450-750 °C houve a liberação de CH<sub>4</sub>, provocando 9% de perda de massa. O material tratado a 800 °C perdeu todos os grupos funcionais originalmente presentes (grupos amino e hidroxila) e ainda sua estrutura polissacarídica foi totalmente desnaturada, restando somente estruturas de grafite (Figura 10).

**Figura 10:** Curva de TGA da quitosana numa faixa de temperatura de 30 a 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Corazarri *et al.* (2015).

### 2.7.3 Efeito da Radiação Gama na Quitosana

A radiação gama pode ser considerada um método atraente de esterilização da quitosana, porque a mesma não afeta a sua biocompatibilidade, mesmo com uma dose de 25 kGy. A quitosana quando irradiada a 25 kGy, não apresentou uma reticulação significativa, porém a cisão das ligações glicosídicas causou uma redução do peso molecular do polímero (ROSIK *et al.*, 1992).

A Quitosana comercialmente disponível possui alto peso molecular e baixa solubilidade na maioria dos solventes e este fato limita suas aplicações. A solubilidade da quitosana pode ser melhorada através da diminuição do peso molecular (MAO *et al.*, 2004). As atividades antioxidantes e antibacterianas da quitosana são aplicadas para a conservação de alimentos e a garantia de segurança alimentar. A radiação por raios gama, especialmente para a dose de 20 kGy, gera uma degradação suficiente para aumentar a sua atividade antioxidante, e dando como resultado uma alteração no seu peso molecular (FENG *et al.*, 2008). A radiação gama da quitosana a dose de 25 kGy resultou em um aumento de seis vezes na sua atividade antioxidante em comparação com a quitosana não irradiada (KANATT; CHANDER; SHARMA, 2004).

Como a quitosana é um polímero que consiste de unidades de glucosamina e N-acetilglucosamina ligados por ligações  $\beta$  (1-4) das ligações glicosídicas, quando foi submetido à radiação gama ocorreram cisões de cadeia pela quebra das ligações glicosídicas  $\beta$  (1-4). A sensibilidade da quitosana a radiação gama pareceu ser influenciada pelo seu peso molecular inicial, indicando que quanto menor o peso molecular mais facilmente ocorre à degradação de sua estrutura (TAHTAT *et al.*, 2012).

Rahman e colaboradores (2013) estudando os efeitos da radiação sobre a quitosana observaram que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da quitosana não irradiada foi encontrada a 268 °C, no entanto, diminuiu para 238 °C devido à radiação. Afirmaram que a temperatura de decomposição da quitosana não irradiada foi obtida a 306 °C, porém quando submetida a uma radiação a 50 kGy apresentou uma temperatura de decomposição em torno de 292 °C. Os resultados além de demonstrarem o efeito da irradiação gama sobre as propriedades da quitosana, também se dirigiu a uma importante aplicação da tecnologia de radiação com um alto potencial sobre a agricultura no futuro, especialmente aplicação de polissacarídeos irradiados, ou seja, a quitosana como estimuladora do crescimento das plantas. Concluíram a partir desse estudo que a radiação provocou a diminuição significativa da  $T_g$  e gerou propriedades antimicrobianas para a quitosana que é um benefício para a sua aplicação em fins biomédicos. Além de exercer um maior efeito estimulador para o crescimento de *Malabar espinafre*, em comparação com a não-irradiada.

Khan e co-autores (2013) irradiaram a quitosana com doses de 15 a 150 kGy e observaram que o peso molecular da quitosana diminuiu gradualmente a medida que a dose de radiação elevava-se. Os mesmos autores relataram que à ação direta da radiação sobre as cadeias e da radiólise da água absorvida iniciaram com as reações de cisão da cadeia de

quitosana. Afirmaram ainda que a quitosana irradiada apresentou maior atividade antimicrobiana e que isso aumentou com a dose contra *E. coli* em comparação com as outras estirpes bacterianas. Além disso, perceberam que esse aumento da atividade antimicrobiana cresceu com o aumento da dose absorvida, tanto para bactérias gram-positivas quanto para as gram-negativas. Também mostraram que os complexos de quitosana-zinco revelaram uma melhor atividade antibacteriana, em comparação com a quitosana pura. Os complexos apresentaram também uma excelente atividade antifúngica e não mostrou nenhum crescimento de *A. fumigatus* e *F. solani* após duas semanas.

No estudo feito por Islam, Yasin e Rehman (2014) o peso molecular viscosimétrico médio da quitosana utilizada foi de  $22,0 \times 10^4$  g/mol. A exposição à radiação gama da quitosana em ar atmosférico afetou o seu peso molecular. Este estudo mostrou uma redução acentuada de peso molecular da quitosana a 25 kGy e o menor peso molecular foi de  $5,53 \times 10^4$  g/mol obtido para a amostra irradiada a 100 kGy, concordando com Khan e outros autores (2013). A radiação gama dissocia as ligações C-H e C-OH presentes na quitosana que gera macroradical juntamente com hidrogênio e radicais hidroxila presentes na amostra. A reação do hidrogênio e radicais hidroxila em cadeias poliméricas produziu mais macroradical promovendo reações, tais como: cisão da cadeia, transferência de hidrogênio, desproporção, recombinações inter e intra-moleculares. O resultado destas reações foi a quebra da estrutura do polímero o que reduziu o peso molecular do mesmo.

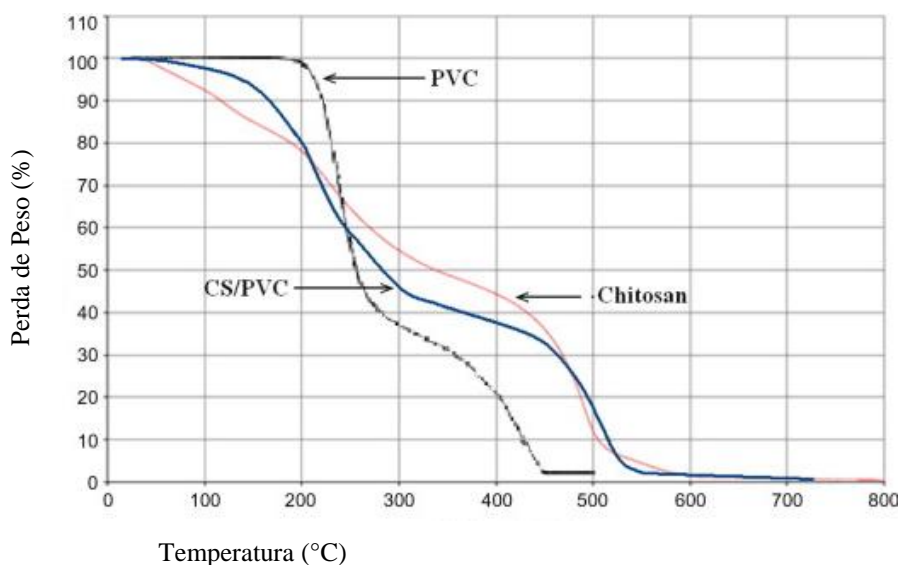
Taskin, Canisag e Sen (2014) investigaram o efeito do grau de desacetilação da quitosana e a sua estabilidade frente à radiação gama. Concluíram que o efeito da radiação sobre o peso molecular e as propriedades reológicas desse polímero tornou-se mais pronunciado quanto maior o grau de desacetilação. Perceberam, então, que a relação do grau de desacetilação foi um dos fatores que afetaram o rendimento da cisão de cadeia desse polímero, e que a cristalinidade das cadeias da quitosana pode controlar a sua estabilidade mediante a radiação.

Bano e colaboradores (2014) irradiaram a quitosana por meio da radiação gama com doses de 25, 50 e 75 kGy, e concluíram que a atividade antibacteriana da quitosana foi afetada pelo peso molecular e pelo grau de desacetilação. A quitosana com baixo peso molecular apresentou fortes propriedades antibacterianas e se mostrou inofensiva ao corpo humano. Essa propriedade foi melhorada variando a dose de radiação, e consequentemente diminuindo o peso molecular.

Popuri e colaboradores (2009) prepararam encapsulamentos de PVC revestidos com quitosana. Neste estudo os PVC's encapsulados com a quitosana foram utilizados como um bioissorvente para remoção de íons de cobre e níquel. Concluíram que as capacidades máximas de adsorção desses PVC's encapsulados com quitosana foram de  $87,9 \text{ mg m}^{-1}$  para o cobre e  $120,5 \text{ mg g}^{-1}$  para o níquel.

Sobahi, Makki e Abdelaal (2013) estudaram a mistura de PVC com a quitosana em proporção de 2:1 e 1:2 em peso, e concluíram através da análise termogravimétrica (Figura 11) que o PVC se decompõe rapidamente e que a adição da quitosana retardou a sua decomposição no segundo estágio. Portanto, interpretaram que existe uma possível compatibilidade entre os dois polímeros, que foi atribuída à interação dipolo-dipolo entre as ligações C-N da quitosana com as ligações polares C-Cl presentes no PVC.

**Figura 11:** Termogramas do PVC puro, da quitosana pura e da mistura de PVC com quitosana.



Fonte: Sobahi, Makki e Abdelaal (2013).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

A quitosana utilizada neste trabalho foi a de massa molar média, com grau de desacetilação de 75-85%, na forma de pó, da Marca Sigma-Aldrich. O Ácido Acético P.A. e o Tetrahydrofurano P.A. foram da Marca Vetec Química Fina Ltda. O PVC foi fornecido pela Tiletron. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos sem preparação prévia.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES

##### *3.2.1 Filme de PVC Puro*

Para os filmes de PVC puro utilizou-se 1,7 g de pó de PVC, que foram dissolvidos em 40 mL de THF (tetrahydrofurano) em um frasco de Erlenmeyer de 250 mL, sob agitação magnética, até total dissolução do pó, sendo seguida a solução transferida para uma placa de Petri ( $\varnothing = 15$  cm) que foi mantida a temperatura ambiente, sem controle da umidade, até total evaporação do solvente. Os filmes foram preparados pelo método de evaporação do solvente. Foram confeccionados 30 filmes de PVC puro.

##### *3.2.2 Filme de Quitosana*

Os filmes de quitosana foram obtidos dissolvendo-se 1 g de quitosana em solução de 0,5% de ácido acético, sob agitação magnética durante uma hora. Após a dissolução completa, a solução foi vertida em uma placa de Petri ( $\varnothing = 15$  cm), e seca em estufa a 40°C até completa evaporação da água e formação do filme. Os filmes foram preparados pelo método de evaporação do solvente. Foram produzidos 10 filmes de quitosana.

### 3.2.3 Filme de PVC Aditivado com Quitosana

No início dos experimentos foram preparados filmes usando-se diferentes metodologias, as quais são descritas a seguir, para se avaliar a qualidade dos filmes (transparência, uniformidade e coloração).

1. Metodologia 1: Foram dissolvidas 1,7 g de PVC (pó) em 40 mL de THF sob agitação magnética até total dissolução. Em seguida foram adicionadas quantidades diferentes de solução de quitosana (1, 2, 3 e 5 mL) e mantida a agitação magnética por cerca de 3 horas. Após esse processo a solução foi transferida para uma placa de Petri e mantida a temperatura ambiente para evaporação do solvente.
2. Metodologia 2: Foram dissolvidas 1,7 g de PVC (pó) em 40 mL de THF sob agitação magnética até total dissolução. Em seguida foram adicionadas quantidades diferentes de solução de quitosana (1, 2, 3 e 5 mL) e foi feita agitação com homogeneizador por cerca de 15 minutos. Após esse processo a solução foi transferida para uma placa de Petri e mantida a temperatura ambiente para evaporação do solvente.
3. Metodologia 3: Foram dissolvidas 1,7 g de PVC (pó) em 40 mL de THF sob agitação magnética até total dissolução do PVC. Em seguida foi adicionada a essa solução 2 mL de ácido acético para diminuição do pH da solução (4,0) sob agitação magnética por 30 minutos. Logo mais foram adicionadas quantidades diferentes de solução de quitosana (1, 2, 3 e 5%) a essa mistura e mantida a agitação magnética por cerca de 2 horas. Após esse processo a solução foi transferida para uma placa de Petri e mantida a temperatura ambiente para evaporação do solvente.

### 3.3 ESTERILIZAÇÃO TÉRMICA DOS FILMES

Os filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana foram submetidos à esterilização em autoclave da Marca Fanem (modelo 415). O processo consistiu no aquecimento até 120 °C, sob pressão de 1 atm. Nessas condições os filmes foram mantidos por 15 minutos. Sendo em seguida, a autoclave desligada, aberta a válvula de escape do vapor até seu resfriamento. Uma vez resfriada, os filmes foram retirados.

### 3.4 EXPOSIÇÃO DOS FILMES A RADIAÇÃO GAMA

Os filmes foram irradiados à temperatura ambiente nas doses de 25, 50 e 75 kGy. A radiação foi realizada com os raios gama provenientes de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  em equipamento da Marca “Gamacel” (modelo GC 220), localizado no Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco. Foram irradiados 5 filmes para cada dose.

### 3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os filmes expostos ou não à esterilização térmica ou à radiação gama foram submetidos às seguintes análises: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de tração, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise antimicrobiana.

#### ***3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier***

As análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizadas em espectrômetro da Marca Perkin Elmer (modelo Spectrum 400 FT-IR/ FT-NIR), com o acessório de reflexão total atenuada horizontal (*Horizontal Attenuated Total Reflectance-HATR*). As medidas foram realizadas no infravermelho médio sob as seguintes condições: comprimento de onda na faixa de medida de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ ; número de Scans: 16; resolução: 4  $\text{cm}^{-1}$ ; tipo de medida: Reflectância Total Atenuada; unidade de medida: %T; formato do resultado: DX.

##### ***3.5.1.1 Análise Por Componentes Principais (PCA)***

A avaliação dos espectros obtidos por infravermelho médio dos filmes de PVC puro, quitosana pura e PVC aditivado com quitosana, antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama foi feita pela técnica estatística multivariada de Análise por Componentes Principais (PCA). Esta técnica fundamenta-se em reduzir a



dimensionalidade do conjunto de dados com o mínimo de perda de informações, através de uma projeção em eixos ortogonais (WU; MASSART; JONG, 1997; MOITA NETO, 1998). Os cálculos foram feitos empregando o programa computacional “*Unscrambler 7.6*”. Antes da realização da PCA, os espectros foram submetidos ao pré-processamento suavização com filtro Savitzky-Golay, com janela de 7 pontos e polinômio de 2ª ordem combinada com a variação normal padrão.

### ***3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

Os filmes de PVC puro, quitosana pura e de PVC aditivados com quitosana, antes e após esterilização térmica ou exposição à radiação gama foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Marca Shimadzu (modelo SS-550 Superscan), de forma a avaliar a sua morfologia. As amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro antes de serem analisadas.

### ***3.5.3 Ensaios de Tração***

Os ensaios mecânicos dos filmes de PVC puro, quitosana pura e de PVC aditivado com a quitosana, antes e após esterilização térmica ou exposição à radiação gama, foram conduzidos em máquina universal, marca EMIC, seguindo a norma ASTM D-882, a temperatura ambiente e sem controle de umidade, nas seguintes condições: velocidade da garra = 10 mm/min; distância inicial entre as garras = 30 mm; as dimensões do corpo de prova foram 2,5 mm de largura e 7,5 mm de comprimento. Os ensaios de tração foram feitos em quaduplicata.

As propriedades estudadas foram limite de resistência a tração, deformação específica e módulo de elasticidade.

### ***3.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)***

As amostras de filmes de PVC puro, de quitosana pura e de PVC aditivado com quitosana, antes e após esterilização térmica ou exposição à radiação gama foram submetidas

a testes termogravimétricos para obtenção das faixas de perda de massa. Foi utilizado um analisador termogravimétrico da Marca Shimadzu, modelo TGA-50. Os testes foram realizados com taxa de 10 °C/min, em atmosfera de argônio, em uma faixa de temperatura de 0-700 °C.

### ***3.5.5 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)***

As amostras dos filmes de PVC puro, quitosana pura e PVC aditivado com quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento da Marca Shimadzu, modelo DSC-60, utilizando cadinho de alumínio sob atmosfera de argônio (fluxo: 50 mL/min) com massa entre 4 e 10 mg.

Todos os testes foram conduzidos em três estágios: aquecimento de 0 a 250 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, resfriamento até 25 °C, a uma taxa de resfriamento de 30 °C/min e reaquecimento até 350 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A partir deste método foi possível obter a temperatura de transição vítrea.

## **3.6 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA**

Discos dos filmes de PVC puro, quitosana pura e de PVC aditivado com quitosana de aproximadamente 10 mm de diâmetro foram acondicionados entre lâminas e inseridos em placas de Petri para serem esterilizados em autoclave a 121 °C por 15 minutos. Após a esterilização, os discos dos filmes foram inseridos assepticamente em placas de Petri contendo o meio Agar Nutritivo, previamente inoculados, com 0,1 mL de suspensão de *Escherichia coli* ( $10^{-4}$  na escala MacFarland). A incubação foi a 30 °C por 24 horas. Foi avaliado o diâmetro do halo de inibição.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

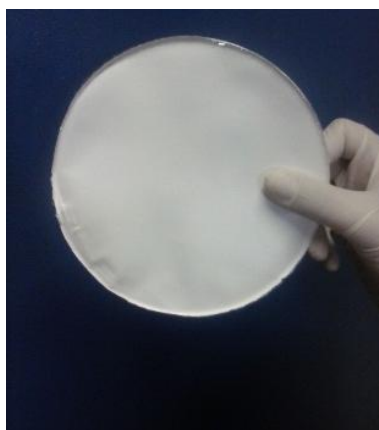
### 4.1 ESTUDOS DE AVALIAÇÃO QUALITATIVA

#### 4.1.1 Filmes Poliméricos

A partir da análise das características físicas (transparência, uniformidade e coloração) foi padronizada a quantidade de solução quitosana (2 mL, equivalente a 1,2% m/m) adicionada à solução de PVC e foram produzidos os filmes de PVC aditivado com a quitosana seguindo a metodologia 3 descrita no capítulo materiais e métodos.

A Figura 12 mostra a fotomacroscopia do filme obtido a partir da metodologia 3. O mesmo apresentou-se uniforme, opaco, de coloração branca. Provavelmente a quitosana não precipitou, pois houve diminuição do pH da solução de 7,0 para 4,0. Segundo Damian e colaboradores (2005) a quitosana é insolúvel em água, em solventes orgânicos e em bases, mas é solúvel na maioria das soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6,0. O ácido acético e o fórmico são os mais usados para a solubilização da quitosana.

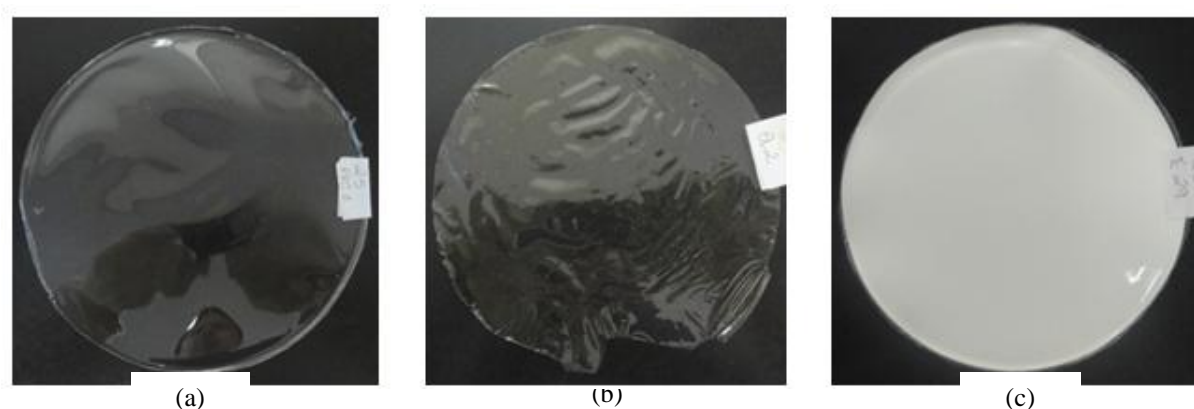
**Figura 12:** Fotomacroscopia do filme PVC aditivado com a quitosana utilizando a metodologia 3.



Os filmes de PVC, quitosana e de PVC aditivado com quitosana estudados neste trabalho são apresentadas na Figura 13. Quanto ao aspecto, os filmes de PVC (Figura 13 a) apresentaram-se homogêneos, transparentes e sua espessura média foi de  $0,08 \pm 0,02$  mm. Os filmes de quitosana (Figura 13 b) apresentaram-se homogêneos, transparentes, com espessura média de  $0,06 \pm 0,03$  mm. Os filmes de PVC aditivado com quitosana (Figura 13 c)

apresentaram-se homogêneos, opacos, com espessura média foi de  $0,27 \pm 0,05$  mm. A opacidade do filme pode ser atribuída à adição do ácido acético. Foram produzidos 30 filmes de PVC puro, 10 filmes de quitosana e 30 filmes de PVC aditivado com quitosana.

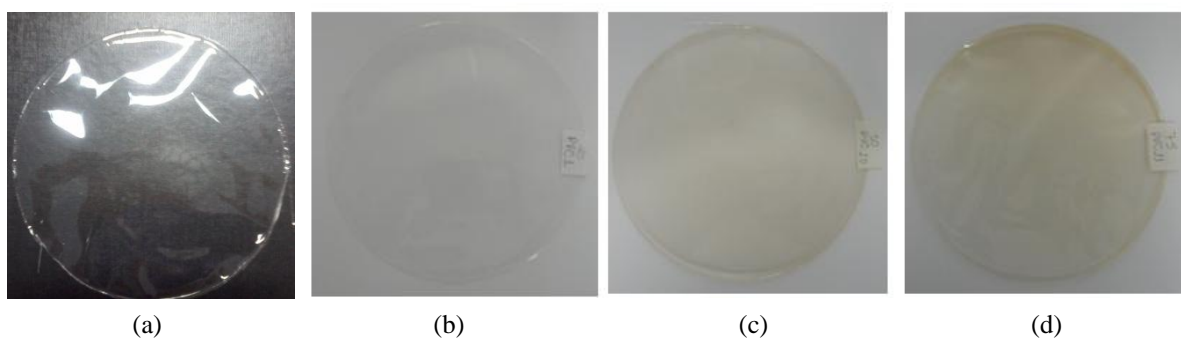
**Figura 13:** Fotomacroscopia de filmes de PVC (a); quitosana (b); PVC aditivado com quitosana (c).



#### ***4.1.2 Aspectos dos Filmes Após Irradiação***

A Figura 14 apresenta a fotomacroscopia dos filmes de PVC após o processo de exposição à radiação gama. Pode-se notar que a partir da dose de 50 kGy houve mudança de coloração, passando de transparente para marrom claro e tornando-se mais escuro para a dose de 75 kGy. Essa característica indica uma possível degradação para essas doses, pois segundo Rodolfo Jr e Mei (2007) e De Paoli (2008), a mudança de coloração é uma das características que indicam degradação.

**Figura 14:** Fotomacroscopia dos filmes de PVC expostos a diferentes doses de radiação gama: (a) 0 kGy; (b) 25 kGy; (c) 50 kGy; (d) 75 kGy.

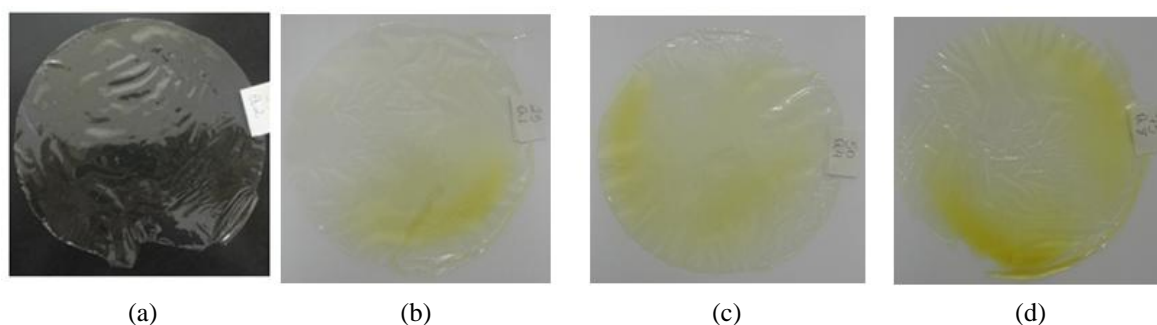


Esses resultados estão de acordo com os autores Campi e colaboradores (2014) que observaram alterações na coloração de suas amostras de PVC quando foram expostas às doses crescentes de radiação (0, 50, 100, 250 e 500 kGy), ocorrendo a mudança da coloração branca (dose: 0 kGy) para castanho que variou do claro ao escuro de acordo com o aumento da dose. Provavelmente, devido o processo de desidrocloração.

A desidrocloração envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica, sendo formada uma ligação dupla entre os átomos de carbono nas posições em que os dois átomos estavam originalmente ligados; desenvolve-se deste modo uma estrutura de cloro alílico com o próximo átomo de cloro da cadeia polimérica, sendo que o átomo de cloro está altamente ativado, e dá continuidade ao processo de degradação. O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de duplas ligações conjugadas formadas nesse processo (BRAUN; BEZDADEA, 1986; CLOUGH *et al.*, 1995; CLOUGH *et al.*, 1996; CAMPI *et al.*, 2014).

As fotomacroscopias dos filmes de quitosana antes e após o processo de exposição à radiação podem ser observadas na Figura 15 (a, b, c, d). Esses filmes tomaram coloração amarelada, e a intensidade do tom da cor aumentou em função do aumento da dose empregada. O amarelamento é uma característica da degradação (De Paoli, 2008). O efeito de escurecimento sobre o filme de quitosana, como resultado da exposição aos raios gama pode ser atribuído ao aumento da concentração de  $C=O$  no filme, que aumenta conforme o aumento da dose de irradiação, devido à reação de cisão em cadeia. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Zainol, Akil e Mastor (2009).

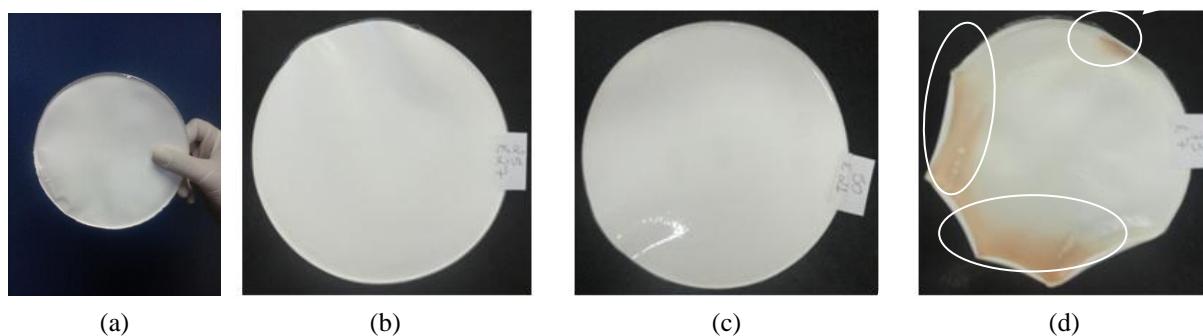
**Figura 15:** Fotomacroscopia dos filmes de quitosana irradiados a distintas doses: 0 kGy (a); 25 kGy (b); 50 kGy (c); 75 kGy (d).



Os filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após o processo de exposição à radiação gama são mostrados na Figura 16 (a, b, c, d). Como se observa a mudança de

coloração ocorreu apenas para o filme irradiado com a dose de 75 kGy, apresentando partes marrons, que podem ser atribuídas à degradação. Indicando uma possível estabilização para as doses de 25 e 50 kGy.

**Figura 16:** Fotomacroscoopia dos filmes de PVC aditivados com quitosana expostos a diferentes doses de radiação: 0 kGy (a); 25 kGy (b); 50 kGy (c); 75 kGy (d).



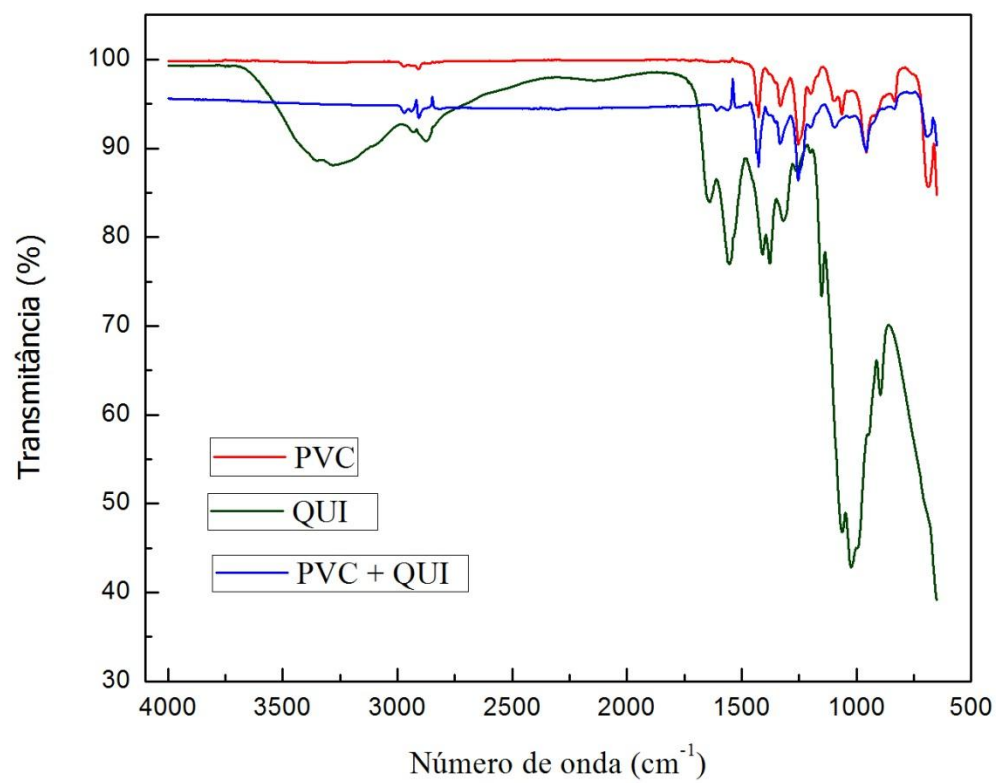
Com base nos resultados apresentados pode-se perceber visualmente que a coloração dos filmes de PVC mais afetados pela exposição aos raios gama foram os para doses de 50 e 75 kGy, os irradiados a 25 permaneceram intactos. Os filmes de quitosana todos foram afetados. Os filmes de PVC aditivados com quitosana que apresentaram maiores alterações pela exposição à radiação gama foram apenas os irradiados com dose de 75 kGy.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

### 4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana nas regiões de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , são apresentados na Figura 17. As principais bandas encontradas para os filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana estão dispostas na Tabela 4, e estão de acordo com as encontradas na literatura (BELTRÁN; MARCILLA; GARCIA, 1997). Pode-se observar que os espectros de infravermelho dos filmes de PVC aditivados com a quitosana são semelhantes às bandas do filme de PVC puro, pois devido à baixa percentagem de quitosana na mistura dificultou a captação de bandas características da mesma.

**Figura 17:** Espectros de infravermelho de filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com a quitosana ampliação dos espectros entre 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .



**Tabela 4:** Principais bandas vibracionais do PVC e da quitosana.

Tipo de vibração	PVC
	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Estiramento C-H do CHCl	2973
Alongamento Assimétrico CH <sub>3</sub>	2932
Estiramento C-H do CH <sub>2</sub>	2910
Deformação CH <sub>2</sub>	1426
Deformação C-H do CHCl	1333
Deformação C-H do CHCl	1253
Rotação CH <sub>2</sub>	957
Estiramento C – Cl	689
Tipos de vibração	Quitosana
	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Estiramento C-O-C	1021
Estiramento dos grupos amina C-N	1318
Deformação angular CH <sub>3</sub>	1377
Grupo –NH <sub>2</sub>	1553
Estiramento C=O (amida I)	1641
Estiramento C-H	2878
Estiramento axial –OH sobreposta ao estiramento do grupo N-H	Faixa larga 3000-3600 Máx. 3287

Fonte: Beltrán, Marcilla e Garcia (1997); Vieira *et al.* (2014).

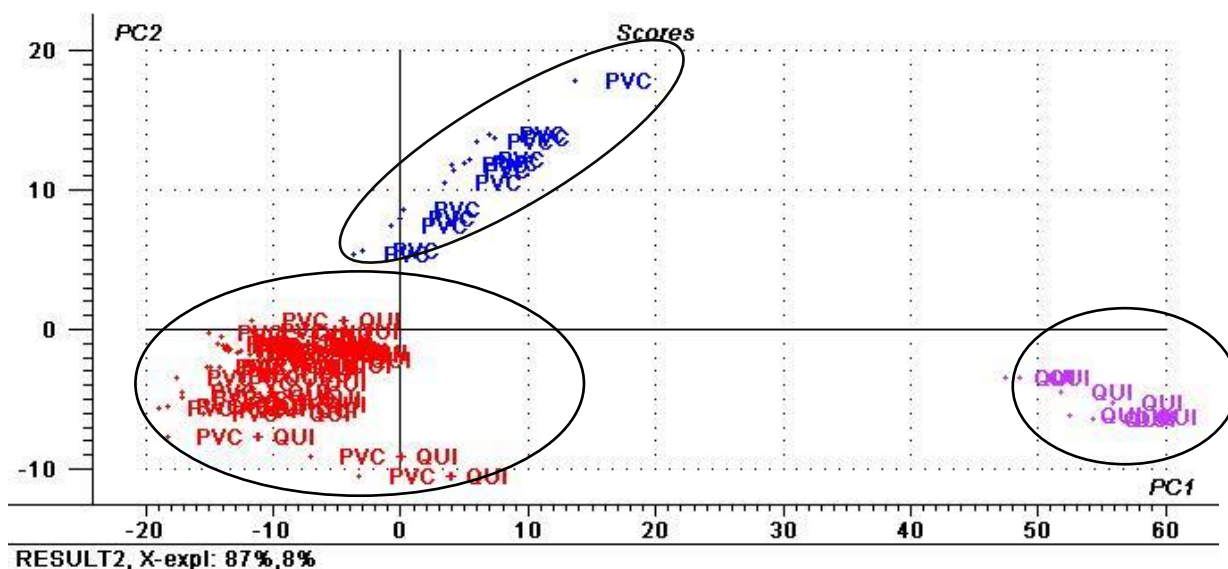
Foi utilizada a técnica de análise de componentes principais (PCA), como uma ferramenta quimiométrica que avalia o espectro de infravermelho, incluindo todas as bandas vibracionais, e as amostras com as mesmas bandas são agrupadas como sendo pertencente ao grupo de amostras quimicamente semelhantes. O resultado da PCA para os espectros dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana, está apresentado na Figura 18.

A percentagem de variância (índice de explicabilidade da validade da técnica) explicada pelas PC1 e PC2 é, respectivamente, 87 e 8%. Os gráficos dos escores da PC1 x PC2 (Figura 18) evidenciou a formação de três agrupamentos distintos entre PVC (azul),



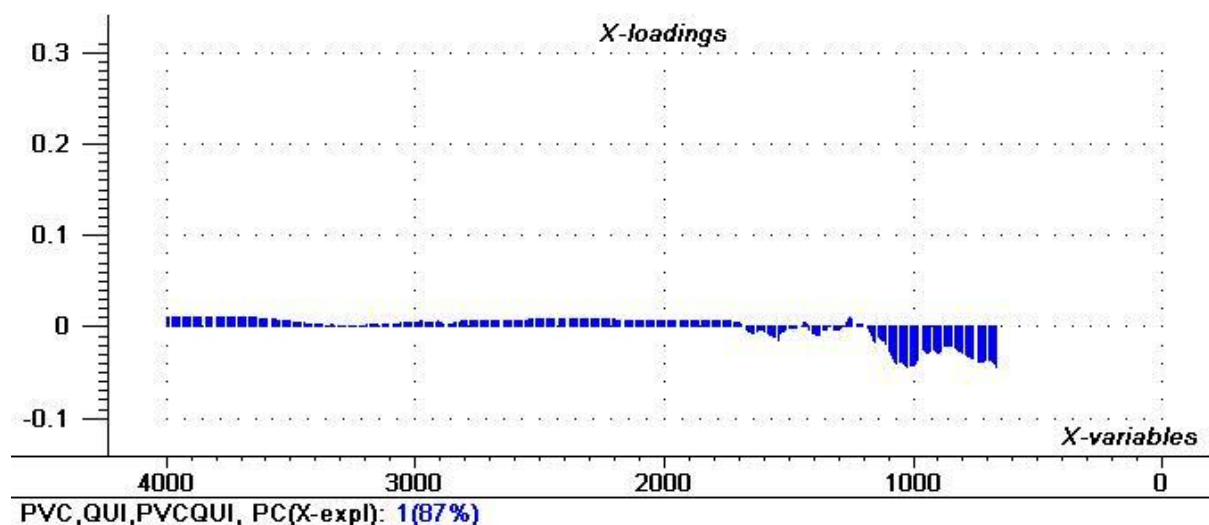
quitosana (roxo) e PVC aditivado com quitosana (vermelho). Nesta Figura a PC1 foi responsável por separar as amostras de PVC e PVC aditivado com quitosana das amostras quitosana pura. A PC2 separou as amostras de PVC das amostras de PVC aditivado com a quitosana. Na porção superior do gráfico de escores estão às amostras de PVC e na porção inferior estão às amostras do PVC aditivado com a quitosana e a quitosana pura.

**Figura 18:** Escores de PC1 X PC2 referente aos espectros dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana.



A Figura 19 apresenta o gráfico dos pesos dos escores da PCA, que destacou uma região que vai de  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ , onde se encontram as principais variáveis responsáveis pela formação dos agrupamentos observados entre as amostras no gráfico dos escores são elas  $1021\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-O-C presente na quitosana e  $659\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-Cl presente no PVC, que estão localizadas na parte negativa do gráfico dos pesos.

**Figura 19:** Gráfico dos pesos dos escores da PCA das amostras dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana.



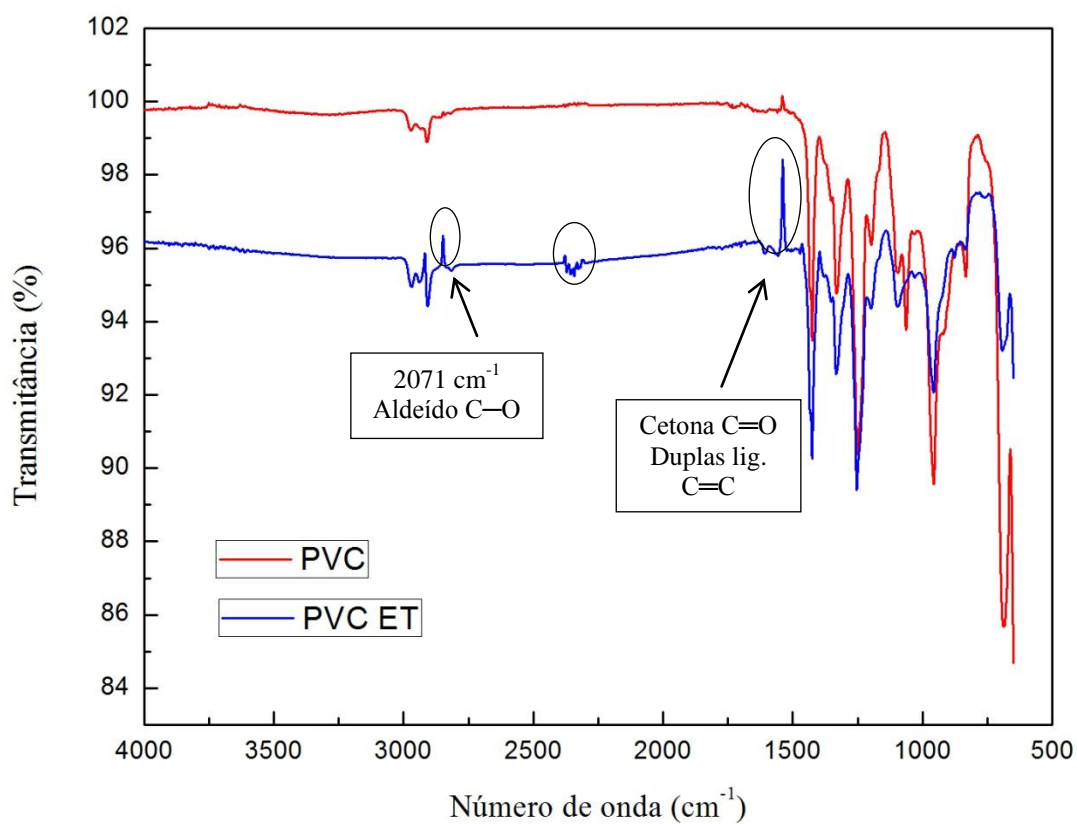
Através da análise da PCA notou-se a presença da quitosana no filme de PVC aditivado.

#### 4.2.1.1 Esterilização Térmica

Após os processos de esterilização térmica a que os filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com a quitosana foram expostos, obteve-se os espectros de infravermelho individualmente. Essas novas medidas foram feitas para possível avaliação de alterações químicas na estrutura dos polímeros.

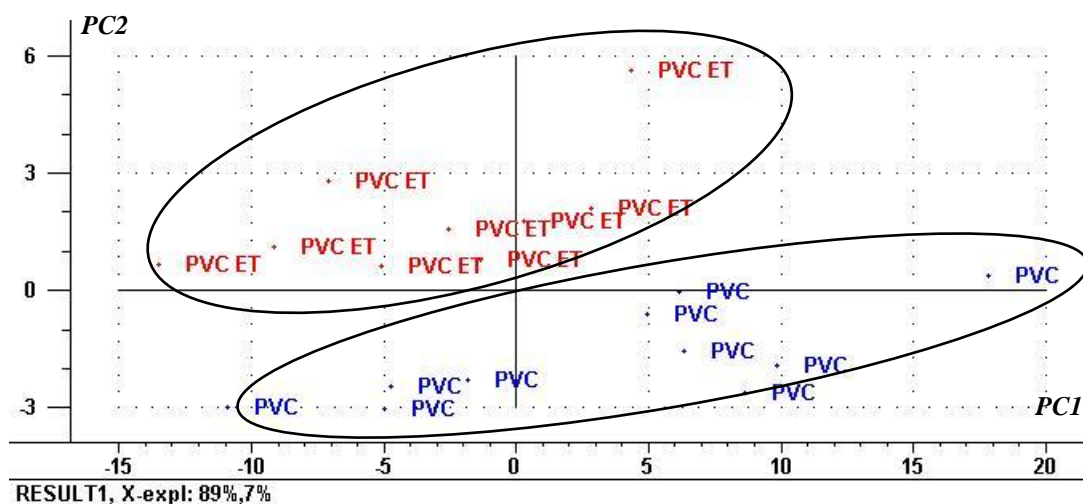
Na Figura 20 são apresentados os espectros de PVC antes a após o processo de esterilização térmica (121 °C). Foi notado um pico próximo à banda 2720  $\text{cm}^{-1}$  que pode estar referido à formação do grupo aldeído por meio do estiramento C—H, observou-se ainda picos próximos às bandas 2355  $\text{cm}^{-1}$  e 2847  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser decorrido de ruídos provocados pelo equipamento de análise. Apareceram também picos por volta de 1500 a 1750  $\text{cm}^{-1}$  que podem estar associados à formação de cetonas a partir do estiramento de C=O e formação de duplas ligações através do estiramento C=C, respectivamente, resultados da degradação térmica sofrida. Esse fato foi descrito também por Haslam, Willis e Squirrel, 1981.

**Figura 20:** Espectros dos filmes de PVC in natura (vermelho); estéril (azul).



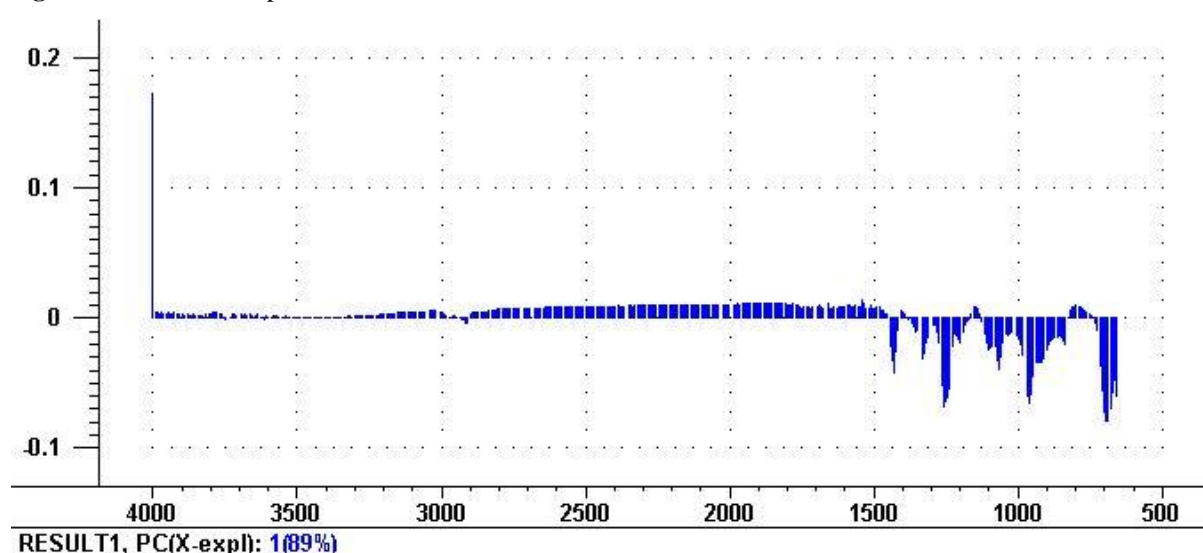
A PCA dos espectros dos filmes de PVC antes e após o processo de esterilização térmica encontra-se na Figura 21. A Figura dos escores PC1 x PC2 evidenciou a formação de dois grupos distintos indicando uma possível degradação química após a esterilização térmica. O que definiu a formação dos dois grupos foi a PC2. A porcentagem de variância explicada pelas PC1 e PC2 são, respectivamente, 83% e 14%. Na porção superior do gráfico de escores estão às amostras de PVC esterilizados termicamente e na parte inferior estão às amostras de PVC.

**Figura 21:** Escores de PC1 X PC2 referente filmes de PVC esterilizados e não esterilizados termicamente.



Na Figura 22 apresenta-se o gráfico dos pesos dos escores da PCA dos espectros dos filmes de PVC, na qual, destacou-se uma região que vai de  $1500\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ , onde se encontram as principais variáveis responsáveis pela formação dos agrupamentos observados entre as amostras no gráfico dos escores, que são  $1428\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação  $\text{CH}_2$ ,  $1333\text{ cm}^{-1}$  e  $1252\text{ cm}^{-1}$  referentes à deformação C-H do  $\text{CHCl}$ ,  $958\text{ cm}^{-1}$  referente ao  $\text{CH}_2$  e  $682\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-Cl, todas essas bandas encontram-se na parte superior do gráfico.

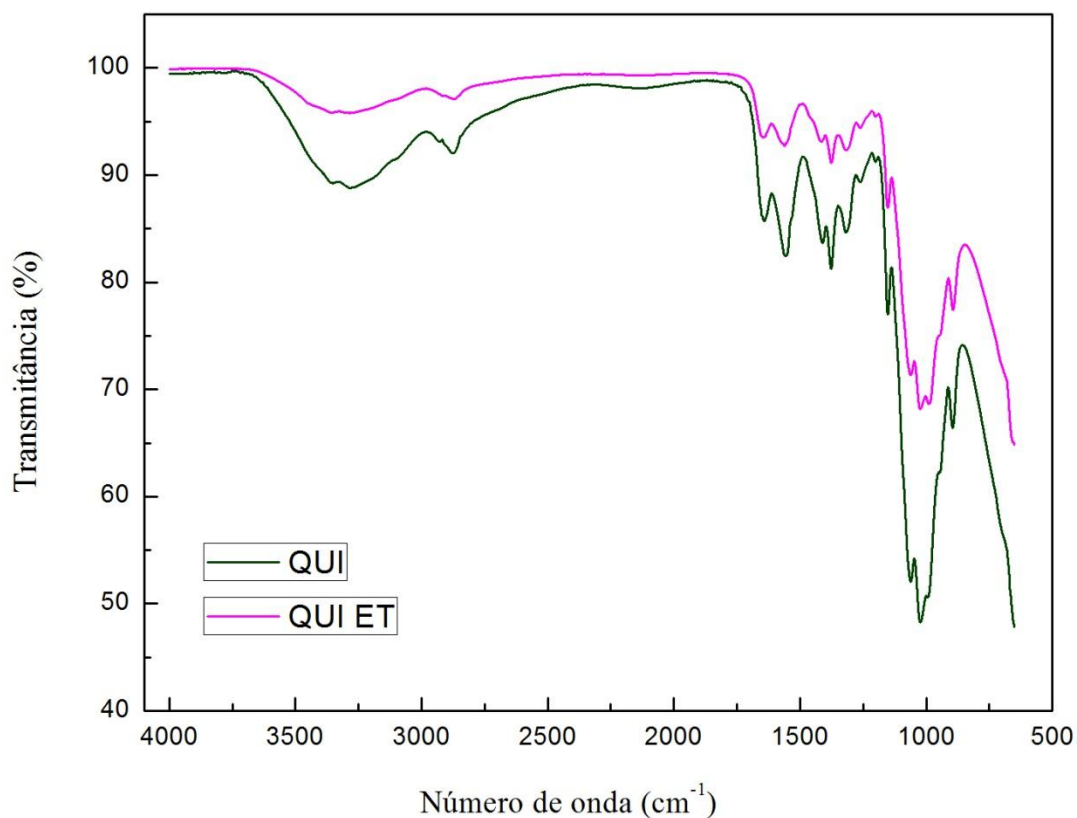
**Figura 22:** Gráfico dos pesos dos escores da PCA das amostras dos filmes de PVC e PVC ET.



Na Figura 23 estão apresentados os espectros da quitosana antes e após o processo de esterilização térmica. Não foi possível detectar nenhuma degradação por meios dos espectros. O espectro de cor verde representa a quitosana antes do processo de esterilização térmica e a

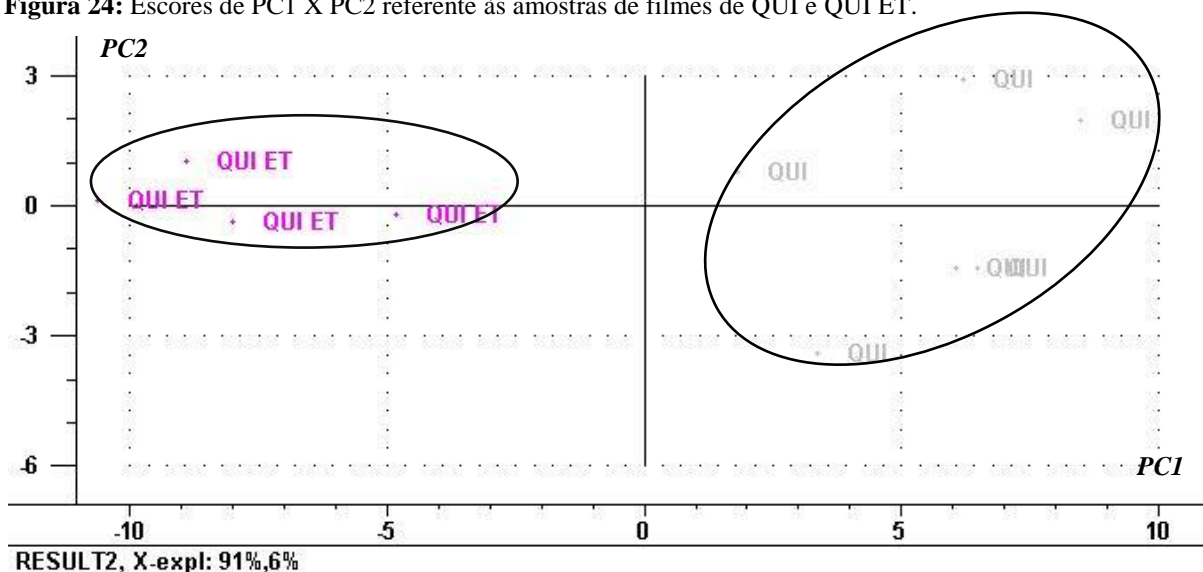
cor rosa representa o espectro da mesma após esse processo. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Corazzari e colaboradores (2015).

**Figura 23:** Espectros do filme de quitosana antes (QUI) e após o processo de esterilização térmica (QUI ET).



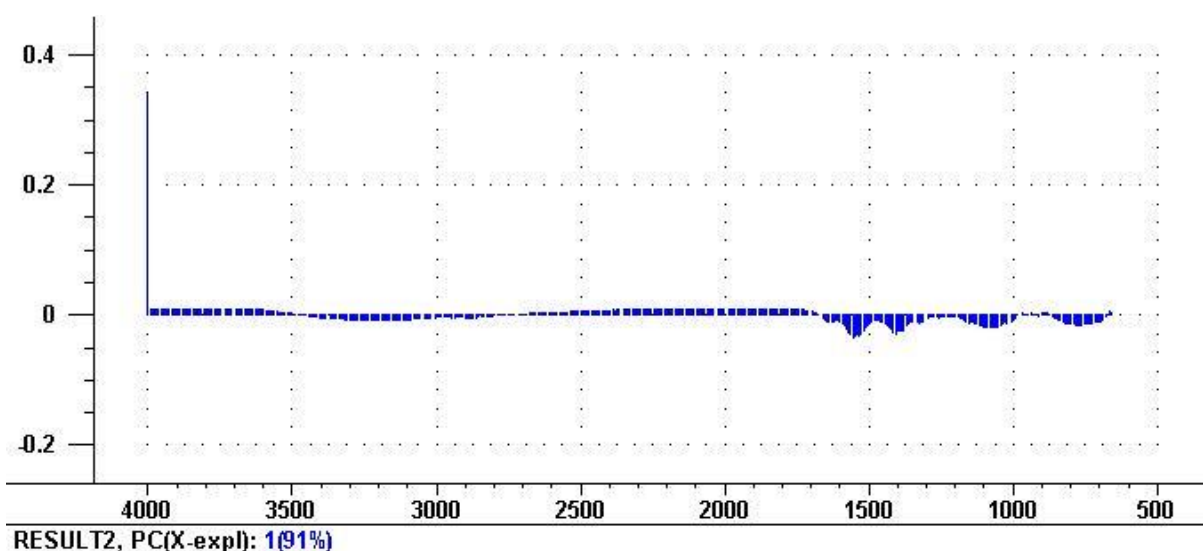
A partir da análise da PCA dos espectros da quitosana antes e após o processo de esterilização térmica (Figura 24), pode-se perceber a formação de dois grupos distintos indicando degradação térmica. O que definiu a formação dos dois grupos foi praticamente a PC1. A porcentagem de variância explicada pelas duas primeiras PC1 e PC2 são, respectivamente, 92% e 6%. Se encontrando no lado esquerdo do gráfico o grupo da quitosana esterilizada termicamente e do lado direito a quitosana sem esterilização.

**Figura 24:** Escores de PC1 X PC2 referente às amostras de filmes de QUI e QUI ET.



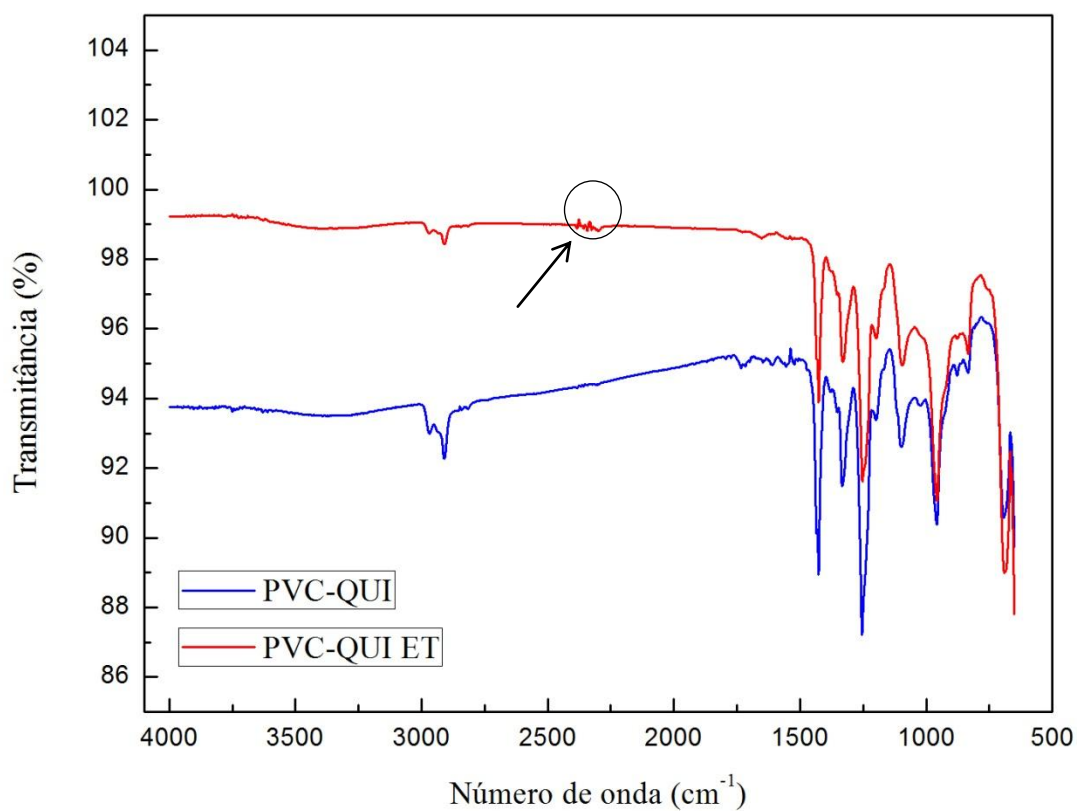
O gráfico dos pesos (Figura 25) destacou que as principais variáveis responsáveis pela formação dos agrupamentos observados entre as amostras no gráfico dos escores são elas 1550 e 1408  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao grupo  $-\text{NH}_2$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente, que estão localizadas na parte inferior do diagrama.

**Figura 25:** Gráfico dos pesos dos escores da PCA dos filmes de quitosana antes e após o processo de esterilização térmica.



Para o filme de PVC aditivado com a quitosana foi possível observar uma pequena diferença entre os espectros antes e após o processo de esterilização térmica (Figura 26). No espectro do filme esterilizado mostrou a presença de um ruído por volta da banda 2300  $\text{cm}^{-1}$ .

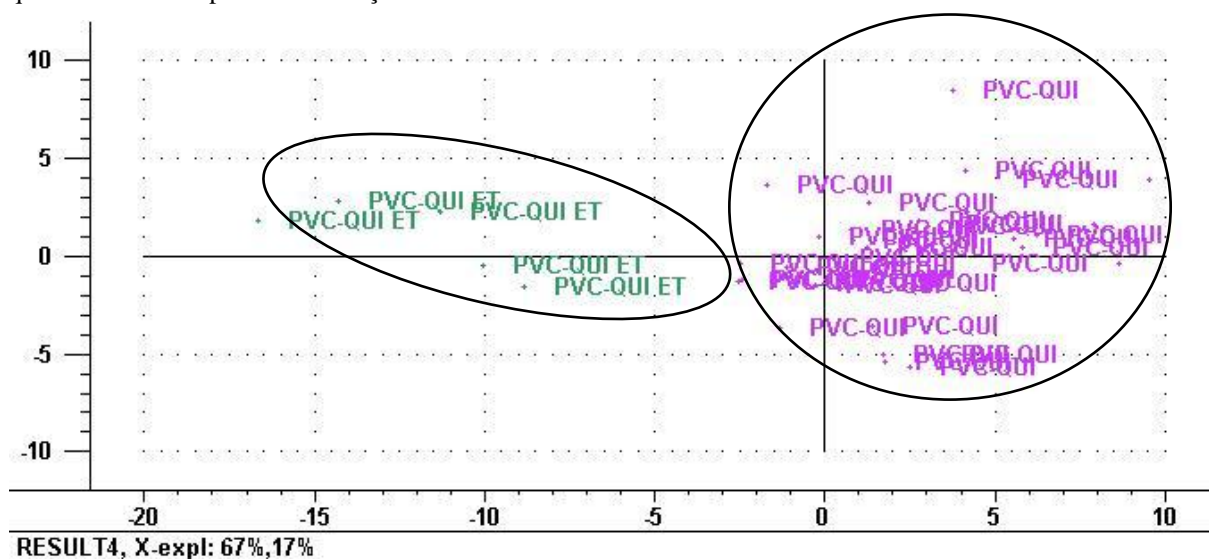
**Figura 26:** Espectro do filme de PVC aditivado com quitosana (PVC-QUI; PVC-QUI ET).



A PCA dos espectros dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após a esterilização térmica se encontra na Figura 27. Pode-se ver a formação de dois grupos distintos caracterizando uma possível mudança referente às vibrações dos grupos funcionais na estrutura química dos polímeros, após o processo de esterilização térmica. A PC1 foi responsável pelo agrupamento das amostras. As porcentagens de variância explicada pelas PC1 e PC2 são, respectivamente, 90% e 7%.

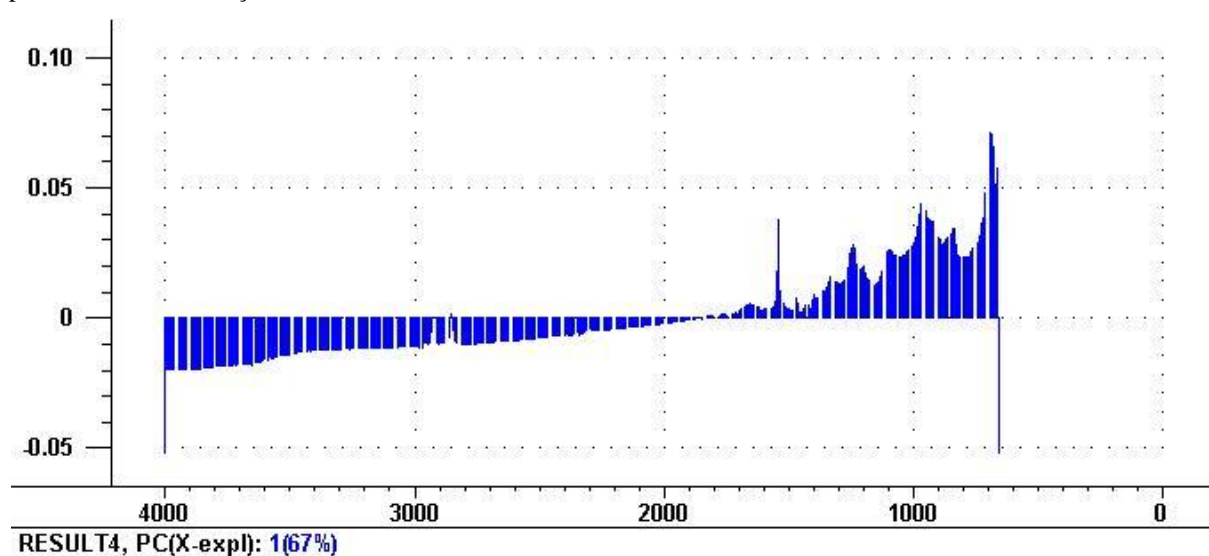


**Figura 27:** Escores de PC1 X PC2 referente aos espectros das amostras dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após a esterilização térmica.



O gráfico de peso dos espectros da PCA para os filmes de PVC aditivado com a quitosana é apresentado na Figura 28. Destacou-se que as principais variáveis responsáveis pela formação dos agrupamentos observados entre as amostras no gráfico dos escores são 1537, 1235, 952 e 688  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao grupo  $\text{NH}_2$ , deformação  $\text{CH}$  do  $\text{CHCl}$ , rotação  $\text{CH}_2$  e estiramento  $\text{C-Cl}$ , respectivamente, que estão localizadas na parte superior do gráfico.

**Figura 28:** Gráfico dos pesos dos escores da PCA dos filmes de PVC aditivados com quitosana antes e após o processo de esterilização térmica.

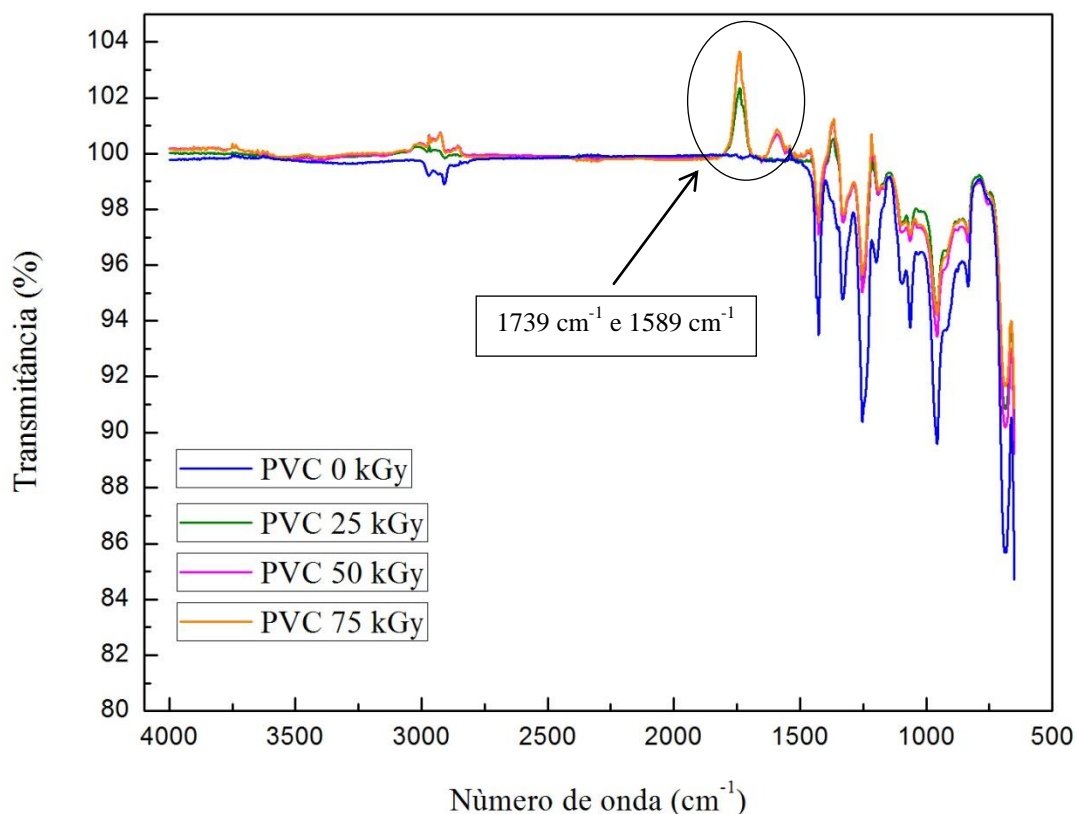




#### 4.2.1.2 Esterilização Por Radiação Gama

O espectro do PVC após o processo de esterilização por radiação gama para as doses de 25, 50 e 75 kGy, mostrou a presença de dois picos característicos de degradação para as bandas  $1739\text{ cm}^{-1}$  e  $1589\text{ cm}^{-1}$  (Figura 29). Segundo Haslan, Willis e Squirrel (1081) esses picos referem-se, respectivamente, ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  decorrente da formação de ácidos alifáticos e estiramento  $\text{C}=\text{C}$  referente à formação de duplas ligações.

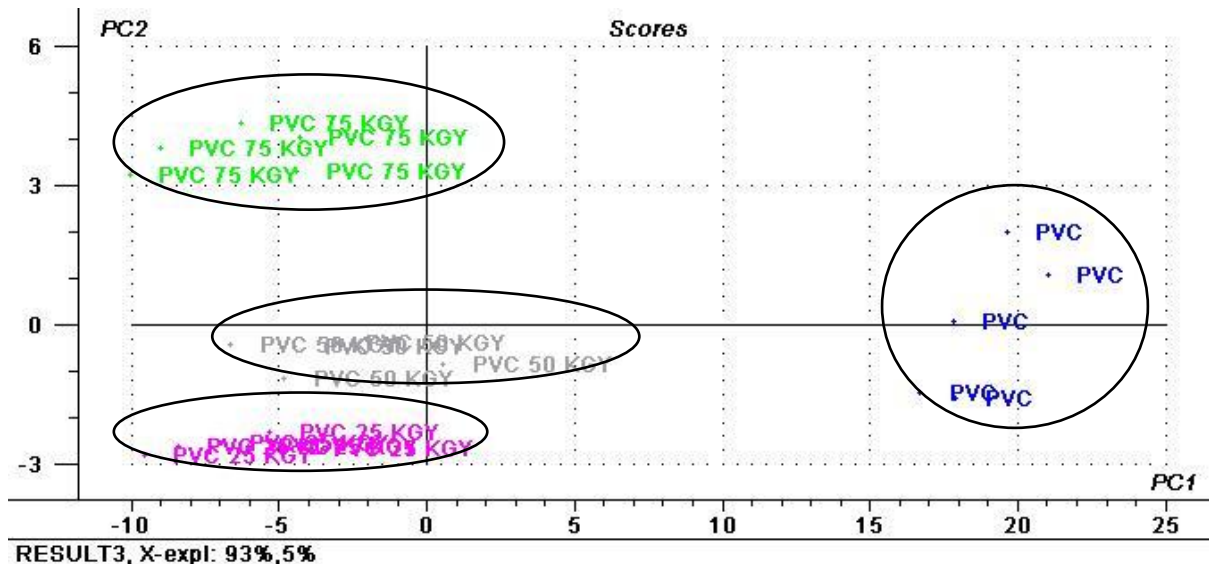
**Figura 29:** Espectros do PVC irradiados a diferentes doses: 0, 25, 50 e 75 kGy.



A PCA desses espectros mostraram a formação de quatro grupos distintos de acordo com as doses inferidas, indicando alterações nos espectros, provavelmente ocasionados por uma possível degradação (Figura 30), confirmada pelo amarelamento dos filmes após exposição nas doses de 50 e 75 kGy. A definição dos grupos foi reduzida pela PC 1 com 93% de porcentagem de variância e a PC2 com 5%. A PC1 separou os três grupos irradiados (lado

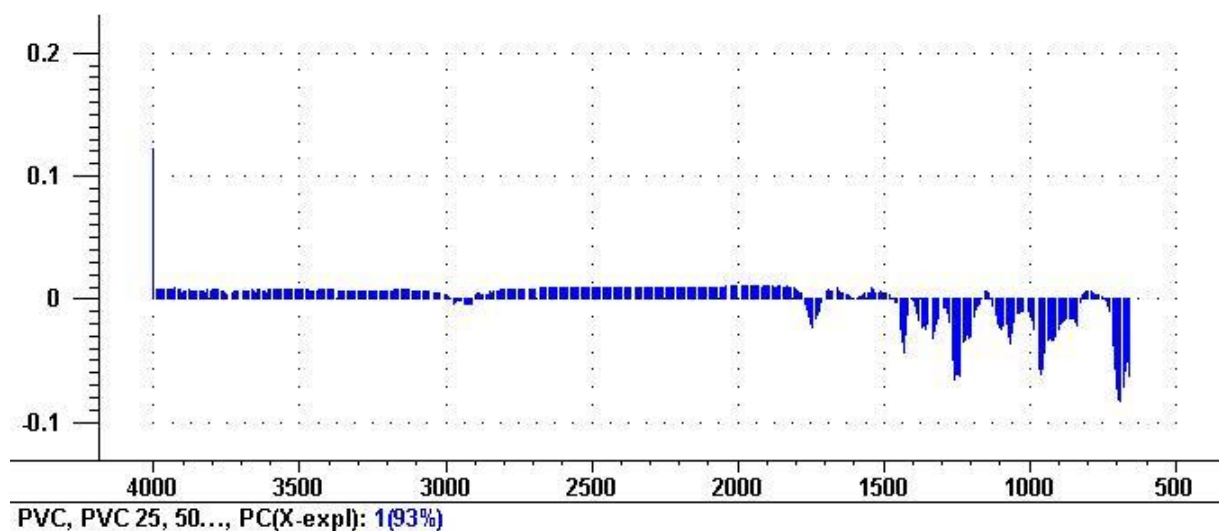
esquerdo) do grupo não irradiado (lado direito). A PC2 separou as amostras irradiadas de acordo com as doses de 25, 50 e 75 kGy.

**Figura 30:** Escores de PC1 X PC2 referente aos filmes de PVC antes e após o processo de exposição à radiação gama.



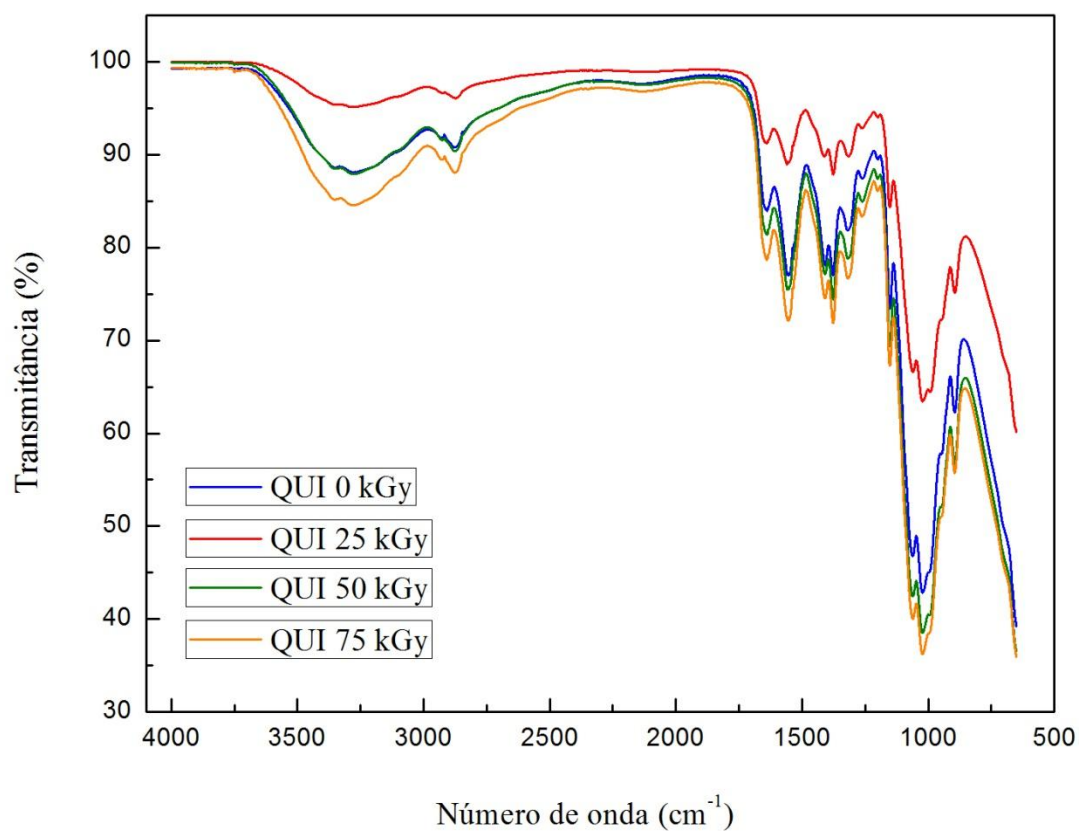
O gráfico dos pesos (Figura 31) destacou que as principais variáveis responsáveis pela formação do agrupamento observado entre as amostras no gráfico dos escores são 1538, 958 e 698  $\text{cm}^{-1}$ , referente à deformação CH do  $\text{CHCl}$ , rotação  $\text{CH}_2$  e estiramento C-Cl, respectivamente, que estão localizadas na parte inferior do gráfico. Esse resultado confirma o que foi inicialmente discutido anteriormente, apresentado na Figura 22, referente a uma possível degradação dos filmes revelada pelas alterações da cor das suas amostras em doses crescentes de radiação.

**Figura 31:** Gráfico dos pesos dos escores da PCA dos filmes de PVC expostos a radiação gama com as doses de 0, 25, 50 e 75 kGy.



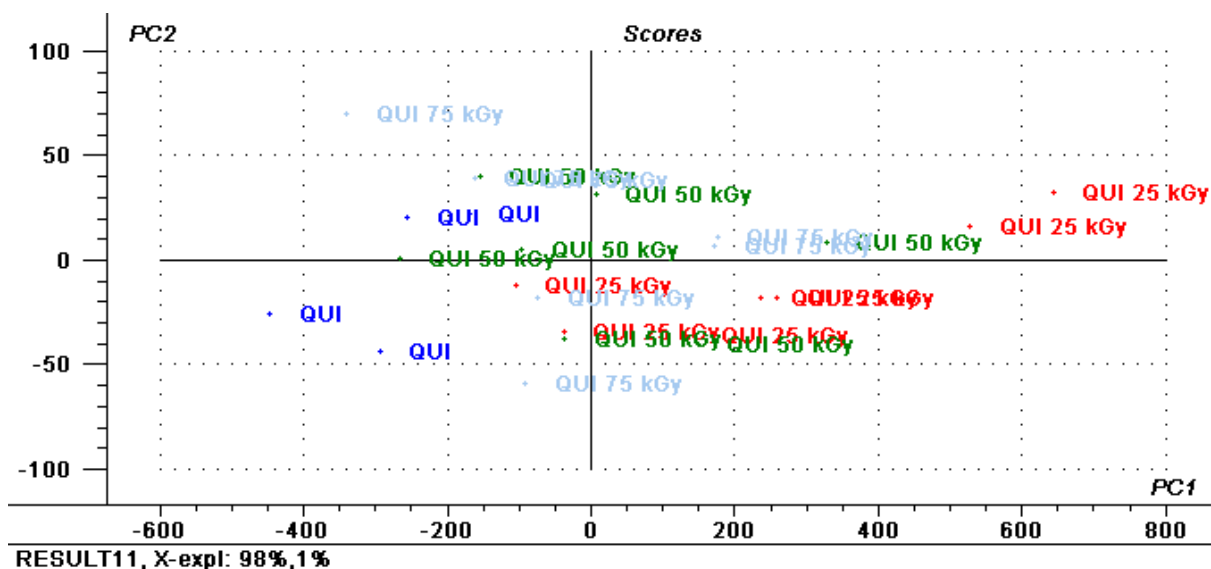
Os espectros para os filmes de quitosana nas doses 0, 25, 50 e 75 kGy são apresentados na Figura 32. Para os espectros da quitosana não foi possível identificar alterações entre as doses.

**Figura 32:** Espectros da quitosana para os filmes irradiados a diferentes doses: 0, 25, 50 e 75 kGy.



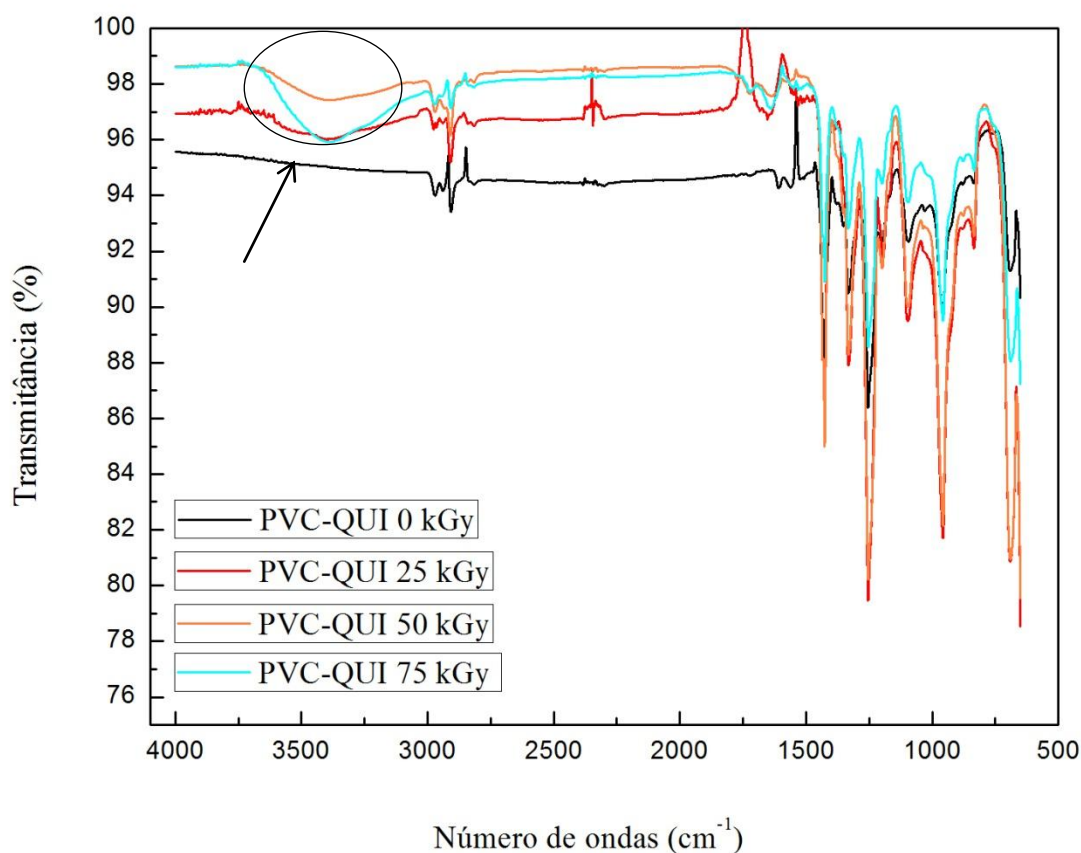
Como pode ser visto pela PCA (Figura 33) a radiação gama nas doses avaliadas não provocaram alterações significativas nos espectros, pois não houve a separação de grupos por dose de radiação.

**Figura 33:** Escores de PC1 X PC2 referente às amostras de filmes da quitosana antes e após a exposição à radiação gama.



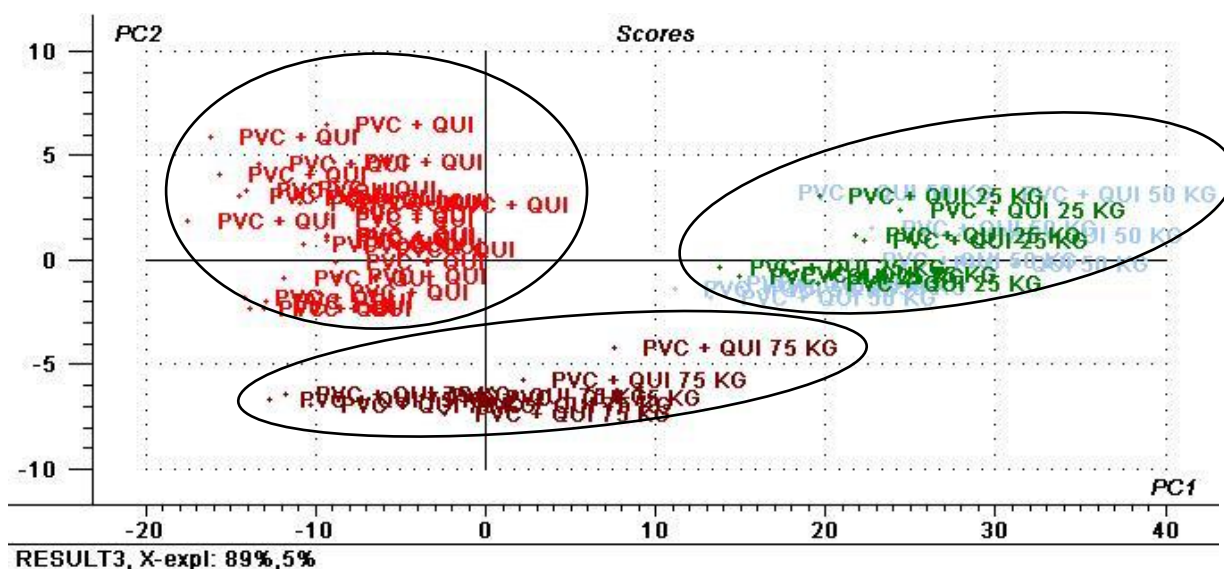
Os espectros obtidos para os filmes de PVC aditivado com quitosana irradiados com 0, 25, 50 e 75 kGy são apresentados na Figura 34. Observa-se, que nas doses utilizadas há um aumento no pico referente à hidroxila da quitosana, banda  $3287\text{ cm}^{-1}$ , de acordo com o aumento da dose de radiação. Provavelmente pode ter ocorrido a cisão de ligações glicosídicas que levou à formação do grupo hidroxila resultando na degradação da quitosana como mostrado por Wasikiewicz *et al.*, (2005).

**Figura 34:** Espectros de PVC aditivado com quitosana irradiados a diferentes doses: 0, 25, 50 e 75 kGy.



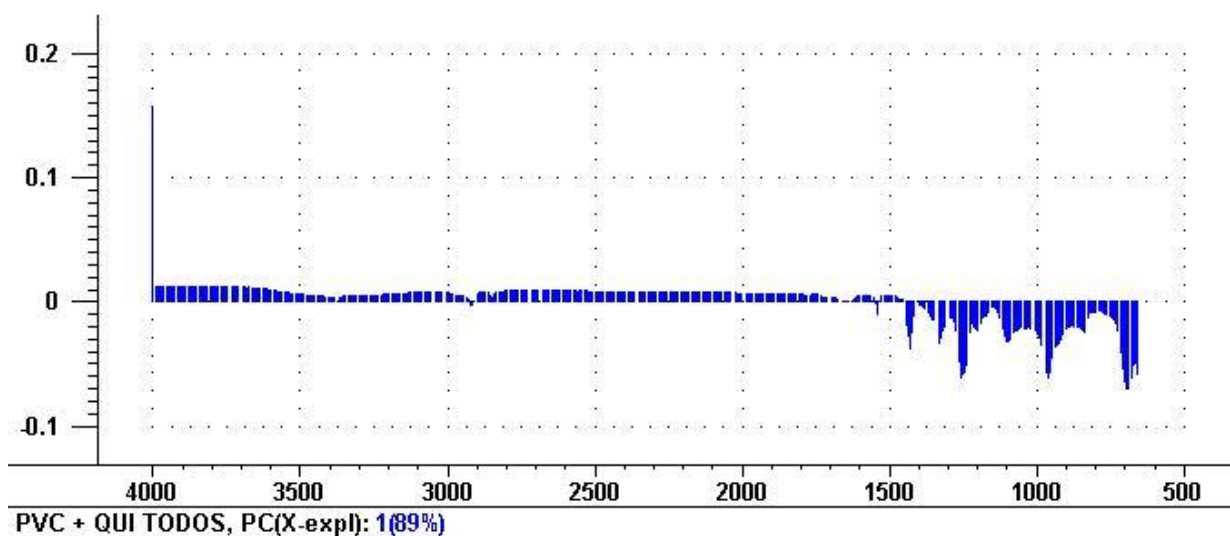
A PCA dos espectros dos filmes de PVC aditivado com quitosana encontra-se na Figura 35. Pode-se ver a formação de três grupos distintos. Sugerindo que houve mudança nas vibrações da estrutura química do polímero, após o processo de exposição à radiação gama, confirmando os resultados de amarelamento encontrados anteriormente, indicando degradação. Os grupos formados foram: PVC aditivado com quitosana (vermelho) que se encontra na esquerda da PC1, PVC aditivado com quitosana irradiados com as doses de 25 e 50 kGy (verde e cinza claro, respectivamente) que se encontra no lado direito da PC1 e PVC aditivado com quitosana irradiado a 75 kGy (marrom) localizado na parte inferior da PC2. A porcentagem de variância explicada pelas das PC1 e PC2 são, respectivamente, 89% e 5%.

**Figura 35:** Escores da PC1 X PC2 dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após o processo de exposição à radiação gama.



O gráfico dos pesos (Figura 36) destacou que as principais variáveis responsáveis pela formação do agrupamento observado entre as amostras no gráfico dos escores são  $1427\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação  $\text{CH}_2$ ,  $1257$  e  $1238\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação do C-H do  $\text{CHCl}$  e as bandas  $698$  e  $655\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-Cl, que são bandas características do PVC puro, e estão localizadas na parte inferior do gráfico. Essas características são semelhantes as dos filmes de PVC expostos ao processo de exposição à radiação gama.

**Figura 36:** Gráfico dos pesos dos escores da PCA dos filmes de PVC aditivado com quitosana após o processo de exposição à radiação gama nas doses de 0, 25, 50 e 75 kGy.



Por meio dos resultados obtidos fica expressiva a importância do estudo da PCA's, pois através dela podem-se observar as possíveis alterações nas vibrações das estruturas químicas dos polímeros que os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama causaram nos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana, que não foram evidenciadas apenas pelos espectros dos filmes.

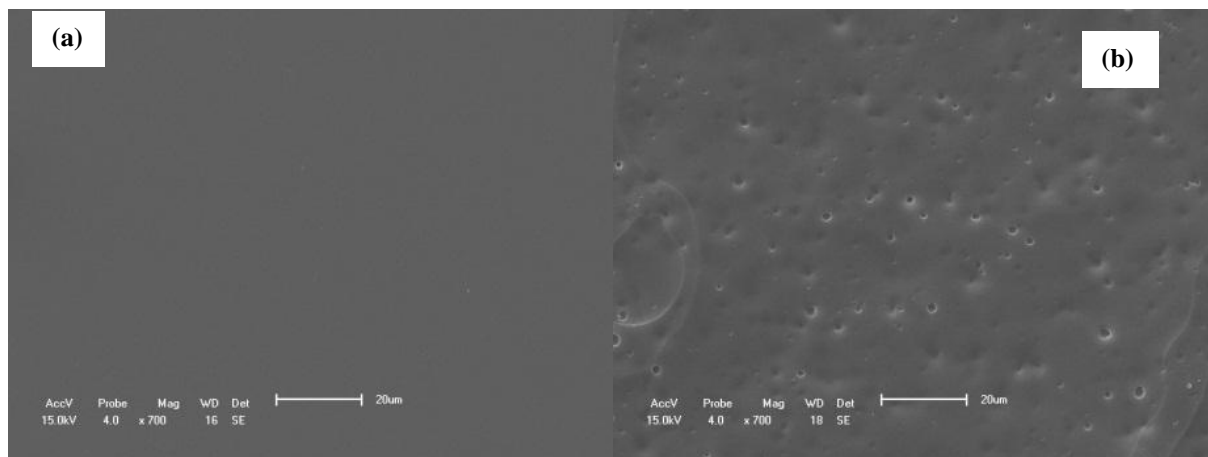
### 4.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES DE PVC ADITIVADO COM QUITOSANA E DOS POLÍMEROS PUROS

#### 4.3.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

##### 4.3.1.1 *Esterilização Térmica*

A morfologia da superfície dos filmes foi estudada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias dos filmes de PVC antes e após o processo de esterilização térmica estão apresentadas na Figura 37 (a, b). Pode-se observar que na Figura 37 (a), os filmes de PVC antes do processo de esterilização térmica apresentam-se uniformes e sem poros. Após o processo de esterilização térmica Figura 37 (b) os filmes apresentaram poros, provavelmente devido à degradação de sua estrutura química, levando a um rápido processo de degradação mostrado através da PCA dos espectros de infravermelho, que refletiram diretamente nas propriedades mecânicas de tração como mostrado no item 4.3.2.

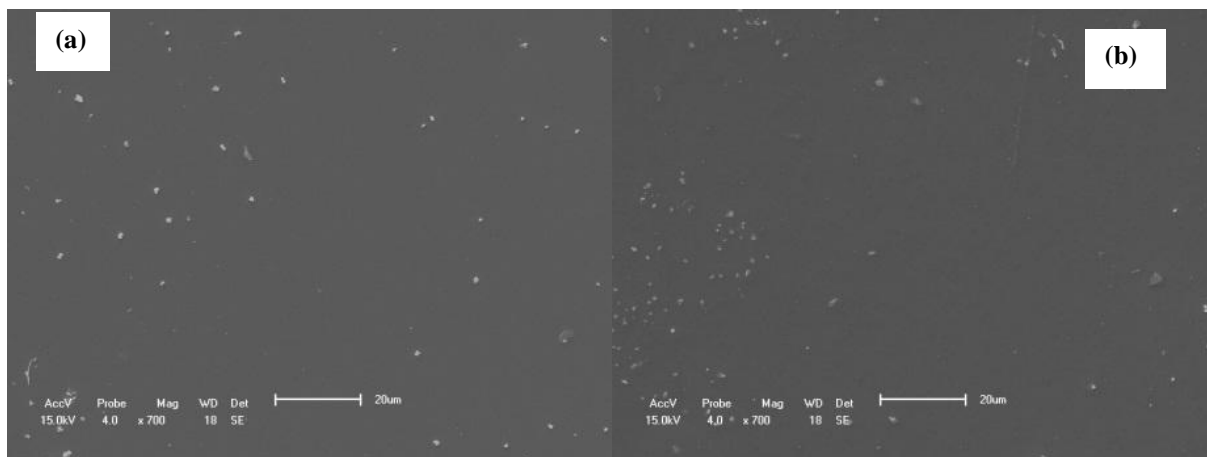
**Figura 37:** Micrografias de filmes de PVC antes da esterilização térmica com amplitude de 700x (a) e após (b).





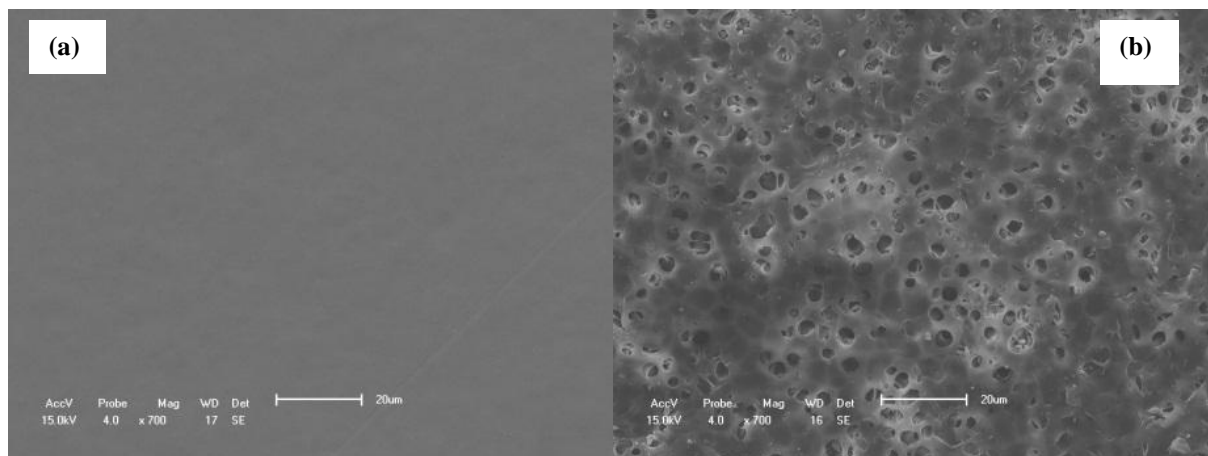
As micrografias dos filmes de quitosana antes do processo de esterilização térmica se encontram na Figura 38 (a) e após esse processo na Figura 38 (b). Os filmes da Figura 38 (a) se mostram uniformes com algumas partículas de quitosana não dissolvidas. Não se notou nenhuma diferença micrograficamente nestes filmes após o processo de esterilização térmica.

**Figura 38:** Micrografia do filme de quitosana antes do processo de esterilização térmica (a) e após (b) com amplitude de 700x.



Os filmes de PVC aditivado com quitosana se encontram na Figura 39. Esses filmes apresentaram-se lisos e uniformes antes do processo de esterilização térmica conforme a Figura 39 (a). Após o processo de esterilização térmica os filmes de PVC aditivados com quitosana (Figura 39 (b)) revelaram uma superfície porosa, semelhante ao ocorrido para o filme de PVC puro. Esse evento pode ser atribuído à degradação causada por esse processo de esterilização, confirmando o resultado da PCA dos espectros de infravermelho desses filmes.

**Figura 39:** Micrografias de filmes de PVC aditivados com quitosana antes do processo de esterilização térmica a (a) e após (b) com amplitude de 700x.

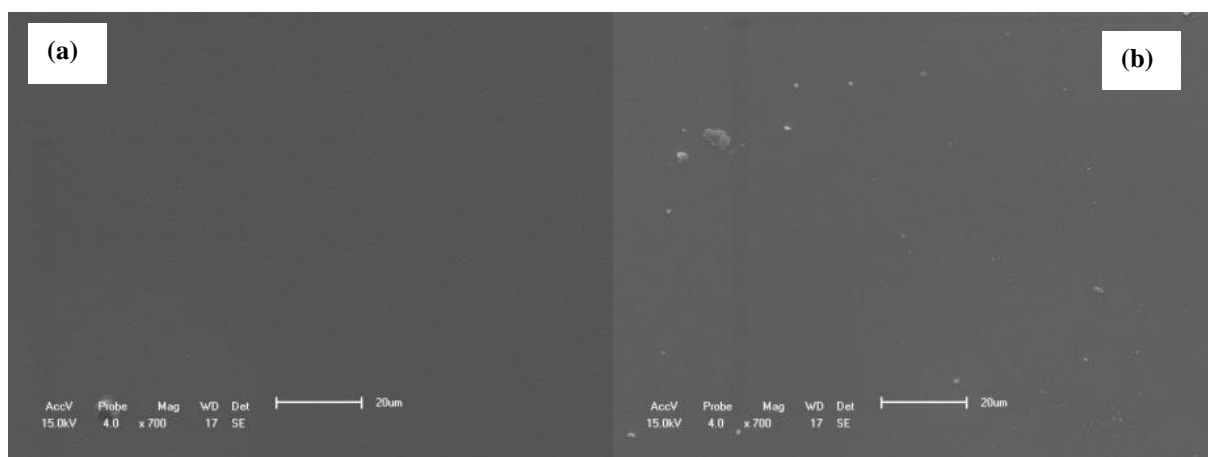


Através das figuras apresentadas podemos notar que um dos efeitos causados na superfície do filme após o processo de esterilização térmica é a formação de esporos que pode estar relacionada com a reticulação do polímero após esse processo.

#### 4.3.1.2 Esterilização Por Radiação Gama

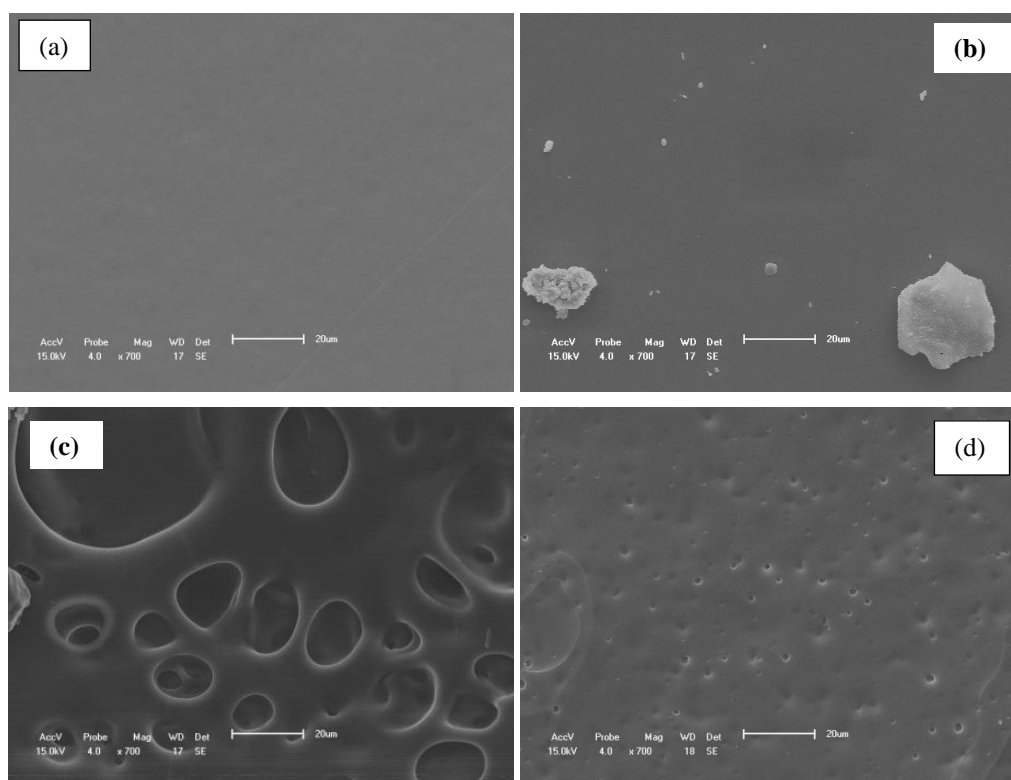
A Figura 40 apresenta micrografias dos filmes de PVC irradiados nas duas doses (0 kGy e 25 kGy). Os filmes de PVC após o processo de exposição à radiação gama para as doses citadas (Figura 40), não apresentaram diferenças significativas. Diferentemente do ocorrido para a PCA desses filmes.

**Figura 40:** Micrografias de filmes de PVC com magnificação de 700x irradiados a 0 kGy (a) e a 25 kGy (b).



A Figura 41 apresenta as micrografias dos filmes de PVC aditivado com a quitosana com 0, 50 e 75 kGy. Os filmes irradiados com 0 e 50 kGy (Figura 41 a, b) exibem superfícies homogêneas com algumas impurezas. Os filmes de PVC aditivado com a quitosana irradiados com 75 kGy (Figura 41, c), pode-se notar a presença de poros agrupados e muito semelhante ao filme esterilizado termicamente (Figura 41, d), provavelmente devido a degradação sofrida quando expostos a essa dose. Nota-se que o filme exposto a dose de 75 kGy foi o mais agredido do que os expostos a dose de 50 kGy. Esses dados são semelhantes aos resultados da PCA dos espectros desses filmes, onde a mesma identifica no mesmo agrupamento os filmes expostos a dose de 25 kGy com os da dose de 50 kGy separado dos da dose 75 kGy, confirmando a degradação revelada pela alteração da cor que foi mais pronunciada para essa dose.

**Figura 41:** Micrografias de filmes de PVC aditivados com quitosana com ampliação de 700 x, irradiados a 0 kGy (a); 50 kGy (b); 75 kGy (c); esterilizado termicamente (d).



Percebe-se que a nível vibracional dos grupos funcionais na estrutura do PVC e PVC/quitosana existe alteração na estrutura dos polímeros, mas nem sempre é possível

visualizar essas mudanças na morfologia dos filmes, porém essas alterações irão refletir nas propriedades mecânicas como apresentada a seguir.

#### ***4.3.2 Propriedades Mecânicas de Tração***

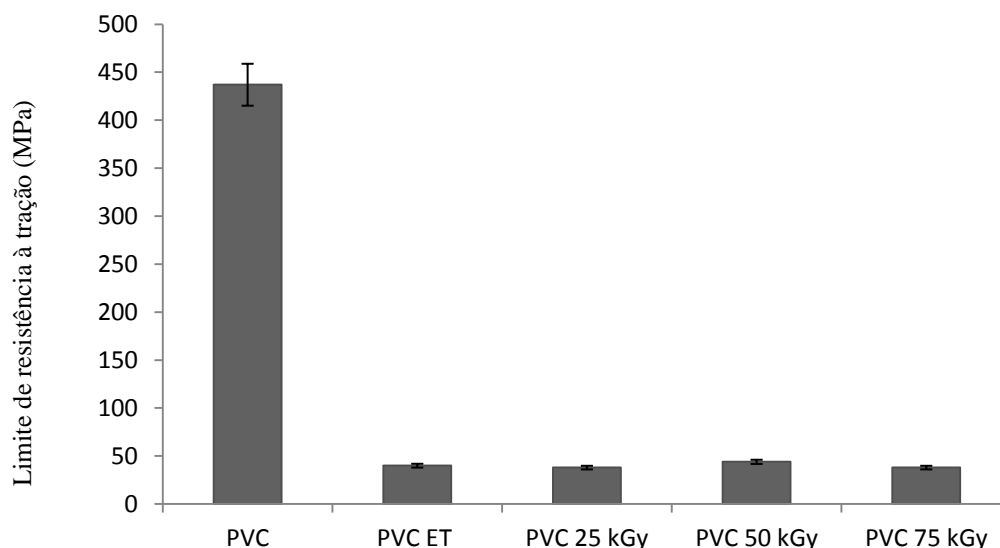
Foram realizados ensaios de tração para os filmes de PVC puro, quitosana pura e PVC aditivado com quitosana antes e após processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama. As propriedades mecânicas avaliadas, neste trabalho, foram: limite de resistência à tração, deformação específica e módulo de elasticidade.

Segundo Carnevarolo Jr (2006) a partir da curva de tensão versus deformação pode-se classificar os polímeros em frágil ou dúctil. Os polímeros que apresentam comportamento frágil não possuem ponto de escoamento e, deste modo, não se deformam plasticamente. Já os polímeros com comportamento dúctil apresentam limite de escoamento nítido e deformam-se plasticamente.

##### ***4.3.2.1 Limite de Resistência à Tração***

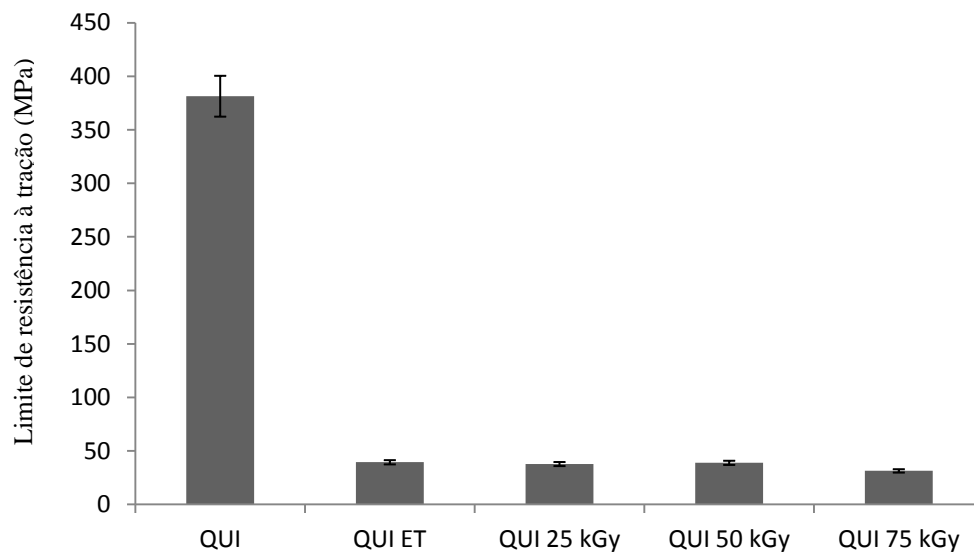
A Figura 42 apresenta os resultados dos limites de resistência para os filmes de PVC antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama para as doses de 25, 50 e 75 kGy. Pode-se observar que após os processos de esterilização térmica ou irradiação gama ocorreu uma queda brusca no limite de resistência a tração dos filmes de PVC. Nota-se que ocorreu uma diminuição de 90,83% para o filme esterilizado termicamente, e, respectivamente, 91,32%, 88,83% e 91,21% para os filmes irradiados a 25, 50 e 75 kGy, confirmando os resultados mostrados para a alteração de cor, dos estudos feitos através das PCA's e dos resultados do MEV, comprovando a degradação sofrida após esses processos. A irradiação gama pode ter ocasionado o processo de cisão de cadeia que pode ter causado a degradação do polímero conferindo-lhe a perda dessa propriedade, indicando uma diminuição da rigidez desse polímero, após os processos aos quais foram expostos. Esse fato também foi observado por Campi e colaboradores (2014), que em seu trabalho notaram a diminuição do limite de resistência em função do aumento da dose.

**Figura 42:** Limite de resistência à tração para os filmes de PVC antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.



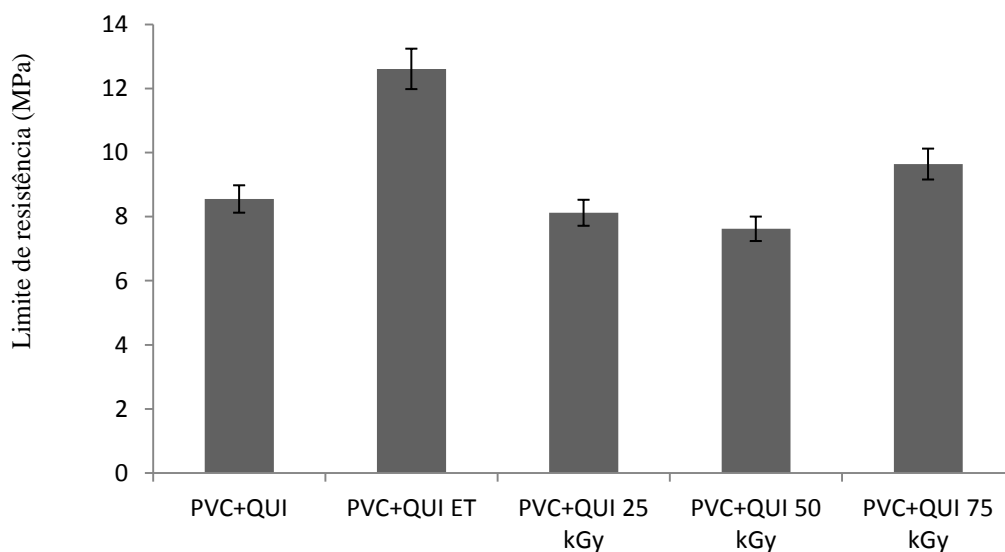
O limite de resistência à tração para o filme de quitosana é apresentado na Figura 43. Pode-se observar que o valor do limite de resistência à tração sofreu uma redução de 89,62% para o filme esterilizado termicamente, 89,62% para o filme irradiado a 25 kGy, 89,77% para o irradiado a 50 kGy e 91,73% para o irradiado a 75 kGy. Diminuindo, deste modo, a rigidez do polímero, após os processos aos quais foram expostos. As alterações das vibrações das bandas das estruturas químicas, desse polímero, mostradas através do resultado da PCA dos seus espectros influenciaram essa propriedade física. O filme de quitosana apresentou comportamento semelhante ao filme de PVC após os processos de esterilização térmica e exposição aos raios gama.

**Figura 43:** Limite de resistência à tração para os filmes de quitosana antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.



Na Figura 44, são apresentados os valores de limite de resistência à tração para os filmes de PVC aditivado com a quitosana. Pode-se notar que ocorreu um aumento em 47,48% e 12,74%, respectivamente para o filme esterilizado termicamente e irradiado a 75 kGy. Para os filmes irradiados a 25 e 50 kGy ocorreu uma diminuição de 5,02% e 10,87%, respectivamente.

**Figura 44:** Limite de resistência à tração para amostras dos filmes de PVC aditivado com quitosana após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.



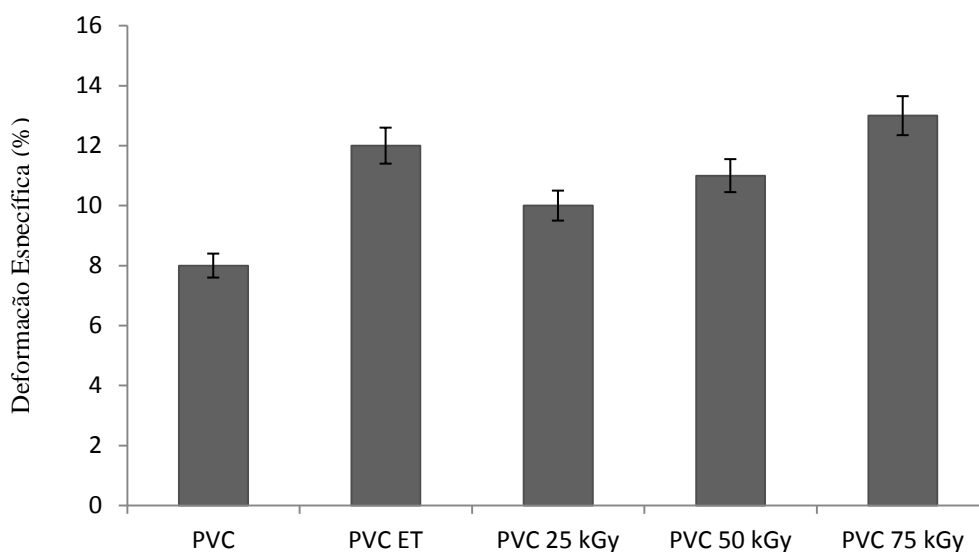
Provavelmente o que pode ter ocorrido para o filme de PVC aditivado com a quitosana após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama foi a cisão das cadeias, como ocorrido para o PVC. Silva *et al.*, (2013) notaram que a cisão de cadeia provoca diminuição da rigidez do polímero.

Com relação ao limite de resistência à tração, os filmes de PVC aditivado com quitosana foram mais estabilizados mecanicamente com a presença da quitosana.

#### 4.3.2.2 Deformação Específica

Os efeitos das técnicas de esterilização térmica e irradiação gama sobre os valores de deformação específica para os filmes de PVC podem ser observados na Figura 45. Observa-se que houve um aumento significativo nessa propriedade quando os filmes foram esterilizados termicamente e irradiados com as doses de 25, 50 e 75 kGy de 50%, 25%, 37,5% e 62,5%, respectivamente. Evidenciando, claramente uma alteração após a exposição térmica ou frente à radiação gama, como foi mostrado pela PCA dos espectros desses filmes. Tornando o material mais dúctil e, conseqüentemente, mais elástico após os processos aos quais foram expostos.

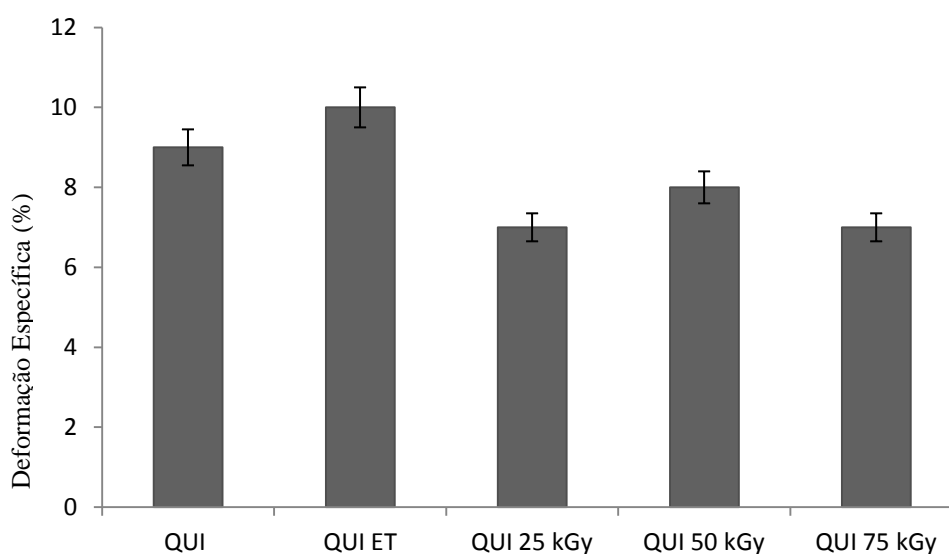
**Figura 45:** Deformação específica para as amostras dos filmes de PVC puro antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.



Através desses resultados, nota-se que os filmes de PVC antes dos processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama se apresentaram mais rígidos e frágeis, porém após esses processos, os mesmos se encontraram dúcteis e menos rígidos. Confirmando a degradação sofrida após os processos aos quais foram expostos.

Os dados para a deformação específica do filme de quitosana estão apresentados na Figura 46. Pode ser observado que o filme esterilizado termicamente sofreu um aumento de 11,11% para essa propriedade, e ocorreu uma redução de 22,22%, 11,11% e 22,22%, respectivamente, para os filmes irradiados a 25, 50 e 75 kGy. Esse fato é contrário ao que aconteceu com o filme de PVC. Essas reduções foram pequenas quando se compara com as reduções de tensão, caracterizando o polímero em frágil, após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama, mostrando claramente a sua degradação.

**Figura 46:** Deformação específica para as amostras dos filmes de quitosana pura antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.



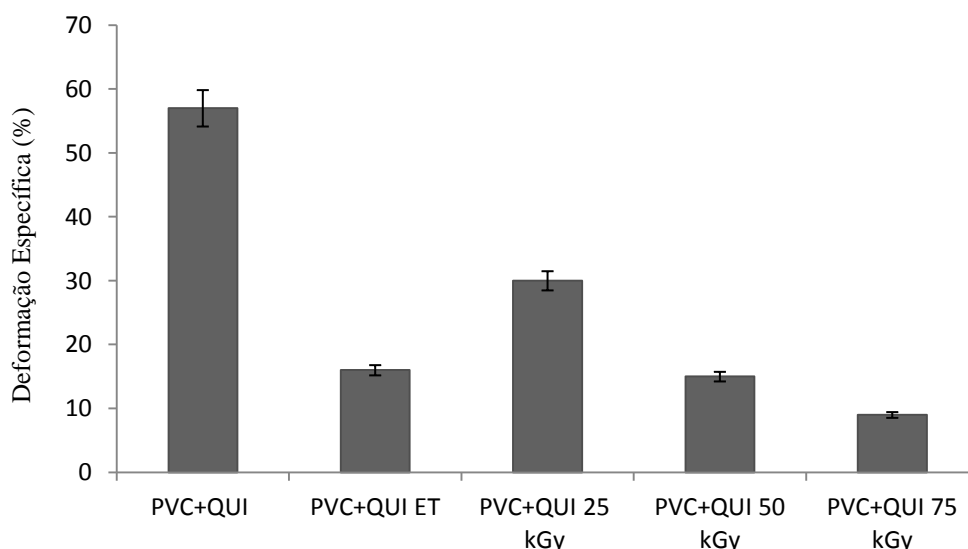
Os filmes de quitosana antes dos processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama, apresentam-se rígidos e dúctil, como os encontrados no trabalho de Chen *et al.*, (2015), porém diferente dos resultados encontrados por Garcia *et al.*, (2015), onde seus filmes apresentaram baixo limite de resistência e grande deformação específica.

Na Figura 47 se encontra os dados de deformação específica para os filmes de PVC aditivado com a quitosana. Pode-se notar uma queda brusca da deformação específica de 72%



para os filmes esterilizados termicamente e 47,3%, 73,7% e 84,2%, respectivamente, para os filmes irradiados a 25, 50 e 75 kGy, observa-se que essa propriedade diminuiu drasticamente com o aumento da dose de irradiação. Tornando o material frágil. Esses resultados estão semelhantes aos de Vinhas e colaboradores (2004), onde a adição de DEHP ao PVC apresentaram valores baixos de resistência a tração e porcentagem de alongamento, a partir da dose de 25 kGy. Também corroboram com os resultados encontrados por Bonilla *et al.* (2013), onde a adição da quitosana ao PLA ocasionou a diminuição da rigidez e da elasticidade.

**Figura 47:** Deformação específica para as amostras dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.



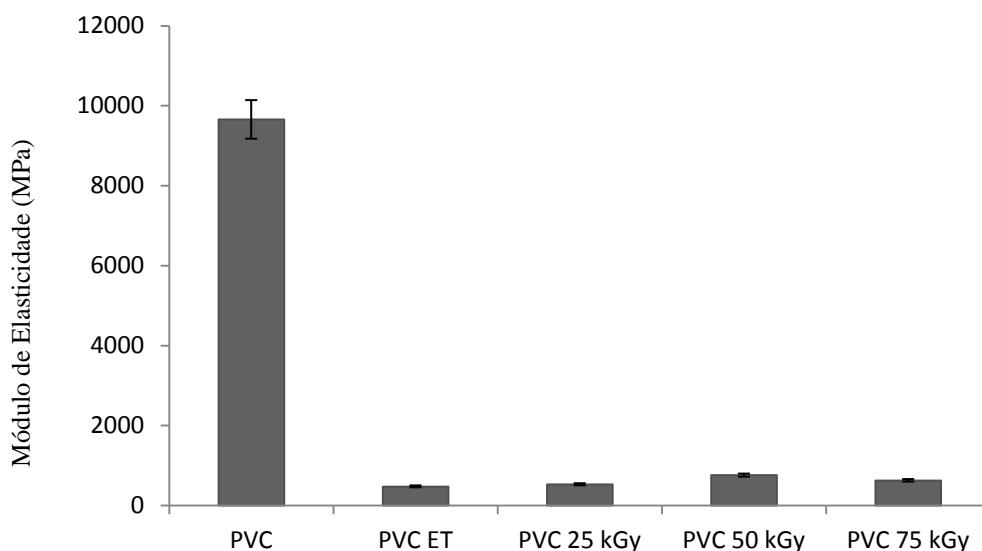
Esse comportamento do filme de PVC aditivado com a quitosana foi diferente do encontrado para o filme de PVC puro.

#### 4.3.2.3 Módulo de Elasticidade

A Figura 48 apresenta os valores do módulo de elasticidade para os filmes de PVC antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama. Foi observada uma queda brusca no módulo de elasticidade para os filmes de PVC (Figura 48) comparativamente aos filmes de PVC esterilizados termicamente ou expostos à radiação gama. Houve uma diminuição de 95,04%, 94,51%, 92,13% e 93,48%, respectivamente, para os filmes esterilizados termicamente e expostos à radiação gama nas doses de 25, 50 e 75

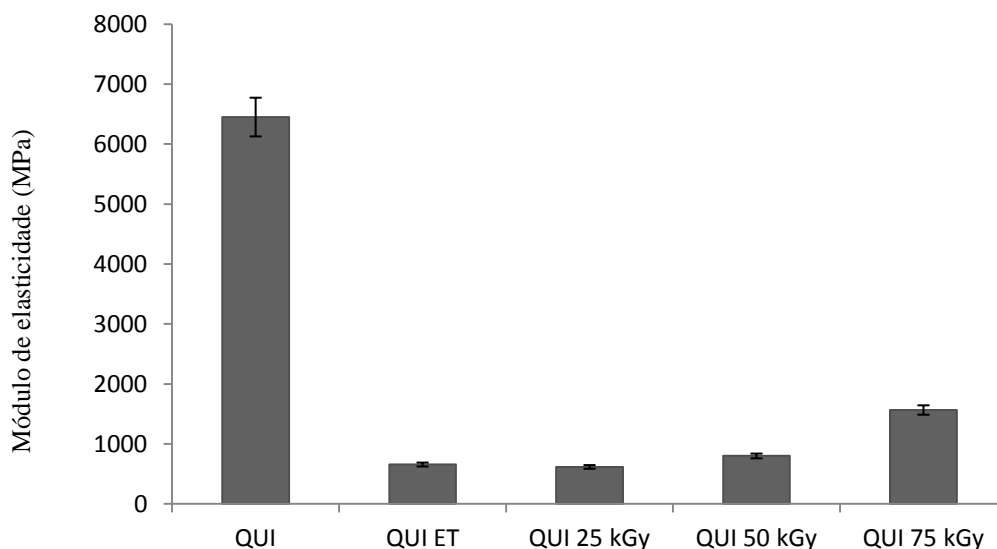
kGy. Esse resultado está de acordo com o de Silva *et al.*, (2013), onde os mesmos também notaram uma diminuição do módulo de elasticidade para os filmes de PVC irradiados. Os dados para construção dos gráficos se encontram no apêndice A.

**Figura 48:** Módulo de elasticidade para as amostras dos filmes de PVC puro antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.



Os filmes de quitosana para a propriedade do módulo de elasticidade (Figura 49), esterilizados termicamente, irradiados a 25, 50 e 75 kGy, sofreram uma diminuição de 90%, 90,4%, 87,6% e 75,72% respectivamente, evidenciando uma alteração devido ao processo de esterilização térmica, evidenciado pela PCA dos espectros desse filme, e da exposição à radiação gama. Esse fato ocorreu provavelmente devido a diminuição da massa molar desse polímero, que levou a formação de cisão por cadeia após os processos aos quais foram expostos. Os dados para a produção dos gráficos se encontram no apêndice A.

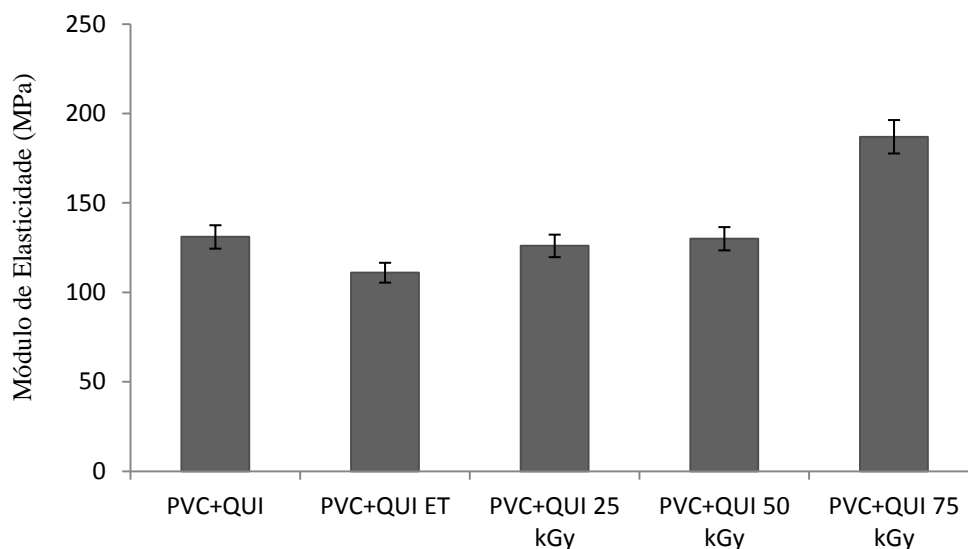
**Figura 49:** Módulo de elasticidade para as amostras dos filmes de quitosana pura antes e após os processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.



Após o processo de exposição à radiação gama as propriedades físicas limite de resistência e módulo de elasticidade para os filmes de quitosana diminuíram, tornando o polímero dúctil, elástico e menos rígido. O que pode ter ocorrido foi à formação de reações de cisão de cadeia através das ligações glicosídicas, que diminuem o limite de resistência e o módulo de elasticidade desse polímero ou a dissociação das ligações C-H e C-OH como ocorrido em outros trabalhos na literatura (TAHTAT *et al.*, 2012; KHAN *et al.*, 2013; ISLAM; UASIN; REHMAN, 2014). Ocorrendo o inverso do que aconteceu no trabalho de Garcia *et al.*, (2015), onde após a exposição aos raios gama o limite de resistência aumentou e a deformação diminuiu.

A Figura 50 mostra que houve um aumento para o módulo de elasticidade de 42,7% para o filme de PVC aditivado com a quitosana quando irradiado a 75 kGy, e apresentou uma queda de 3,8% e 0,8% para os filmes irradiados a 25 e 50 kGy, e uma diminuição de 15,3% para o filme esterilizado termicamente, tornando-se assim em um material menos rígido, após esterilização térmica e exposição à radiação nas doses de 25 e 50 kGy.

**Figura 50:** Módulo de elasticidade para as amostras dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.



Após o processo de esterilização térmica os filmes de PVC aditivados com a quitosana se apresentaram rígidos, frágeis e com menos elasticidade. E quando irradiados ocorreu uma pequena diminuição da rigidez para as doses de 25 e 50 kGy e aumentou para a dose de 75 kGy, apresentaram-se com grande fragilidade.

Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que o PVC aditivado com a quitosana não mudou muito após os processos de esterilização térmica e exposição aos raios gama.

Os resultados apresentados pelos gráficos de limite de resistência à tração, deformação específica e módulo de elasticidade confirmaram as alterações observadas através da forma física (mudança de coloração), os resultados da PCA (agrupamentos distintos) e também a microscopia eletrônica de varredura (presença de poros; materiais dúcteis ou frágeis), confirmando as possíveis cisões por cadeia sofridas por esse polímero.

### 4.3.3 Propriedades Térmicas

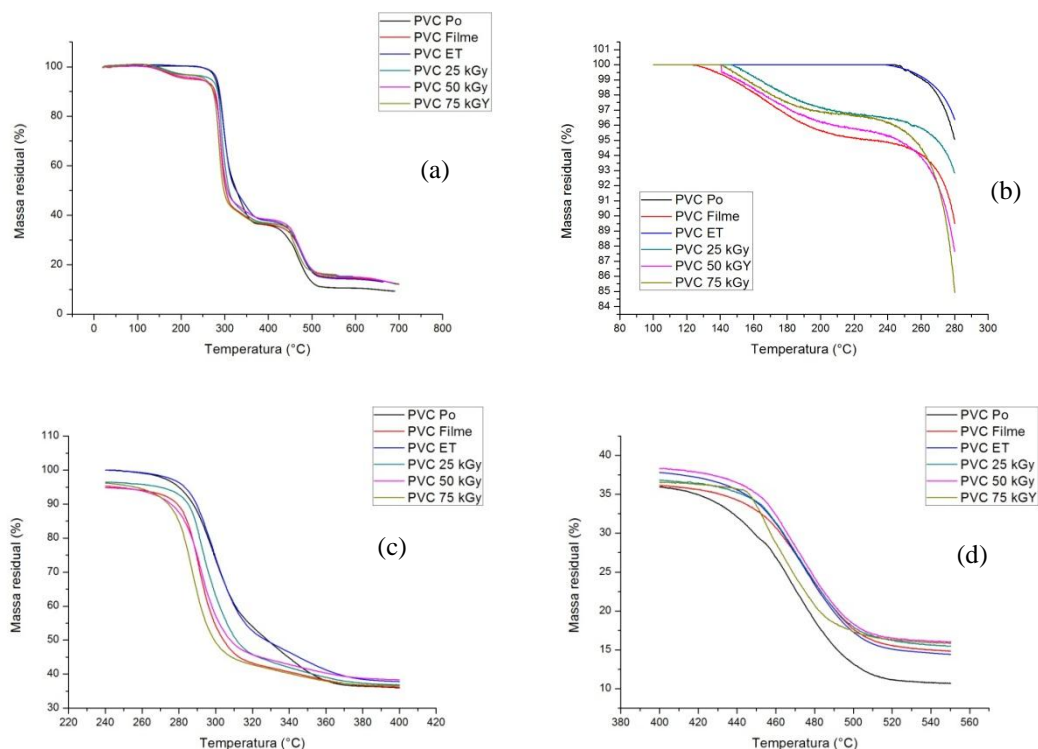
#### 4.3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Essa técnica foi utilizada para avaliação da estabilidade dos filmes após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama. Essa análise descreve as alterações de

massa de uma amostra, sob a forma de produtos voláteis em função da temperatura ou do tempo. Os polímeros quando são submetidos a um tratamento térmico podem apresentar alterações estruturais distinguidas através de ruptura de suas ligações químicas nas cadeias principais e laterais (RODOLFO; MEI, 2007).

A Figura 51 apresenta as curvas de decomposição térmica do PVC em pó (como obtido da empresa) e também dos filmes de PVC antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama. A análise da TGA do PVC em pó apresentou três estágios de degradação, o primeiro iniciou em 240 – 350 °C, com perdas de 59,20% em massa, que se refere à perda de HCl, e conduz à formação de sequências de polienos. O segundo estágio que está associado com a maior parte da desidrohalogenação ocorre em cerca de 350 – 500 °C com uma perda de massa de 27,60%. O terceiro estágio pode ser associado à decomposição da estrutura da cadeia principal ocorrendo a cerca de 500 – 600 °C com perda de massa de 2,65% restando um resíduo de 10,55% em massa. Esses dados estão de acordo com os encontrados na literatura (PITA; MONTEIRO, 1996; ZULFIQAR; AHMAD, 1999; CASTRO *et al.*, 2012; FANG *et al.*, 2013). Os dados de perda de massa para o PVC se encontram na Tabela 5.

**Figura 51:** Curvas de TGA dos filmes de PVC puro antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama inteira (a) e ampliada por estágio de degradação (b, c, d).



ET: Esterilização térmica.

**Tabela 5:** Dados obtidos das curvas de TG das amostras dos filmes de PVC.

Amostras	1º Estágio	M (%)	2º Estágio	M (%)	3º Estágio	M (%)	Resíduos M (%)
PVC Pó	240 - 350	59,20	350-500	27,60	500-600	2,65	10,55
PVC Filme	123 - 320	56,72	320 - 420	7,64	420 - 600	21,08	21,08
PVC ET	239 - 360	58,74	360 - 500	23,99	500-600	3,13	14,14
PVC 25 kGy	146 - 320	54,20	320 - 420	9,33	420 - 600	21,49	14,98
PVC 50 kGy	140 - 320	54,28	320 - 420	7,87	420 - 600	22,85	15,00
PVC 75 kGy	139 - 320	57,25	320 - 420	6,45	420 - 600	21,30	15,00

ET: Esterilizado termicamente.

M: Massa.

As curvas de TGA dos filmes de PVC antes e após o processo de exposição à radiação gama com doses de 25, 50 e 75 kGy, tiveram um estágio anterior ao primeiro que vai de 123 - 230 °C que pode está atribuída ao THF residual com cerca de 4,08% em média de perda de massa. Esse fato da presença do THF residual também foi encontrado em outros

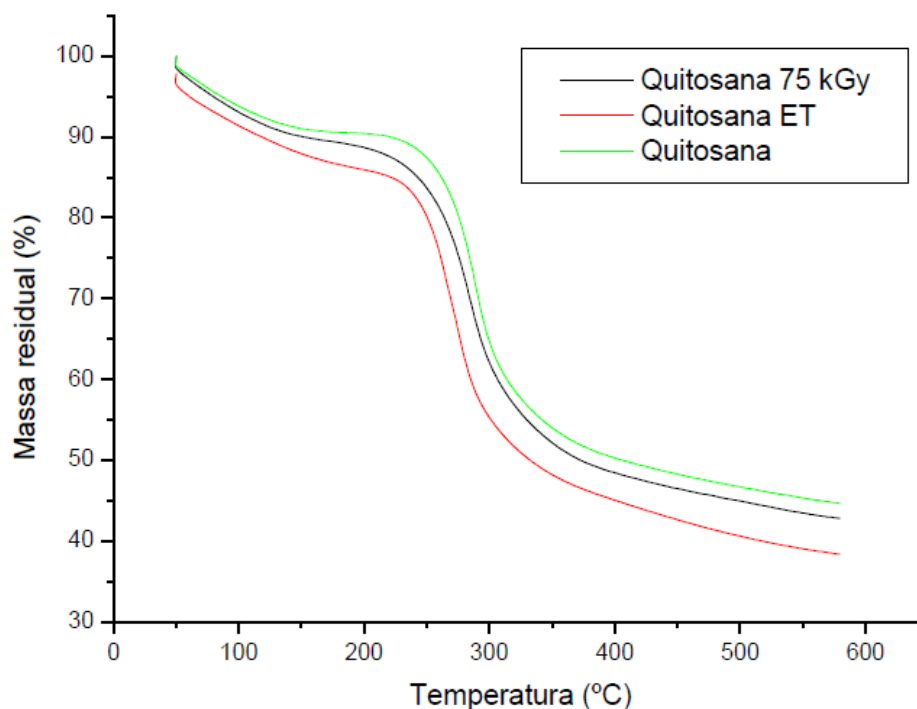
trabalhos na literatura (PITA; MONTEIRO, 1996; ARAÚJO; PIRES, 2013). Esse resultado é um fator importante para a indústria já que a temperatura de processamento do PVC ocorre entre 140 – 220 °C (RODOLFO Jr.; MEI, 2007).

O primeiro estágio de degradação do PVC esterilizado termicamente 239 – 360 °C com 58,74% em massa, o segundo estágio referente à maior parte da ocorreu 360 – 500 °C com 23,99% de perda de massa e o terceiro estágio ocorreu entre 500 – 600 °C com 3,13% de perda de massa ficando um resíduo de 14,14% em massa. Para o filme esterilizado termicamente não foi observado o estágio que revelou a presença do THF residual, provavelmente durante o processo de esterilização o THF residual tenha se evaporado.

Pode-se notar que com o aumento da dose de radiação, houve uma diminuição da temperatura de início de degradação do PVC, provavelmente devido à cisão de cadeias sofrida durante a irradiação, confirmando todos os resultados analisados até esse momento. Esse resultado está de acordo com o ocorrido no trabalho de Boughattas *et al.*, (2015). Pelos dados pode-se notar que a radiação gama ou o processo de esterilização térmica influenciou a perda de massa no primeiro estágio de degradação com relação ao filme não exposto a esses processos e diminuíram a quantidade dos resíduos em 29,87% em média.

As curvas das análises termogravimétricas dos filmes de quitosana pura antes e após processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama se encontram na Figura 52. A degradação térmica da quitosana sucedeu em três estágios: processo de desidratação, decomposição do biopolímero e geração de material carbonizado. Na faixa de temperatura entre 50 - 150 °C, a perda de massa pode ser associada à dessorção da água presente na superfície do polímero. Na faixa entre 150 - 450 °C foi observado o processo principal de degradação térmica. Nesta última etapa acontece a liberação de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>COOH. Finalmente, na faixa de 450 - 600 °C houve a liberação de CH<sub>4</sub> (BRITO; CAMPANA FILHO, 2007; CORAZARRI *et al.*, 2015). O percentual de perda de massa das amostras de quitosana em cada estágio da degradação, e a massa residual estão apresentadas na Tabela 6.

**Figura 52:** Curvas de TGA para os filmes de quitosana pura antes e após processos de esterilização térmica (ET) ou exposição à radiação gama.



Fonte: Souza (2015).

**Tabela 6:** Dados obtidos das curvas de TG das amostras de quitosana.

Amostras	Perda de Massa (%)			Massa residual (%)
	1° Estágio	2° Estágio	3° Estágio	
	(50-150 °C)	(150-450 °C)	(450-600 °C)	
Quitosana pura	9,00	42,70	3,60	44,70
Quitosana ET	10,00	45,30	4,30	30,30
Quitosana 75 kGy	10,00	43,50	3,70	42,80

Fonte: Souza (2015).

ET: Esterilizado termicamente.

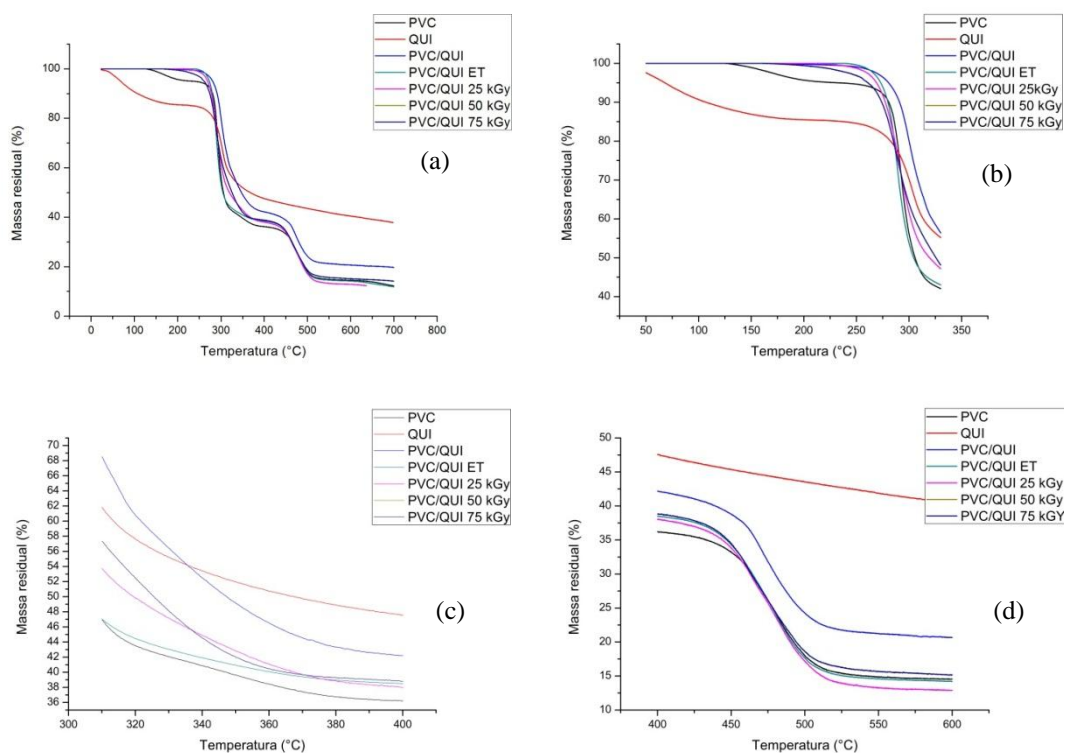
Como pode ser observado na Tabela 6 o processo de esterilização térmica foi o que mais agrediu a quitosana. Esse fato confirma o resultado da PCA dos filmes de quitosana esterilizados termicamente.

Na Figura 53 são apresentadas as curvas termogravimétricas de PVC aditivado com quitosana. Pode-se notar que as curvas do PVC aditivado com quitosana apresentaram um comportamento semelhante ao da curva do PVC puro, porém percebe-se uma pequena



estabilização nos três estágios de decomposição do PVC aditivado com a quitosana, confirmando os resultados dos ensaios mecânicos para esses filmes. O primeiro estágio ocorreu no intervalo de temperatura de 212 - 316 °C com uma redução de 38,61% em massa, no segundo estágio de 316 - 414 °C ocorreu uma perda de 19,93% e no terceiro estágio de 414 - 600 a perda de massa foi de 21,02% e como resíduos 20,44% em massa. Esses resultados corroboram com o encontrado na literatura (SOBAHI; MAKKI; ABDELAAL, 2013). A porcentagem da perda de massa das amostras de PVC aditivado com quitosana antes e após os processos de esterilização em cada estágio da degradação se encontram na Tabela 7.

**Figura 53:** Curvas de TG dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama, de PVC e de quitosana.



ET: Esterilizado termicamente.

**Tabela 7:** Dados obtidos das curvas de TG das amostras de PVC aditivado com quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama, PVC puro e quitosana pura.

Amostras	Perda de Massa (%)						
	1º Estágio (°C)	M (%)	2º Estágio (°C)	M (%)	3º Estágio (°C)	M (%)	Resíduos (%)
PVC	123 – 320	56,72	320 - 420	7,64	420 - 600	21,08	14,56
Quitosana	50-150	9,00	150-450	42,70	450-600	3,60	44,7
PVC + QUI	203 - 318	38,61	318 - 414	19,93	414 - 600	21,02	20,44
PVC ET	230 - 360	58,74	360 – 500	23,99	500 - 600	3,14	14,14
PVC + QUI ET	245 - 307	57,71	307 - 410	9,24	410 - 600	24,24	13,81
PVC 25 kGy	146 - 320	54,20	320 - 400	9,44	400 - 600	21,49	14,98
PVC + QUI 25 kGy	224 - 311	46,53	311 - 418	16,20	418 - 600	24,62	12,65
PVC 50 kGY	140 - 320	54,28	320 - 420	7,87	420 - 600	22,85	25,00
PVC + QUI 50 kGy	179 – 307	41,93	307 - 403	19,25	403 - 600	23,86	14,96
PVC 75 kGY	139 - 320	57,25	320 - 420	6,45	320 - 420	21,30	15,00
PVC + QUI 75 kGy	175 - 305	39,23	305 – 406	22,34	406 - 600	23,85	14,58

ET: Esterilizado termicamente.

Pode-se observar que a degradação térmica do PVC aditivado com quitosana começa a uma temperatura mais elevada (203 °C) que o PVC puro (123 °C) e a perda de massa da temperatura de 200 – 320 °C é em torno de 38,61% para o PVC aditivado com a quitosana bem menor que para o PVC puro 56,63% aproximadamente.

Através da tabela observa-se que houve uma diminuição da temperatura de início de degradação térmica para os filmes de PVC aditivado com quitosana, porém em comparação com o PVC houve uma pequena estabilização térmica.

#### 4.3.3.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Essa técnica afere o fluxo de calor quando a amostra é submetida a uma faixa de temperatura, a aquecimento ou resfriamento. O calor absorvido (endotérmico) ou liberado (exotérmico) pela amostra é registrado em um termograma (ALVES; RODOLFO Jr., 2006).

No planejamento de processamento dos produtos poliméricos a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é um parâmetro muito importante, pois o tamanho das cadeias do polímero estar diretamente relacionado com o valor da  $T_g$  (VINHAS, 2004).

Na Tabela 8 é apresentada a  $T_g$  da quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama. A  $T_g$  da quitosana foi encontrada em 85,00 °C. Esse valor é menor que o encontrado na literatura, em volta de 115 °C para o primeiro evento endotérmico (TONHI; PLEPIS, 2002; SANTOS *et al.*, 2003).

**Tabela 8:** Temperaturas de transição vítrea dos filmes de quitosana, antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.

Amostra	$T_g$ (°C)
QUI (filme)	85,00
QUI ET	82,43
QUI 25 kGy	88,69
QUI 50 kGy	109,18
QUI 75 kGy	109,75

QUI ET: Quitosana esterilizada termicamente.

Pode-se observar que a  $T_g$  da quitosana diminuiu após o processo de esterilização térmica, provavelmente devido à cisão de suas cadeias, confirmando os dados dos ensaios mecânicos para esses filmes. No entanto, o processo de exposição à radiação gama aumentou a  $T_g$  em função do aumento da dose atingindo 109 °C. Esse aumento sugere uma reticulação na estrutura do polímero e diminuição da transparência. Esse resultado é oposto ao encontrado por Rahman e colaboradores (2013) notaram a diminuição da  $T_g$  em seu trabalho.

A  $T_g$  do filme do PVC foi de 88,47 °C, semelhante ao PVC em pó que foi 88,97 °C. A Tabela 9 mostra todos os resultados obtidos para os filmes de PVC puro e PVC aditivado com quitosana, antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama. Observa-se que houve apenas uma  $T_g$  para o filme de PVC aditivado com a quitosana, indicando miscibilidade entre os dois polímeros.

**Tabela 9:** Temperaturas de transição vítrea dos filmes de PVC e PVC aditivado com a quitosana antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.

Amostras	T <sub>g</sub> (°C)
PVC P6	88,97
PVC Filme	88,47
PVC/QUI	90,40
PVC ET	88,33
PVC/QUI ET	85,00
PVC 25 kGy	87,61
PVC/QUI 25 kGy	87,00
PVC 50 kGy	88,90
PVC/QUI 50 kGy	85,86
PVC 75 kGy	88,76
PVC/QUI 75 kGy	85,00

ET: Esterilização térmica.

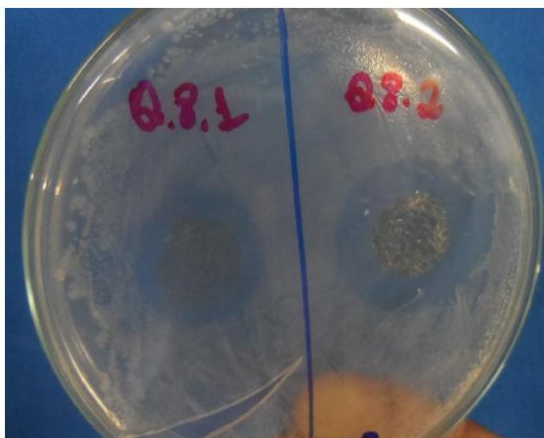
Nota-se que os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama não influenciou muito a T<sub>g</sub> do PVC. Porém, para os filmes de PVC aditivados com quitosana houve um aumento de 1,43 °C, antes dos processos, contudo, após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama nas doses de 25, 50 e 75 kGy, sofreram uma diminuição de 3,47, 1,47, 2,61 e 3,47 °C, respectivamente em relação ao filme de PVC puro expostos aos mesmos processos. Esse fato sugere que houve a cisão de suas cadeias poliméricas, deixando esses filmes mais frágeis. Esse resultado confirma os resultados de ensaio mecânico e os da PCA.

Para o processo de esterilização térmica a quitosana diminuiu a sua T<sub>g</sub> em 2,57 °C após esse processo. O filme de PVC aditivado com a quitosana diminuiu 2,67 °C. Esse fato mostra que a presença da quitosana pode ter contribuído para a diminuição da T<sub>g</sub> do PVC aditivado com a mesma após esse processo de esterilização térmica.

#### 4.4 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

Os testes de atividade antimicrobiana para filmes de quitosana pura foram realizados e foi verificada a formação de um halo de inibição ao crescimento microbiano ao redor do disco do filme de quitosana (Figura 54). Esse dado se fundamenta com os citados na literatura, ficando evidente que os filmes de quitosana pura apresentam atividade antimicrobiana (DAMIAN *et al.*, 2005; PENICHE; ARGUELLES-MONAL; GOYCOOLEA, 2008; CARVALHO *et al.*, 2011).

**Figura 54:** Ensaio da atividade antimicrobiana para o filme de quitosana pura.



Fonte: Souza 2015.

No entanto, não se constatou a formação do halo de inibição ao redor do disco de PVC puro e de PVC aditivado com quitosana. Possivelmente, a baixa percentagem de quitosana na mistura foi insuficiente para atribuir atividade antimicrobiana ao material.

## 5 CONCLUSÕES

Os filmes de PVC esterilizados a partir de 50 kGy apresentaram mudança de cor. Todos os filmes de quitosana mudaram de cor após o processo de exposição à radiação gama. Os filmes de PVC aditivados com quitosana apenas os irradiados com a dose de 75 kGy apresentou mudança na coloração. Isso pode indicar uma maior estabilização.

Foi encontrada mudança no espectro dos filmes de PVC após os processos de esterilização térmica ou exposição aos raios gama. Não foram encontradas mudanças químicas pela análise dos espectros tanto dos filmes de quitosana, quanto dos filmes de PVC aditivado com a quitosana após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.

As análises das PCA's feitas partir dos espectros de infravermelho das amostras dos filmes de PVC antes e após os processos de esterilização térmica mostraram a formação de dois grupos, e após a exposição aos raios gama mostraram a formação de quatro grupos. As PCA's dos filmes de quitosana apenas identificou a formação de grupos para os filmes esterilizados termicamente. E para os filmes de PVC aditivado com a quitosana houve formações de grupos após exposição aos dois processos.

Os filmes de PVC e quitosana mostraram alterações significativas nas propriedades mecânicas estudadas após esterilização térmica ou exposição à radiação gama. Os filmes de PVC puro e quitosana apresentaram modificações expressivas quanto ao limite de resistência e no módulo de elasticidade, porém manteve-se constante os valores de deformação específica. Contudo, os filmes de PVC aditivados com quitosana mantiveram constantes os valores de tensão na força máxima e módulo de elasticidade, apresentando modificações apenas nos valores da sua deformação específica. Isso tanto para os processos de esterilização térmica tanto quando expostos à radiação gama.

O comportamento térmico dos filmes de PVC aditivado com quitosana, antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama mostraram pela análise das curvas de TGA uma diminuição de perda de massa no primeiro estágio de degradação com relação ao filme de PVC puro.

Os processos de esterilização térmica ou exposição aos raios gama não modificaram a  $T_g$  do PVC. A  $T_g$  dos filmes de quitosana diminuiu com a esterilização térmica e aumentou quando os filmes foram expostos aos raios gama. Com relação à  $T_g$  dos filmes de PVC

aditivado com quitosana todos mostraram que  $T_g$  diminuiu em função dos processos térmico e de exposição à radiação gama.

Os filmes de PVC e PVC aditivado não apresentaram atividade antimicrobiana, possivelmente devido ao baixo percentual de quitosana presente na mistura.

Diante das conclusões apresentadas alguns estudos podem ser realizados para dar continuidade a este trabalho. Para trabalhos futuros sugere-se:

- Adição de um aditivo compatibilizante, que melhore a interação entre os dois polímeros durante a mistura;
- Utilização de outro método de processamento, como por exemplo, extrusão ou injeção;
- Avaliação das propriedades dos filmes de PVC aditivado com maiores percentuais de quitosana;
- Utilização de outros métodos para avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes de PVC aditivado com a quitosana.

## REFERÊNCIAS

- ABATTI, L.; DOMINGUES Jr., N. S. Estudo do Comportamento de Compostos de PVC com Adição de Amido. **Polímeros**, vol. 21, nº 2, p. 151-155, 2011.
- ADAMS, M. J. “**Chemometrics in Analytical Spectroscopy**”, The Royal Society of Chemistry. Springer Verlag, Cambridge (1995).
- AGALLOCO, J. P.; CHARLETON, F. J. Microbiology of Sterilization Process. **Validation of Pharmaceutical Process**. Third Edition, p. 161, 2008.
- AKOVALI, G. Plastic materials: polyvinyl chloride (PVC). **Toxicity of Building Materials**, p. 23-53, 2012.
- ALBUQUERQUE, M. C. C. de; LIMA, T. A. de; AQUINO, K. A. da S.; ARAÚJO, E. S. Sonochemical synthesis of stibnite nanoparticles and their use as radiolytic stabilizer in Polyvinyl Chloride matrix. **2011 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011** Belo Horizonte, MG, Brazil, 2011.
- ALISHASHI, M.; AIDER, M. Applications of Chitosan in the seafood industry and aquaculture: A review. **Food and Bioprocess Technology**, p. 817-830, 2012.
- ALVES, J. P. D.; RODOLFO Jr., A. Análise do Processo de Geleificação de Resinas e Compostos de PVC Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 2, p. 165-173, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-12**: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. United States, 2012.
- ARAÚJO, E. S. Degradação e Estabilidade Radiolítica do Policarbonato. **Tese de Doutorado**. São Paulo, 1993.
- ARAÚJO, R. G.; PIRES, A. T. N. Nanocompósitos PVC/Nanotubos de Carbono: Avaliação da Resistividade Elétrica e Efeito do Solvente Utilizado na Obtenção dos Nanocompósitos nas Propriedades Térmicas. **Polímeros**, vol. 23, nº 6, p. 839-843, 2013.
- BAIER, R. E.; MEYER, A. E. NATRELLA, J. R. Implant surface physics and chemistry: Improvements and impediments to bioadhesion. Proc. **Second International Congress on Tissue Integration in Oral, Orthopedic and Maxiclofacial Reconstruction**, Minneapolis, MN, 240, September, 1990.



BAI, X. Y.; WANG, Q. W.; SUI, S. J.; ZHANG, C. S. The effects of wood-flour on combustion and thermal degradation behaviors of PVC in wood-flour/poly(vinyl chloride) composites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. Vol. 91, nº 1, p. 34-39, May 2011.

BALZER, P. S.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D.; SOLDI, V.; RODOLFO Jr., A.; FELTRAN, M. B. Estudo das Propriedades Mecânicas de um Composto de PVC Modificado com Fibras de Bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 1, p. 1-4, 2007.

BANO, I.; MUHAMMAD, A. G.; YASIN, T.; HUANG, Q. PALAPARTHI, A. D. S. Characterization and potential applications of gamma irradiated chitosan and its blends with poly(vinyl alcohol). **International Journal of Biological Macromolecule**. Vol. 65, p. 81-88, April 2014.

BELTRÁN, M.; MARCILLA, A.; GARCIA, J.C. Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion. **European Polymer Journal**, vol. 33, nº 4, p. 453 - 462, 1997.

BHASKARA RAO, S.; SHARMA, C. P. Use of chitosan as a biomaterial: Studies on its safety and hemostatic potential. **Journal Biomedical Materials Research**, vol. 34, nº 1, p. 21–28, 1997.

BILLMEYER Jr, F. W. B. **Textbook of polymer science**. Third edition. USA. John Wiley e Sons, INC. 1984.

BONILLA, J.; FORTUNATI, E.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A.; KENNY, J. M. Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol – chitosan biodegradable films. **Food Hydrocolloids**, Vol. 35, p. 463 – 470, 2014.

BONILLA, J.; FORTUNATI, E.; VARGAS, M. CHIRALT, A.; KENNY, J. M. Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films. **Journal of food engineering**. Vol. 119, nº 2, p. 236 – 243, 2013.

BOUSTEAD, I. Eco-profiles of the European plastics industry. Report **6: Polyvinyl Chloride**. Brussels: Association of Plastic Manufactures in Europe – APME, 2<sup>nd</sup> edition, 1998.

BOUGHATTAS, I.; FERRY, M.; DAUVOIS, V.; LAMOUROUX, C.; DANNOX-PAPIN, A.; LEONI, E.; BALANZAT, E.; ESNOUF, S. Thermal degradation of  $\gamma$ -irradiated PVC: I-dynamical experiments. **Polymer Degradation and Stability**, note to users, 2015.

BRASKEM, 2013. Disponível em: <<http://www.braskem.com/site.aspx/Detail-releases/A-revolucao-do-PVC-e-sua-contribuicao-para-o-desenvolvimento-urbano-no-Brasil>>. Acesso em 18 de dezembro de 2013.

BRAUN, D.; BEZDADEA, E. - “Theory of degradation and stabilization mechanisms”, in: Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties, 2. ed, L. I. Nass & C. A. Heiberger (ed.), Marcel Dekker, Nova York, 1986.

BRITO, D.; CAMPANA-FILHO, S. P. Kinetics of the thermal degradation of chitosan. **Thermochimica Acta**. Vol. 465, nº 1-2, p. 73-82, 2007.

CAMPANA-FILHO, S. P.; BRITTO, D.; CURTI, E.; ABREU, F. R.; CARDOSO, M. B.; BATTISTI, M. V.; SIM, P. C.; GOY, R. C.; SIGNINI, R.; LAVALI, R. L. **Química Nova**, vol. 30, nº 3, 644, 2007.

CAMPANA-FILHO, S. P.; SIGNINI, R.; CARDOSO, M. B. Propriedades e Aplicações da Quitosana. **Revista de Processos Químicos**, 2007.

CAMPI, F.; CASAGRANDE, M.; FRANZONI, G.; MINELLI, C.; PORTA, A.; RAMELLA, G. A study of the behavior of bi-oriented PVC exposed to ionizing radiation and its possible use in nuclear applications. **Radiation Physics and Chemistry**, 99, p. 86–91, 2014.

CAMPOS, M. G. N. Desenvolvimento e caracterização de membranas de quitosana para recobrimento de feridas e liberação controlada de fármacos. 96f. **Tese de Doutorado em Engenharia Química** – Universidade Estadual de Campinas, SP, 2007.

CARNEVAROLO Jr., S. V. **Ciências dos Polímeros**. 2ª Edição Revisada e Ampliada. Editora Artliber, São Paulo, 2006.

CARVALHO, M. M. S. G.; STAMFORD, T. C. M.; SANTOS, E. P.; TENÓRIO, P.; SAMPAIO, F. Chitosan as an oral antimicrobial agent. Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances. **FORMATEX, Microbiology Series nº 3**, vol. 1, p. 542-550, 2011.

CASTRO, A.; SOARES, D.; VILARINO, C.; CASTRO, F. Kinetics of thermal dechlorination of PVC under pyrolytic conditions. **Waste Management**, vol. 32, p. 847–851, 2012.

CHAMBERLAIN, V. C.; LAMBERT, B.; TANG, F. W. Sterilization Effects. **Handbook of Biomaterials Evolution: Scientific, Technical and Chemical**. Second Edition, p. 257, 1999.

CHARLESBY, A. Atomic Radiation and Polymers. **Pergamon Press**, Oxford, 1960.

CHEMICAL MARKET ASSOCIATES – “2008 world vinyls analysis”, **Chemical Associates**, Inc., Houston, 2008.

CHEN, F.; GALLSTEDT, M.; OLSSON, R. T.; GEDDE, U.; HEDENQVIST, M. S. Unusual effects of monocarboxylic acids on the structure and on the transport and mechanical properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, vol. 132, p. 419 – 429, 2015.

CHMIELEWSKI, A. G. Chitosan and radiation Chemistry. **Radiation Physics and Chemistry**. Vol. 79, nº 3, p. 272-275, 2010.

COSTA Jr.; E. de S.; MANSUR, H. S. Preparação e Caracterização de Blendas de Quitosana/Poli(álcool vinílico) Reticuladas Quimicamente com Glutaraldeído para Aplicação em Engenharia de Tecido. **Química Nova**, vol. 31, nº 6, p. 1460-1466, 2008.

GLOUGH, R. L.; GILLEN, K. T.; MALONE, G. M.; WALLACE, J. S. Color formation in irradiated polymers. **Radiation Physics and Chemistry**. Vol. 48, nº. 5, p. 583-594, 1996.

CLOUGH, R. L.; MALONE, G. M.; GILLEN, K. T.; WALLACE, M. B.; SINCLAIR, M. B. Discoloration and subsequent recovery of optical polymers exposed to ionizing radiation. **Polymer Degradation and Stability**, 49, p. 305–313, (1995).

COLOMBANI, J.; LABED, V.; JOUSSOT-DUBIEN, C.; PERICHAUD, A.; RAFFI, J.; KISTER, J.; ROSSI, C. High doses gamma radiolysis of PVC: Mechanisms of degradation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms**. Vol. 265, nº 1, p. 238-244, 2007.

COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS. Bruxelas. **Livro verde**. Aspectos ambientais do PVC. P. 42, 2000.

COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS. **Livro verde**: aspectos ambientais do PVC. Bruxelas: Serviço de Publicações Oficiais das comunidades Europeias, 2000.

CORAZZARI, I.; NISTICO, R.; TURCI, F.; FAGA, M. G.; FRAGOSO, F.; TABASSO, S.; MAGNACCA, G. Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCM: Thermal degradation and water adsorption capacity. **Polymer Degradation and Stability**. Vol.112, p. 1-9, 2015.

COSTA, A. O.; CRUZ, M. S. S.; MASSA, N. G. **Esterilização e desinfecção: Fundamentos básicos, processos e controles**. São Paulo. Cortez, 1990.

DAMIAN, C.; BEIRÃO, L. H.; FRANCISCO, A.; ESPÍRITO SANTO, M. L. P.; TEIXEIRA, E. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. **Alimentos e Nutrição**, v.16, nº 2, p. 195-205, 2005.

DEAL, C. L.; MOSKOVITZ, R. W. Rheumatic Disease Clinics of North America, 25, 379, 1999.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, 2ª versão on-line (revisada), 2008.

DIAB, M. A.; EL-SONBATI, A. Z.; BADER, D. M. D. Thermal stability and degradation of chitosan modified by benzophenone. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. Vol.79, nº 5, p. 1057-1062, 2011.

DOTSON, N.A.; GALVÁN, R., LAURENCE, R.L.; TIRRELL, M. **Polymerization Process Modeling**. VCH Publishers. P.359, 1996.

DROBNY, J. G. Ionizing Radiation and Polymers Principles, Technology and Applications. **PDL Handbook Series Plastic Design Library**. Elsevier, 2013.

FACIO, C.; BENAVIDES, R.; MARTINEZ-PARDO, M. E. Thermal stability of PVC formulations gamma irradiated at different dose rates. **Radiation Physics and Chemistry**. Vol. 97, p. 75–80, 2014.

FALARIM, O. M.; SADIKU, E. R. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review. **International Journal of the Physical Sciences**. Vol. 6, nº18, p. 4323 – 4330, 2011.

FANG, Y.; WANG, Q.; GUO, C.; SONG, Y.; COOPER, P. A. Effect of zinc borate and wood floor on thermal degradation and fire retardancy of Polyvinyl Chloride (PVC) composites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. Vol. 100, p. 230-236, 2013.

FAN, W. Ma.; LIU, G. Q.; YIN, S. W.; YANG, C. H. X. Q. Preparation and Characterization of Kidney bean protein isolate (KPI) Chitosan (CH) composite films prepared by ultrasonic pretreatment. **Food Hydrocolloids**, 36, p. 60-69, 2014.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros Biodegradáveis: tipos, mecanismo, normas e mercado mundial**. Ed. Mackenzie, 2013.

FENG, T.; DUA, Y.; LI, J.; HU, Y.; KENNEDY, J. F. Enhancement of antioxidant activity of chitosan by irradiation. **Carbohydrate Polymers**, vol.73, p. 126–132, (2008).

FERREIRA, F. G. D. Estudo da degradação da luz ultravioleta e do efeito combinado da radiação gama-biodegradação em blendas PEBD/Amido. **Dissertação de Mestrado**, 2007.

FREITAS, D. M. da S.; LIMA, T. A. de; AQUINO, K. A. da S.; ARAÚJO, E. S. Sonochemical synthesis of copper ii sulfide nanoparticles and their use as radiolytic stabilizer in Polyvinyl Chloride matrix. **2013 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013** Recife, PE, Brazil, 2013.

FUJII, A. Manuals for medical operation. **Autoclaving**. In: Kobayashi H, editor. 1st ed. Tokyo: Bunko-do; p. 52–64, 1989.

GACHTER, R.; MULLER, H. **Plastic Additives Handbook**. 2 ed. New York, Hanser, 20, 251, 1984.

GARCIA, M. A.; PÉREZ, L.; LA PAZ, N.; GONZÁLEZ, J.; RAPADO, M.; CASARIEGO, A. Effect of molecular weight reduction by gamma irradiation on chitosan film properties. **Materials Science and Engineering: C**, vol. 55, p. 174–180, 2015.

GOLDEBERG, S. H.; VON FELDT, J. M.; LONER, J. H.; AM, J. **Orthopedics**, vol.12, p. 673, 2001.

GOOSEN, M. F. **Application of chitin and chitosan**. Lancaster: Technomic. p. 336 , 1996.

GRASCY, R. W. **Agro Food Industry Hi-Tech**. Vol. 14, p. 53, 2003.

GRYCZKA, U.; DONDI, D.; CHMIELEWSKI, A. G.; MIGDAL, W.; BUTTAFAVA, A.; FAUCITANO, A. The mechanism of chitosan degradation by gamma and e-beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 78, p. 543-548, 2009.

HARDUE, G. E.; BAGGOT, J. D. Development and Formulation of Veterinary Dosage Forms. **Drugs and The Pharmaceutical science**. Second Edition, Revised and Expanded. Vol. 98, 1998.

HASLAM, J.; WILLIS, H. A.; SQUIRREL, D. C. M. Identification and Analysis of Plastics. Heyden and Son Ltd. London, p. 177, 1981.

HIEN, N. Q.; PHU, D. V.; DUY, N. N.; LAN, N. T. K. L. Degradation of chitosan in solution by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 87, nº 1, p. 935-938, 2012.

HONG, Y.; McCLEMENTS, D. J. Formation of hydrogel particles by thermal treatment of  $\beta$ lactoglobulin-chitosan complexes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 55, p. 5653-5660, 2007.

INSTITUTO DO PVC, 2014. As aplicações d PVC. Disponível em: <<http://www.institutodopvc.org/pvc>> Acesso em: 14 de janeiro de 2014.

INSTITUTO DO PVC, 2015. Disponível em: <<http://www.institutodopvc.org>> Acesso em: 20 de fevereiro de 2015.

ISLAM, A.; YASIN, T.; REHMAN, I. U. Synthesis of hybrid polymer networks of irradiated chitosan/poly(vinyl chloride) for biomedical applications. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 96, p. 115-119, 2014.

JAYAKUMAR, R. A. A. A Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomaterial and pharmaceutical aids. **Carbohydrate Polymers**, volume 77 (1) b, Pages 1-9, (2009).

JAYAKUMAR, M.; PRABAHARAN, S. V.; NAIR, S.; TOKURA, H.; TAMURA, N.; SELVA, M. Novel carboxymethyl derivatives of chitin and chitosan materials and their biomedical applications. **Progress in Materials Science**, vol. 55, nº 7, p. 675-709, 2010.

JENNINGS, T. C.; STARNES Jr., W. H. "PVC stabilizers and lubricants", in: PVC handbook, WILKE, C. E.; SUMMERS, J. W.; DANIELS, C. A. (ed.); **Hanser Gardner Publishers**, Cincinnati, 2005.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, vol. 71, p. 343 - 364, 2008.

KAMEDA, T.; OHKUMA, K.; SANO, N.; BATBAYAR, N.; TERASHIMA, Y.; TERADA, K. Development of a compact induction-heated autoclave with a dramatically shortened sterilization cycle in orthodontic clinics. **Orthodonticwvres**, vol. 73, p. 55 – 60, 2014.

KANATT, S. R.; CHANDER, R.; SHARMA, A. Effect of irradiated chitosan on the rancidity of radiation-processed lamb meat. *Int. J. Food Science and Technology*, vol. 39, p. 997–1003, 2004.

KHAN, A.; SHAFIC, S. M.; YASIN, T.; AKHTER, Z.; AHMAD, S. Structural and antimicrobial properties of irradiatedchitosan and its complexes with zinc. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 91, p. 138-142, 2013.

KLUGE, R. A.; SCARPARE, F.; ALEXIO, J.; JACOMINO, A. P. Embalagens plásticas para pêssego 'flordaprinoce' refrigerados. **Scientia Agricola**, vol. 56, nº 4, p. 843-850, 1999.

KOBAYASHI, T.; OTSURA, S.; YUGARI, Y. **Nutrion Reports International**, vol. 19, p. 327, 1979.

KOBAYASHI, H.; OHKUBO, T.; OIE, S. Steam sterilisation/ autoclaving. In: Kobayashi H, editor. **Guidelines for disinfection and sterilisation**. 1st ed. Tokyo: Health Press; p. 146 – 155, 2011.

KOIDE, S. S. Chitin-chitosan: properties, benefits and risks. **Nutrition Research**, v. 18, nº 6, p. 1091 - 1101, 1998.

LABED, V.; OBEID, H.; RESSAYRE, K. Effect of relative humidity and temperature on PVC degradation under gamma irradiation: Evolution of HCl production yields. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 84, p. 26-29, 2013.

LEE, S. J.; HEO, D. N.; MOON, J. H.; KO, W. M.; LEE, J. B.; BAE, M. S. Eletrospun chitosan nanofibers with controlled levels of silver nanoparticles. Preparation, characterization and antibacterial activity. **Carbohydrate Polymers**, vol. 111, nº 0, p. 530-537, 2014.

LEROUGE, S.; SIMMONS, A. **Sterilization of biomaterials and medical devices**. Woodhead Publishing Limited, 2012.

LIANG, K.; Li, R.; LIU, G. Mechanism and research progress of Ca/Zn compound heat stabilizer. **Plastics Science Technology**, vol. 37, nº 8, p. 76 e 79, 2009.

LIMA, T. A. de; AQUINO, K. A. da S.; ARAÚJO, E. S. Effect of oil extracted from coffee grounds in the radiolytic stabilization of PVC. **2013 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013** Recife, PE, Brazil, p. 24-29, 2013.

LIU, N.; SONG, J. F. Anal. Bioanal. **Chemical**, Vol. 383, p. 358, 2005.

LIU, Y.; QU, W. L.; HOU, M. Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC. **Degradation and Stabilization of Polymers**. Vol. 92, nº 8, p. 1565-1571, 2007.

MACHI, S. New trends of radiation processing applications. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 47, nº 3, p. 333–336, 1996.

MADALENO, E.; ROSA, D. dos S.; ZAWADZKI, S. F.; PEDROZO, T. H.; RAMOS, L. P. Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em Composições de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 4, p. 263-270, 2009.

MAO, S.; SHUAI, X., UNGER, F.; SIMON, M.; BI, D. KISSEL, T. The depolymerization of chitosan: effects on physicochemical and biological properties. **International Journal Pharmacology**, vol. 281, p. 45–54, 2004.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food Packaging – Roles, Materials, and Environmental Issues. **Journal of Food Science**, vol. 72, n° 3, p. 39 – 55, 2007.

MA, S.; LU, J.; GAO, J. Study of the low temperature pyrolysis of PVC. **Energy e Fuels**, vol. 16, p. 338–342, 2002.

MASSART, D. L. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics.; Part A, Chapter 17, 1997.

MASSEY, L. K. **The effect of sterilization methods on plastics and elastomers**. 2 nd Edition, PDL Handbook series, Copyright 2005, by Willian Andrew, Inc., p. 1-15, 2005.

MATET, M.; HEUZEY, M. C.; AJJI, A.; SARAZIN, P. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 177-184, 2015.

McKEEN, L. W. **Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices**. Elsevier. PDL Handbook. Series, 1ª Edition, p. 40, 2013.

MOURA, M. L. P. de A. **Enfermagem em centro de material e esterilização**. 7ª Edição, Editora Senas, São Paulo 1996.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. *Química Nova*, vol. 21, p. 467, 1998.

MURRAY, P. R.; ROSENTHAL, K. S.; PFALLER, M. A. **Microbiologia Médica**. Tradução da 6ª Edição, Selo editorial Elsevier, Editora Ltda, 2009.

MUZZARELLI, R. A. A. **Cellular and Molecular Cell**. Life Science, vol. 53, p. 131, 1997.

MUZZARELLI, R. A. A. A Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomaterial and pharmaceutical aids. **Carbohydrate Polymers**, vol. 71, n° 1, p. 1-9, 2009.

NAZHAT, S. N.; YOUNG, A. M.; PRATLEN, J. Chapter 9: Sterility and Infection. **Biomedical Materials**, Editor Roger Narayan, Springer, 2009.

NETO M., J.M. & MOITA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, vol. 21, n° 4. p. 467 – 469, 1998.



OKAMOTO, D. J.; NOSE, M.; SASHIWA, H.; MORIMOTO, M.; SAIMOTO, H.; SHIGEMASA, Y.; MINAMI, S.; DOMARD, A.; ROBERTS, G. A. F.; VARUM, K. M. IN **Advances in chitin sciences**, eds.; Jacques André Publisher: Lyon France, vol. 2, p. 625, 1997.

OKAMOTO H.; NISHIDA, S.; TODO, H.; SAKAKURA, Y.; LIDA, K.; DANJO, K. J. Pulmonary gene delivery by chitosan-pDNA complex powder prepared by a supercritical carbon dioxide process. **Journal Pharmaceutical Sciencis**, vol. 92, p. 371–380, 2003.

OKAMOTO, Y.; KAWAKAMI, K.; MIYATAKE, K.; MORIMOTO, M.; SHIGEMASA, Y.; MINAMI, S. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 49, p. 249, 2002.

OKAMOTO, Y.; YANO, R.; MIYTAKE, K.; TOMOHIRO, I.; SHIGEMASA, Y.; MINAMI, S. **Carbohydrate Polymer**. Vol. 53, p. 337, 2003.

OLIVEIRA, J.; SILVA, I. J.; SILVA, P. P. M.; SPOTO, M. H.. F. Modified atmosphere and refrigeration for postharvest *camu-camu*. **Ciência rural**, vol. 44, nº 6, 2014.

OLSEN, R.; SCHWARTZMILLER, D.; WEPPNER, W.; WINANDY, R. In ref. 5, page 813, 1989.

ORMROD, D. J.; HOLMES, C. C.; MILLER, T. E. **Atherosclerosis**, vol. 138, p. 329, 1998.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO Jr., A. Influência do Tipo de Agente de Partição da Borracha Nitrílica na Obtenção de Blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 3, p. 193-200, 2008.

PATRUELA, A.; NEGRULESCU, M. M.; MINCEA, L. D.; PITULICE, O.; BIZERRA, S.; OSTAFE, V. Optimization of the removal of copper (II) ions from aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bio Resources**, vol. 8, nº 1, p. 1147-1165, 2013.

PENICHE, C.; ARGÜELES-MONAL, W.; GOYCOOLEA, F.M. Chitin and Chitosan: Major Sources, Properties and Applications. **Elsevier**, p. 517-542, 2008.

PFAFFENBACH, L. B.; CASTRO, J. V.; CARVALHO, C. R. L.; ROSSETTO, C. J. Efeito da atmosfera modificada e da refrigeração na conservação pós-colheita de manga espada vermelha. **Revista Brasileira de Fruticultura**, vol. 25, p. 410-413, 2003.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and Chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, vol. 34, p. 641-678, 2009.

PITA, V. J. R. R.; MONTEIRO, E. E. C. Estudos térmicos de misturas de PVC/Plastificantes: caracterização por DSC e TG. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jan/Mar – 1996.

PITTLER, M. H.; ABBOT, N. C.; HARKNESS, E. F.; ERNST, E. Randomized, Double-Blind Trial of Chitosan for Body Weight Reduction. **The European e - Europe Journal Clinical Nutrition and Metabolism**, vol. 53, p. 379-381, 1999.

POPURI, S. R.; VIJAVA, Y.; BODDU, V. M.; ABBURI, K. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. **Bioresource Technology**, vol. 100, n° 1, p. 194–199, 2009.

QING-LEI, S.; XIN-GANG, S.; YUN-LIANG, L.; HE, Z.; XIAO, W.; CHUAN-GE, C.; JIAN-HUA, L. Thermogravimetric-Mass Spectrometric Study of the Pyrolysis Behavior of PVC. **Journal of China University of Mining e Technology**, vol. 17, n° 2, p. 242–245, 2007.

RAHMAN, M. M.; KABIR, S.; UR RASHID, T. NESA, B.; NASRIN, R.; HAQUE, P.; KHAN, M. A. Effect of  $\gamma$ -irradiation on the thermomechanical and morphological properties of chitosan obtained from prawn shell: Evaluation of potential for irradiated chitosan as plant growth stimulator for *Malabar spinach*. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 82, p. 112-118, 2013.

RABELLO, M. S. **Aditivção de Polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, 2000.

RAO, S. B.; SHARMA, C. P.; **Jornal of Biomedical Materials Research, Part A**, vol. 34, p. 21, 1997.

RAVIR KUMAR, M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, vol. 46, n° 1, P. 1 – 27, 2000.

RESENDE, D. K.; DORNELAS, C. B.; TAVARES, M. I. B.; GOMES, A. S.; MOREIRA, L. A.; CABRAL, L. M.; SIMEONI, L. A. Preparação de Argila Modificada com Cloreto de Cetilpiridíneo e Avaliação da Interação desta com o PVC. **Polímeros**, vol. 20, n° 3, p. 231-235, 2010.

RINAUDO, M. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. **Polymer International**, vol. 57, n° 3, p. 397-430, 2008.

RODOLFO Jr, A. Nanocompósitos de PVC, argila organicamente modificada e óxidos metálicos: estudo do processo de preparação e propriedades de combustão e emissão de fumaça. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)**. Faculdade de Engenharia Química, Campinas, São Paulo, 2010.

RODOLFO Jr, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo, 2002.

RODOLFO Jr, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo, 2006.

RODOLFO Jr, A.; MEI, L. H. I. Mecanismo de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº3, p. 263-275, 2007.

ROSIK, J.; ULANSKI, P.; KUCHARSKA, M.; DUTKIEWICZ, J.; JUDKIEWICZ, L. Radiation sterilization of chitosan sealant for vascular prostheses. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, vol. 1, p. 87–96, 1992.

RUTALA, W. A.; WEBER, D. J. How to Assess Risk of Disease Transmission to Patients When There Is a Failure to Follow Recommended Disinfection and Sterilization Guidelines. **Infection control and hospital epidemiology**, vol. 28, nº 2, P. 146 – 155, 2007.

SANTOS, J. E. dos, SOARES, J. da P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA FILHO, S. P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 4, p. 242-249, 2003.

SASTRI, V. R. Commodity Thermoplastic: Polyvinyl Chloride, Polyolefins and Polystyrene. **Plastics in Medical Devices**, Second edition, p. 753-120, 2014.

SI-DONG, L.; ZHAN, C.; DONG, J.; QU, C.; QUAN, W.; YANG, L.; SHE, X. Effect of cupric ion on thermal degradation of quaternized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, vol. 81, nº 2, p. 182-187, 2010.

SILVA, F. F.; AQUINO, K. A. de S.; ARAÚJO, E. S. Effects of gamma irradiation on poly(vinyl chloride)/polystyrene blends: Investigation of radiolytic stabilization and miscibility of the mixture. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 93, nº 12, p. 2199-2203, 2008.

SILVA, R.; GÓIS, L. M. N. de. TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DO PVC. **Revista CIATEC – UPF**, vol.5, nº 1, p. 12-26, 2013.

SILVA, W. B. da S.; AQUINO, K. A. de S.; VASCONCELOS, H. M. de.; ARAÚJO, E. S. Influence of copper chloride and potassium iodide mixture in poly(vinyl chloride) exposed to gamma irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 98, nº 1, p. 241-245, 2013.

SINGLA, A. K.; CHAWLA, M. Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects – an update . **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, vol. 53, p. 1047 - 1067, 2001.

SOBAHI, T. R.; MAKKI, M. S. I.; ABDELAAL, M. Y. Carrier-mediated blends of Chitosan with polyvinyl chloride for different applications. **Journal of Saudi Chemical Society**, vol. 17, n° 2, p. 245–250, 2013.

SOUZA, G. K. M. de. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA BLENDA DE PHB/QUITOSANA APÓS PROCESSOS DE ESTERILIZAÇÃO TÉRMICA OU RADIOLÍTICA. **Dissertação de mestrado**. Recife/PE, Março/2015.

SRIVASTAVA, G.; ROY, S.; KAYASTHA, A. M. Immobilisation of Fenugreek  $\beta$ -amylase on chitosan chitosan/PVP blend and chitosan coated PVC beads: A comparative study. **Food Chemistry**, vol. 172, p. 844-851, 2015.

STARNES Jr, W. H. Overview and assessment of recent research on the structural defects in poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, vol.97, n° 9, p. 1815-1821, 2012.

STEFANOVA, R.; VASILEV, N. V.; SPASSOV, S. L. Irradiation of food, current legislation framework, and detection of irradiated foods. **Food Analytical Methods**, vol. 3, p. 225-252, 2010.

STEVENS, M. P. Polymer Chemistry. 3ed. New York, Oxford University Press. P. 276, 1999.

SYNOWIECKI, J.; AL-KHATEEB, N. A. Production, properties and some new applications of chitin and its derivatives. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, vol. 43, n°2, p. 145-231, 2003,

SUGANO, M.; FUJIKAWA, T.; HIRATSUJI, Y.; HASEGAWA, Y. **Nutrition Reports International**, vol. 18, p. 531, 1978.

TAHTAT, D.; MAHLOUS, M.; BENAMER, S.; KHODJA, A. N.; YUCEF, S. L. Effect of molecular weight on radiation chemical degradation yield of chain scission of  $\gamma$ -irradiated chitosan in solid state and in aqueous solution. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 81, n° 6, p. 659-665, 2012.

TANAKA, Y.; TSUJI, T.; SHIBATA, T.; UEMAKI, O.; ITOH, H. Dehydrochlorination Rate in Thermal Degradation of PVC. **School of Engineering, Hokkaido University**, Japan, p. 60-8628, 2007.

TASKIN, P.; CANISAG, H.; SEN, MURAT. The effect of degree of deacetylation on the radiation induced degradation of chitosan. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 94, p. 236-239, 2014.

TAYLOR, C. R.; LILLIS, C.; Le MONE, P.; LYNN, P. **Fundamentos de Enfermagem**. 7ª Edição. A Arte e a Ciência do Cuidado de Enfermagem. P. 698 – 699. Editora Artmed, Rio Grande do Sul, 2011.

TAWFIK, S. Y.; ASAAD, J. N.; SABAA, M. W. Thermal and mechanical behaviour of flexible poly(vinyl chloride) mixed with some saturated polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 91, nº 2, p. 385-392, 2006.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science e Technology**, vol. 14, p. 71-78, 2003.

THE UNSCRAMBLE ® V 9.7. Copyright© 1986 – 2007 CARMO Software AS. All Rights Reserved.

TONHI, E.; PLEPIS, A. M. de G. Obtenção e Caracterização de Blendas Colágeno-Quitosana. **Quim. Nova**, vol. 25, p. 943-948, 2002.

TORRES, A. A. F. N.; SOUZA, J. M. O.; AMORIM, A. F. V.; LIMA, M. L. M.; ARAÚJO, R. S. Microesferas de quitosana para utilização como sistemas de liberação controlada de fitoterápicos. **IV CONNEPI – Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica**. Belém – PA, 2009.

TORTORA, G. J.; FUMKE, B. K.; CASE, C. L. **Microbiologia**. 6ª Edição. Editora Artmed. Porto Alegre, RS, 2006.

VAN DEN BROEK, L. A. M.; KNOOP, R. J. I.; KAPPEN, F. H. J.; BOERIU, C. G. Chitosan films and blends for packaging material. **Carbohydrate Polymers**, vol. 116, p. 237-242, 2015.

VARMA, A. J.; DESHPANDE, S. V.; KENNEDY, J. F. **Crbohydrate Polymers**, vol. 55, p. 3219, 2004.

VELÁSQUEZ, N. R. R. Degradação térmica do Poli(cloreto de vinila) PVC. **Dissertação de Mestrado**. Campinas – SP, 1989.

VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; CHAGAS, R. A.; CORTES, G. K. R. Obtenção e caracterização de matriz apropriada para sistemas de liberação prolongada – estudo de liberação de herbicidas atrazina e diuron. **Química Nova**, vol. 37, nº 3, p. 398 a 403, 2014.

VINHAS, G. M. “Estabilidade à radiação gama do poli(cloreto de vinila) aditivado e do poli(cloreto de vinila) quimicamente modificado”. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2004.

VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; ALMEIDA, Y. M. B. de. Estudo de Propriedades de PVC Modificado com Grupos Alquila e Benzila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, nº 3, p. 207-211, 2005.

VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; ALMEIDA, Y. M. B. de. Radiolytic degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, vol. 83, nº 3, p. 429-433, 2004.

VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; ALMEIDA, Y. M. B. de; NETO, B. B. Radiolytic degradation of poly(vinyl chloride) system. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 86, nº 3, p. 431-436, 2004.

WASIKIEWICZ, J. M.; YODHIL, F.; NAGASAWA, N.; WACH, R. A.; MITOMO, H. Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 73, p. 287–295, 2005.

WUOLIJOKI, E.; HIRVELA, T.; YLITALO, P. **Methods and Findings in Experimental and Clinical Pharmacology**, vol. 21, p. 357, 1999.

WU, W.; MASSART, D. L.; de JONG, S. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. Vol. 36, p. 165, 1997.

WYPYCH, G. PVC Aditives. **PVC formulary**, Second edition, p. 45-88, 2008.

WYPYVH, G. PVC properties. **PVC formulary**, Second edition, p. 5-44, 2008.

XU, K.; LI, K.; ZHONG, T.; GUAN, L.; XIE, C.; LI, S. Effects of chitosan as biopolymer coupling agent on the thermal and rheological properties of polyvinyl chloride/wood flour composites. **Composites Part B: Engineering**, vol. 58, p. 392–399, 2014.

YAMASHITA, F.; TONZAR, A. C.; FERNANDES, J. G.; MORIYASIS, S.; BENASSI, M. T. Embalagem individual de mangas cv Tomy Atkins em filme plástico: efeito sobre a vida de prateleira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, vol. 23, nº2, p. 288-292, 2001.

YAMASHITA, F.; VEIGA, G. F.; BENASSI, M. de T.; ROBERTO, S. R. Strawberries packaged with polyvinyl chloride (PVC) film. **Semana: Ciências Agrárias**, Londrina , vol. 27, nº3, p. 429-436, 2006.

YANG, N.; ASHTON, J.; KASAPIS, S. The influence of chitosan on the structural properties of whey protein and wheat starch composite systems. **Food Chemistry**, vol. 179, p. 60-67, 2015.

ZAHARAN, A. H.; HEGAZY E.A.; EZZ ELDIN F. M. Radiation effects on poly(vinyl chloride)-I. Gas evolution and physical properties of rigid PVC films. **Radiation Physics and Chemistry**. Vol. 26, p. 25-32, 1986.

ZAINOL, I.; Md AKIL, H.; MASTOR, A. Effect of  $\gamma$ -irradiation on the physical and mechanical properties of chitosan powder. **Materials Science and Engineering**, C 29, p: 292–297, 2009.

ZAWADZKI, J.; KACZMAREK, H. Thermal treatment of chitosan in various conditions. **Carbohydrate Polymers**, vol. 80, n° 2, p. 394-400, 2010.

ZHANG, Q.; LI, H. Investigation on the thermal stability of PVC filled with hydrotalcite by the UV–vis spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 69, n° 1, p. 62–64, 2008.

ZEVENHOVEN, R.; AXELSEN, E.; HUPA, M. Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC. Vol. 81, p. 507–510, 2002.

ZHEN, L. Y.; ZHU, J. F. Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights. **Polymer**, vol. 54, p. 527–530, 2003.

ZIVANOVIC, S.; LI, J.; DAVIDSON, P. M. Biomacromolecules, vol. 8, p. 1505, 2007.

ZULFIGAR, S.; AHMAD, S. Thermal degradation of blends of PVC with polysiloxane-1. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 65, n° 2, p. 243-247, 1999.

ZYGOURA, P.D.; PALEOLOGOS, E.K.; KONTOMINAS, M.G. Effect of ionizing Radiation treatment on the specific migration characteristics of packaging-food simulant combinations: effect of type and dose of radiation. **Food Additives Contaminants**, vol. 28, n° 5, p. 686–694, 2011.

## **APÊNDICES**



## APÊNDICE A – Resultado do Ensaio de Tração

**Tabela -** Dados dos resultados do ensaio de tração dos filmes de PVC puro, quitosana pura e do filme de PVC aditivado com quitosana antes e após processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama.

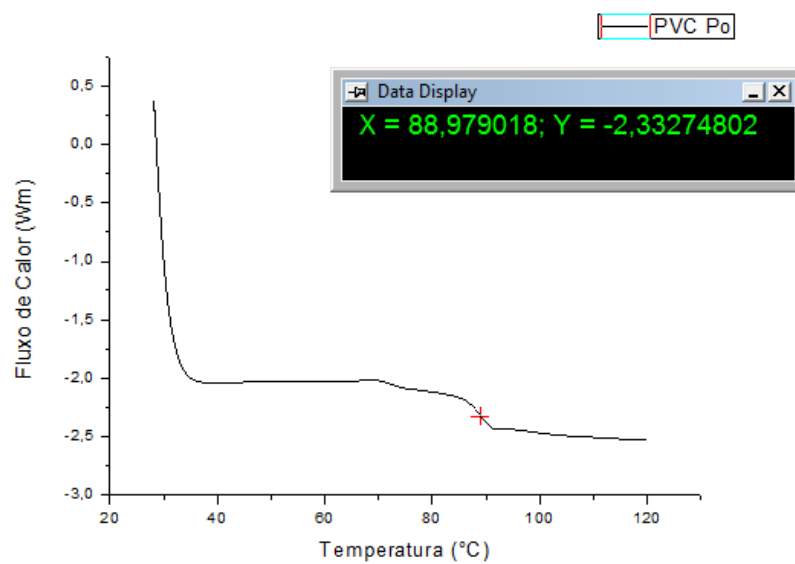
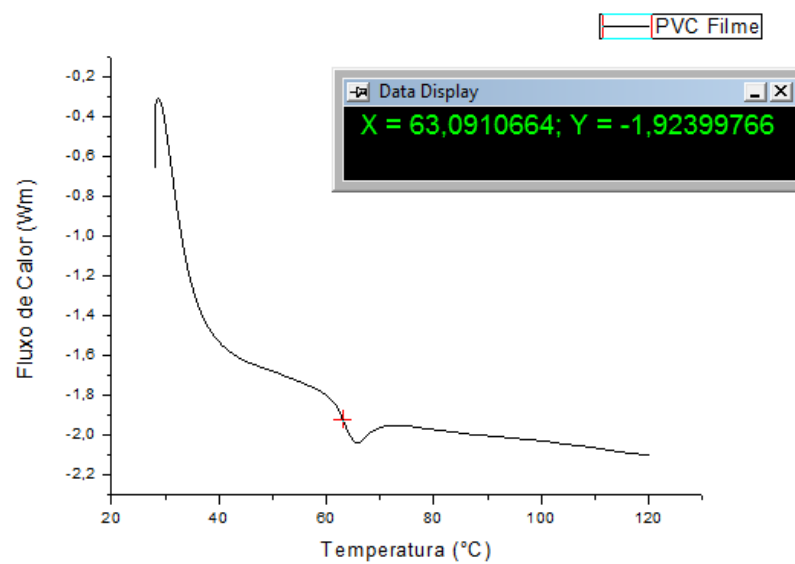
Amostras	Limite de Resistência à tração (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PVC Puro	$437 \pm 71$	$8 \pm 0,66$	$9656 \pm 1683$
PVC ET	$40 \pm 10$	$12 \pm 3,4$	$478 \pm 169$
PVC 25 kGy	$38 \pm 14$	$10 \pm 2,5$	$530 \pm 233$
PVC 50 kGy	$44 \pm 5$	$11 \pm 4,5$	$759 \pm 140$
PVC 75 kGy	$38 \pm 3$	$13 \pm 4$	$629 \pm 228$
Quitosana Pura	$381 \pm 59$	$9 \pm 2$	$6451 \pm 4323$
Quitosana ET	$39 \pm 8$	$10 \pm 3$	$657 \pm 110$
Quitosana 25 kGy	$38 \pm 16$	$7,4 \pm 1,6$	$617 \pm 425$
Quitosana 50 kGy	$39 \pm 15$	$8 \pm 0,8$	$800 \pm 277$
Quitosna 75 kGy	$32 \pm 9$	$7 \pm 2,4$	$1566 \pm 2393$
PVC/Quitosana	$8,5 \pm 2,4$	$57 \pm 12$	$131 \pm 58$
PVC/Quitosana ET	$12,6 \pm 2,6$	$16 \pm 5$	$112 \pm 73$
RESUMO			
PVC/Quitosana 25 kGy	$8 \pm 2,1$	$30 \pm 8$	$126 \pm 55$
PVC/Quitosna 50 kGy	$7,6 \pm 1,6$	$15 \pm 6$	$130 \pm 69$
PVC/Quitosna 75 kGy	$9,6 \pm 2,4$	$9,5 \pm 1,4$	$187 \pm 50$

ET – Esterilização térmica.

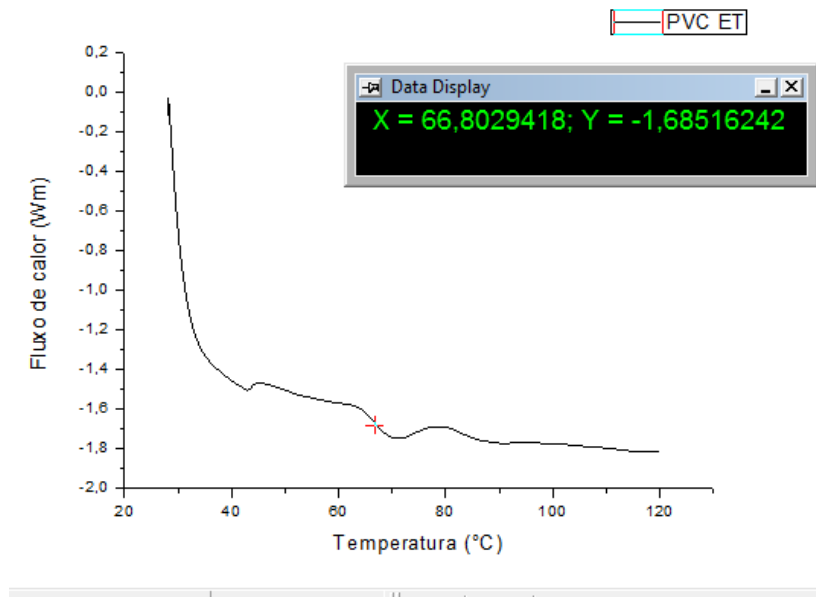
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	15	1172,3	78,153333	18349,26981
Coluna 2	15	222,9	14,86	168,194
Coluna 3	15	22829	1521,9333	7542340,781

## ANOVA

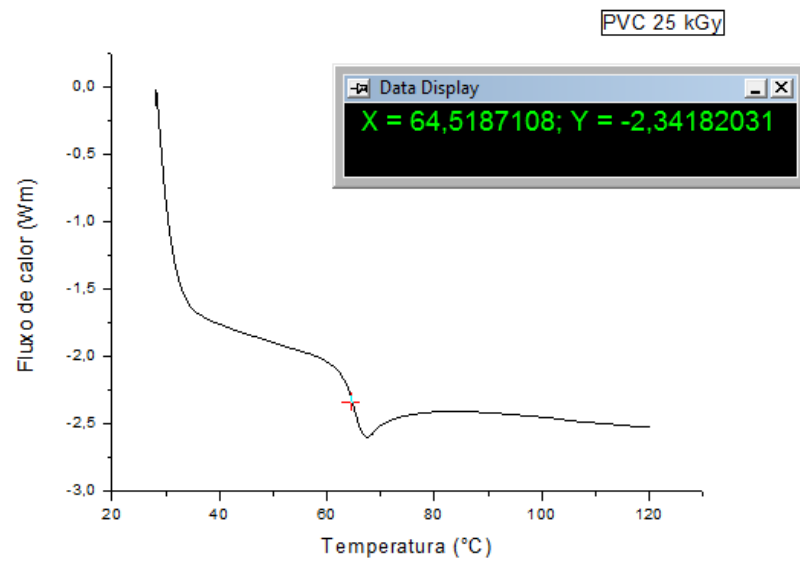
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	21798883,83	2	10899442	4,324684406	0,01959658	3,2199423
Dentro dos grupos	105852015,4	42	2520286,1			
Total	127650899,3	44				

**APÊNDICE B – Resultados da análise térmica (DSC)****PVC Pó****PVC Filme**

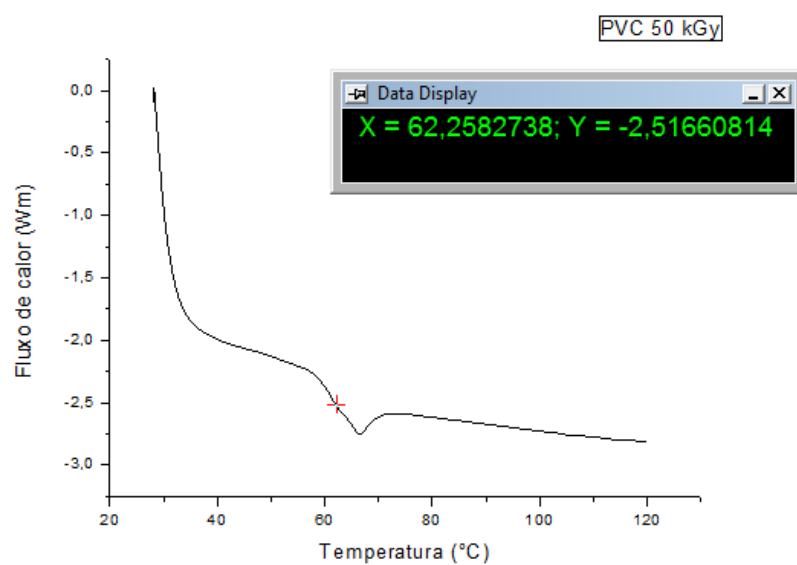
# PVC ET



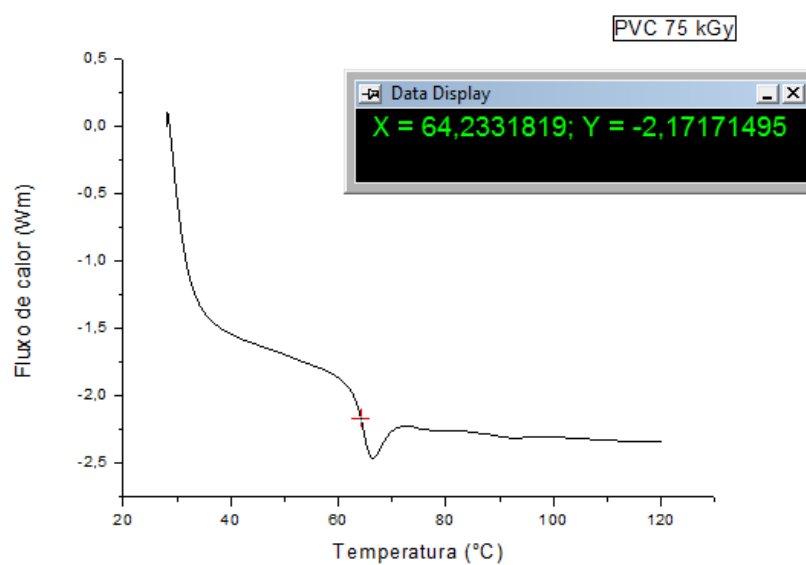
# PVC 25 kGy



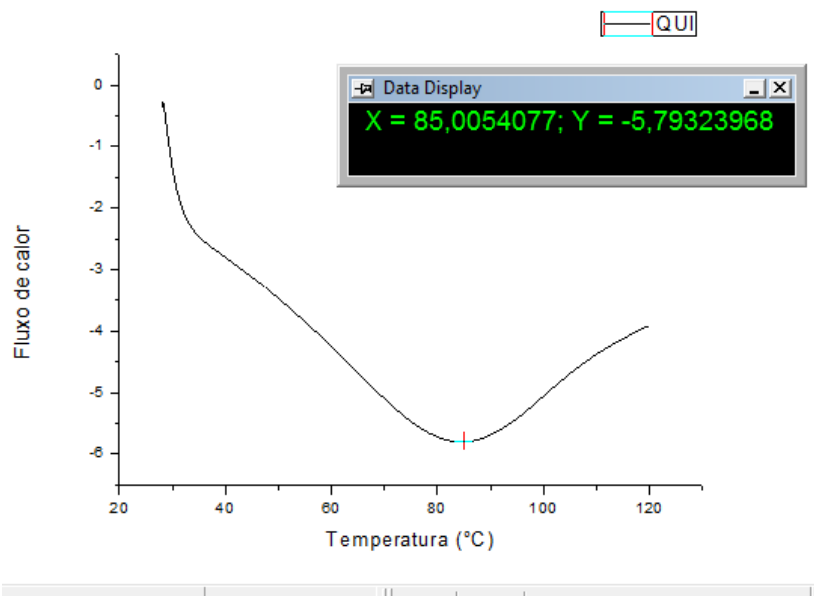
## PVC 50 kGy



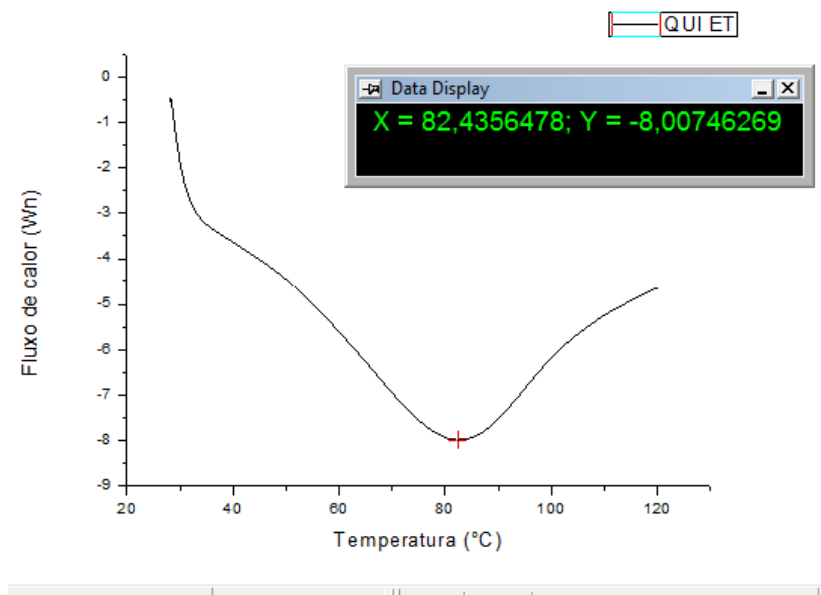
## PVC 75 kGy



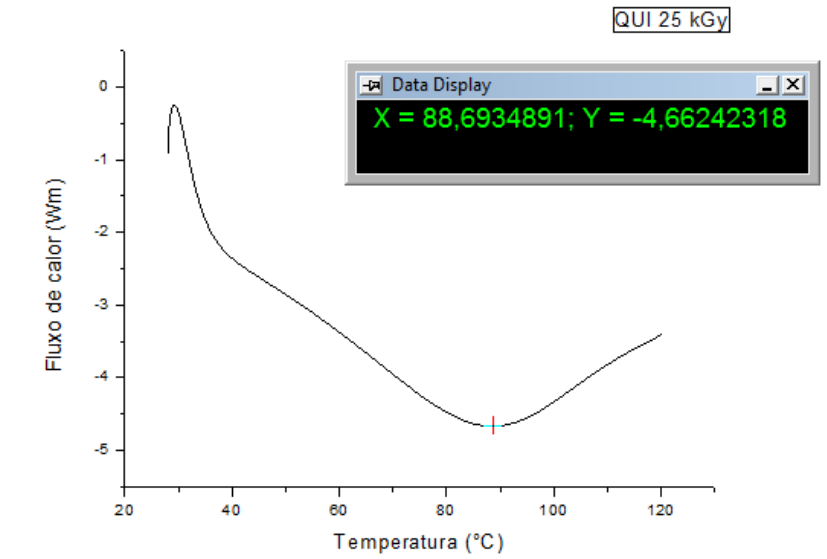
QUITOS5644ANA



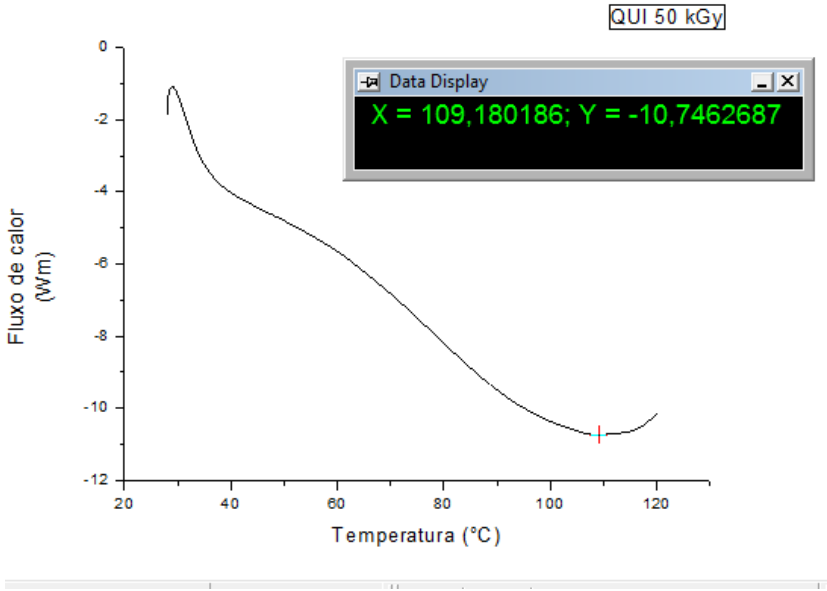
QUITOSANA ET



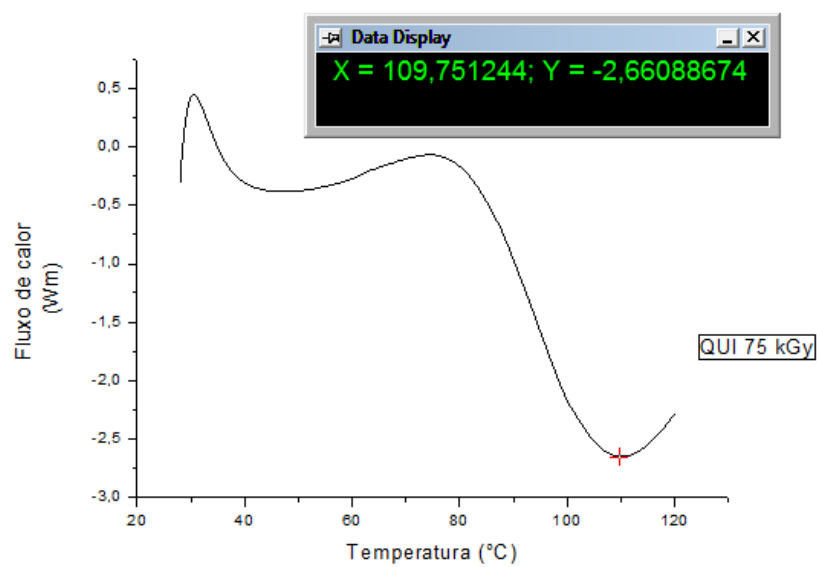
QUITOSANA 25 kGy



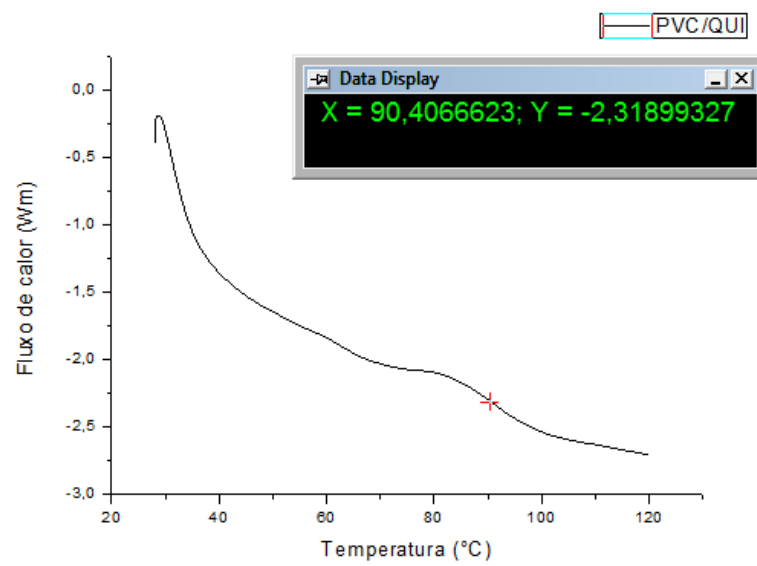
QUITOSANA 50 kGy



## QUITOSANA 75 kGy

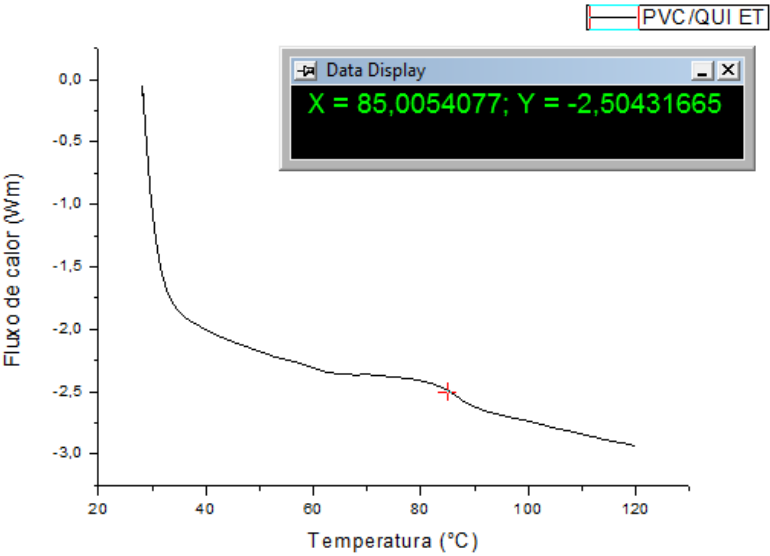


## PVC/QUI

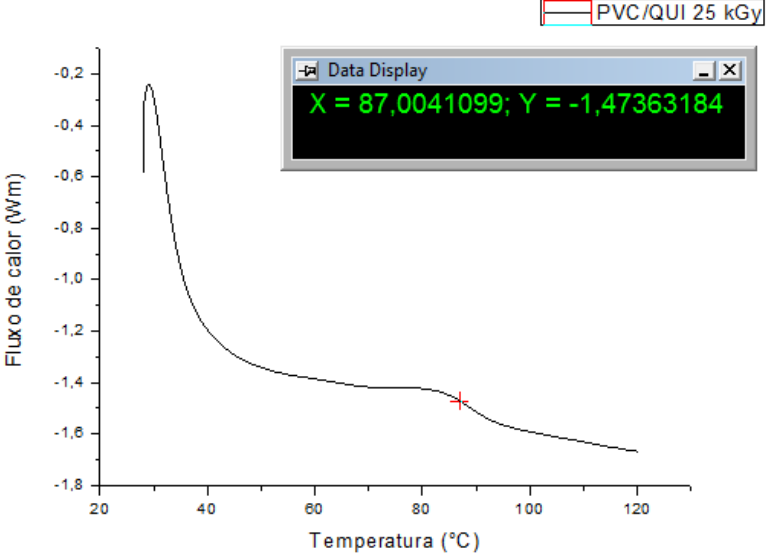




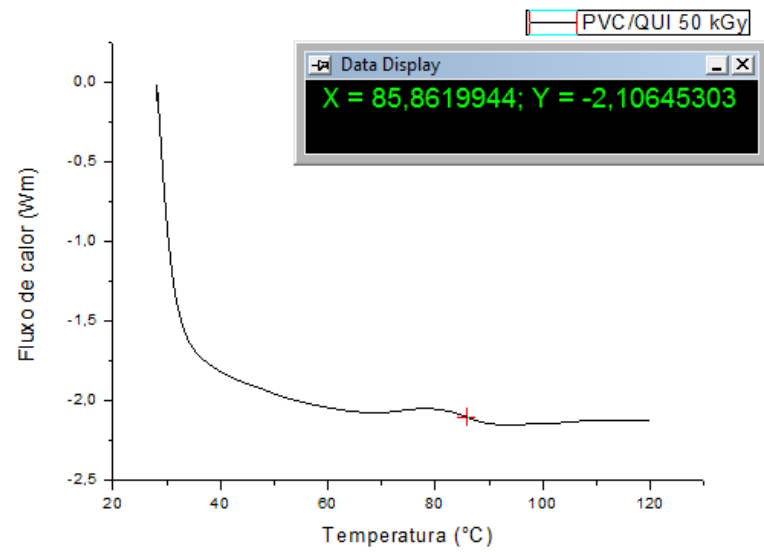
PVC/QUI ET



PVC/QUI 25 kGy



## PVC/QUI 50 kGy



## PVC/QUI 75 kGy

