

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Tiago Lopes de Araújo

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA EM COMPÓSITOS DE
POLI(CLORETO DE VINILA) E PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

Recife

2016

Tiago Lopes de Araújo

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA EM COMPÓSITOS DE
POLI(CLORETO DE VINILA) E PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco para a obtenção do grau de mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Linha de pesquisa: Materiais poliméricos.

Orientadora: Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Coorientadora: Glória Maria Vinhas.

Recife

2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4-1758

A663e Araújo, Tiago Lopes de.
Estudo do efeito da radiação gama em compósitos de poli(cloreto de vinila) e pentóxido de nióbio / Tiago Lopes de Araújo. – 2016.
160 f.: fig., tab.

Orientadora: Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Ciência de materiais. Recife, 2016.
Inclui referências e apêndices.

1. Ciência de materiais. 2. Plásticos . 3. PVC (Cloreto de polivinila).
4. Raios gama . I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de.
(Orientadora). II. Título.

620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-39

TIAGO LOPES DE ARAÚJO
**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA EM COMPÓSITOS DE
POLI(CLORETO DE VINILA) E PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 29 / 02 / 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^º. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^ª. Kátia Aparecida da Silva Aquino (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter permitido que chegasse até aqui e a minha família pelo companheirismo nos momentos de dificuldade.

À Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida e à Profa. Dra. Glória Maria Vinhas pela confiança e compreensão na realização deste trabalho e pela oportunidade de ter sido orientado por vocês.

Aos docentes, servidores, discentes e estagiários do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco pela convivência e aprendizados.

Aos discentes do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco pelo apoio, convivência e aprendizados nesse período do mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão da bolsa de estudos.

Aos amigos Rogério Santos, Rafael Souza, Gleyce Batista e Estela Albuquerque pelo companheirismo de sempre.

Ao Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior e aos servidores e alunos do Laboratório de Radioecologia e Controle Ambiental do Departamento de Energia Nuclear do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco pela compreensão e apoio na finalização deste texto.

À Tiletron pelo fornecimento da amostra de poli(cloreto de vinila) em pó.

Ao Prof. Dr. Ladimir José de Carvalho, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, e à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pelo fornecimento da amostra de pentóxido de nióbio.

Ao Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar, da Universidade Federal de Pernambuco, pela autorização da realização dos ensaios para determinação do tamanho e da distribuição do tamanho de partícula e a Marcelo Francisco Gomes pela execução dos mesmos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão, da Universidade Federal de Pernambuco, pela autorização da realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e a Elias José da Silva pela execução dos mesmos.

Ao Prof. Alexandre Ricalde Rodrigues, da Universidade Federal de Pernambuco, pela autorização dos ensaios de difração de raios-X e a Tarcyla de Andrade Gomes pela execução dos mesmos.

À Carla Fabiana da Silva pela aquisição dos espectros de infravermelho médio dos materiais em pó e pelo treinamento para o uso do acessório universal de reflectância total atenuada.

Ao Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes do Departamento de Energia Nuclear do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco pela autorização da irradiação dos corpos de prova e a André Luiz Teixeira pela irradiação dos mesmos.

À Suzani Daniele Veiga da Silva pelas orientações no uso do microscópio óptico.

Ao Laboratório de Fitoquímica e Processos da Central Analítica do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste pela autorização da realização dos ensaios viscosimétricos e à Joana Cristina Alves da Silva pelo treinamento para o uso do viscosímetro.

Ao Laboratório de Controle de Qualidade da unidade da BASF localizada em Jaboatão dos Guararapes (Pernambuco) pela autorização da realização dos ensaios colorimétricos e a Amaro José de Souza Júnior pela execução dos mesmos.

A Magno Felipe Holanda Barboza Inácio Teixeira pela realização do ensaio mecânico de tração.

Ao Prof. Dr. Valberes Bernardo do Nascimento, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, pela autorização da realização das análises termogravimétricas e a Rômulo Augusto Lins de Campos e Paulo Alberto Bezerra da Silva pelo treinamento e auxílio na realização das mesmas.

À Coleção de Culturas de Microrganismos UFPEDA do Departamento de Antibióticos e Instituto Oswaldo Gonçalves de Lima do Centro de Biociências da Universidade Federal de Pernambuco pelo fornecimento da estirpe *Escherichia coli* ATCC 25922.

A Gisely Alves da Silva, Maria da Conceição Gomes da Silva Andrade e Rubens Henrique Joia Cha pelo treinamento e auxílio na realização dos ensaios de atividade antimicrobiana.

Sou muito grato a todos vocês!

Neste mundo não existem coincidências.
Há apenas o inevitável.

Yuuko Ichihara

RESUMO

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é empregado na fabricação de embalagens para alimentos e alguns produtos para saúde. Em geral, esses produtos precisam ser esterilizados antes de serem consumidos. Um dos métodos utilizados para esse fim é a irradiação gama. Todavia, esse tipo de radiação ionizante promove alterações na estrutura das cadeias poliméricas, afetando as propriedades do PVC em maior ou menor grau. Dessa forma, é necessário adicionar determinadas substâncias à resina para estabilizar o material contra a irradiação. O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da radiação gama em filmes de PVC e filmes de PVC contendo 1, 3 e 5 % (m/m) de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), que é um composto inerte, atóxico e biocompatível. Os filmes foram preparados pela técnica de *solution casting*, utilizando tetraidrofurano como solvente, e os corpos de prova foram irradiados nas doses de 25 e 50 kGy em temperatura ambiente. Foram utilizadas uma resina de PVC comercial obtida pelo processo de polimerização em suspensão, com massa molar média viscosimétrica igual a 201 kg/mol, e uma amostra de Nb_2O_5 cujas partículas apresentavam formato irregular, diâmetro volumétrico médio igual a 77 μm e estrutura cristalina monoclinica. Os efeitos da radiação gama e/ou do óxido na matriz polimérica foram avaliados através de viscosimetria de soluções diluídas, colorimetria, ensaio mecânico de tração, análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-MIR). Os resultados da viscosimetria de soluções diluídas mostraram que o percentual de 5 % (m/m) de Nb_2O_5 conferiu proteção radiolítica ao polímero, diminuindo os eventos de cisão das cadeias principais em relação à matriz de PVC. De acordo com os ensaios colorimétricos, os filmes se tornaram mais escuros e mais amarelados, tanto em função do aumento do percentual de óxido quanto do aumento da dose de radiação. Para o mesmo material, a exposição à radiação gama não causou mudanças significativas nas propriedades mecânicas avaliadas pelo ensaio mecânico de tração (tensão na força máxima, módulo de Young e alongamento percentual na força máxima). Por outro lado, a presença do Nb_2O_5 nos sistemas contribuiu para diminuir o valor dessas propriedades. Os resultados da TGA mostraram que a radiação gama reduziu a estabilidade térmica dos materiais preparados, enquanto que o óxido não a alterou significativamente. A exposição dos filmes à radiação gama contribuiu para reduzir a energia de ativação do processo de desidrocloração e aumentar a energia de ativação do processo de quebra das sequências de polienos, embora o óxido não tenha catalisado nenhum dos dois processos. Algumas modificações químicas provocadas pela irradiação dos filmes foram detectadas pela espectroscopia FT-MIR, empregando a reflectância total atenuada para a aquisição dos espectros. Também foi constatado que o Nb_2O_5 não apresentou atividade antibacteriana frente à *Escherichia coli*, avaliada pelo ensaio de macrodiluição em caldo com agitação.

Palavras-chave: Poli(cloreto de vinila). Pentóxido de nióbio. Compósitos. Irradiação gama. Estabilização radiolítica. Estabilidade térmica.

ABSTRACT

Poly(vinyl chloride) (PVC) is used in the manufacture of food packaging and some health products. In general, these products need to be sterilized before being consumed. One method for this purpose is gamma irradiation. However, this type of ionizing radiation promotes changes in the structure of polymeric chains affecting PVC properties a greater or lesser extent. Thus, it is necessary to add certain substances to the resin to stabilize the material against the irradiation. The objective of this study was to investigate the effect of gamma radiation on PVC films and PVC films containing 1, 3 and 5 wt% of niobium pentoxide (Nb_2O_5), which is an inert, non-toxic and biocompatible compound. The films were prepared by solution casting technique using tetrahydrofuran as a solvent and the proof bodies was irradiated at doses of 25 and 50 kGy at room temperature. A commercial PVC resin obtained by suspension polymerization process with viscosimetric average molar mass equal to 201 kg/mol and a Nb_2O_5 sample whose particles had irregular shape, volume mean diameter of 77 μm and a monoclinic crystalline structure have been used. The effects of gamma radiation and/or oxide in polymer matrix were evaluated using dilute solution viscometry, colorimetry, mechanical tensile test, thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform middle infrared (FT-MIR) spectroscopy. The results of dilute solution viscometry showed that the percentage of 5 wt% of Nb_2O_5 conferred radiolytic protection to the polymer, reducing main chain scission events in relation to PVC matrix. According to colorimetric test, the films became darker and yellowish, both due to the increase in oxide percentage as the increase of radiation dose. For the same material, exposure to gamma radiation did not cause significant changes in the mechanical properties evaluated by the mechanical tensile test (tensile strength, Young's modulus and percent elongation). Moreover, the presence of Nb_2O_5 in systems contributed to reduce the value of these properties. The results of TGA showed that gamma radiation reduced the thermal stability of prepared materials, while the oxide did not change it significantly. Exposure of the films to gamma radiation contributed to reduce the activation energy for the dehydrochlorination process and increase the activation energy for the breakdown process of polyenes sequences, although the oxide has not catalyzed neither processes. Some chemical changes caused by irradiation of the films were not detected by FT-MIR spectroscopy, using attenuated total reflectance to the spectra acquisition. It was also found that Nb_2O_5 did not presented antibacterial activity against *Escherichia coli*, evaluated by broth macrodilution test with agitation.

Key words: Poly(vinyl chloride). Niobium pentoxide. Composites. Gamma irradiation. Radiolytic stabilization. Thermal stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do PVC.....	22
Figura 2 – Estrutura plana do radical polienil.....	37
Figura 3 – Representação gráfica dos modelos de Huggins e de Kraemer para a determinação da viscosidade intrínseca.....	45
Figura 4 – Esquema do recorte dos filmes circulares e da escolha dos corpos de prova produzidos para serem irradiadas ou não.....	58
Figura 5 – Curva de distribuição de tamanho de partícula para a amostra de PVC em pó.....	69
Figura 6 – Curva de distribuição de tamanho de partícula para a amostra de Nb ₂ O ₅	71
Figura 7 – Fotomicrografia de partículas de PVC, com aumento de 70 X.....	72
Figura 8 – Fotomicrografia de uma partícula de PVC, com aumento de 400 X.....	72
Figura 9 – Fotomicrografia de partículas de Nb ₂ O ₅ , com aumento de 200 X.....	73
Figura 10 – Fotomicrografia de uma partícula de Nb ₂ O ₅ , com aumento de 800 X: em detalhe, o seu interior.....	73
Figura 11 – Difratoograma de raios-X da amostra de PVC em pó.....	74
Figura 12 – Difratoograma de raios-X da amostra de Nb ₂ O ₅	75
Figura 13 – Controle negativo (esquerda) e controle positivo (direita).....	77
Figura 14 – Erlenmeyer contendo 1,00 g de Nb ₂ O ₅ (esquerda) e o controle positivo (direita).....	77
Figura 15 – Fotomicrografia de uma região do filme de PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy.....	79
Figura 16 – Massas molares médias viscosimétricas das amostras dos filmes em função do percentual, em massa, de Nb ₂ O ₅ , nas doses de irradiação estudadas.....	80
Figura 20 – Fotografia de um dos filmes de PVC preparados pela técnica de <i>solution casting</i>	83
Figura 21 – Fotografia de um dos filmes de PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy preparados pela técnica de <i>solution casting</i>	83
Figura 22 – Valores de L* para todas as amostras dos filmes.....	84
Figura 23 – Valores de a* para todas as amostras dos filmes.....	84
Figura 24 – Valores de b* para todas as amostras dos filmes.....	85

Figura 25 – Tensão na força máxima para todos os sistemas estudados.....	86
Figura 26 – Módulo de Young para todos os sistemas estudados.....	88
Figura 27 – Alongamento percentual na força máxima para todos os sistemas estudados.....	90
Figura 28 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC em pó.....	91
Figura 29 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra de PVC em pó.....	96
Figura 30 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra de PVC em pó.....	97
Figura 31 – Espectro FT-MIR da amostra de Nb ₂ O ₅	99
Figura 32 – Espectro FT-MIR da amostra de PVC em pó.....	101
Figura 33 – Espectro FT-MIR médio dos filmes de PVC/0 kGy.....	103
Figura 34 – Espectros FT-MIR médios dos filmes, não irradiados, dos quatro materiais preparados.....	104
Figura 35 – Espectros FT-MIR médios dos filmes de PVC, irradiados e não irradiados.....	105
Figura 36 – Faixa de 1801 a 1693 cm ⁻¹ dos espectros FT-MIR médios dos filmes de PVC, irradiados e não irradiados.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das fases cristalinas TT, T, M e H do Nb ₂ O ₅	26
Tabela 2 – ΔH° (A – B) das ligações C – Cl, C – H e C – C.....	35
Tabela 3 – Composição dos sistemas preparados.....	57
Tabela 4 – Composição do NA desidratado.....	61
Tabela 5 – Composição do LB desidratado.....	62
Tabela 6 – Composição dos sistemas no ensaio de macrodiluição com agitação.....	63
Tabela 7 – Distribuição de tamanho de partícula para a amostra de PVC em pó.....	69
Tabela 8 – Distribuição de tamanho de partícula para a amostra de Nb ₂ O ₅	70
Tabela 9 – Indexação dos planos cristalinos (h k l) de alguns dos picos do difratograma de raios-X da amostra de Nb ₂ O ₅	76
Tabela 10 – Índice de degradação dos sistemas após irradiação.....	81
Tabela 11 – Fatores de proteção percentual para os sistemas estudados.....	81
Tabela 12 – Tabela de ANOVA para as tensões na força máxima.....	87
Tabela 13 – Tabela de ANOVA para os módulos de Young.....	89
Tabela 14 – Tabela de ANOVA para os alongamentos percentuais na força máxima..	90
Tabela 15 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 28.....	92
Tabela 16 – Perdas de massa, em percentual, para as amostras dos filmes.....	93
Tabela 17 – CR (%), obtido na temperatura de 650°C, e LOI, para as amostras dos filmes.....	94
Tabela 18 – $T_{m\acute{a}x,1}$ para as amostras dos filmes.....	95
Tabela 19 – $T_{m\acute{a}x,2}$ para as amostras dos filmes.....	95
Tabela 20 – Energias de ativação relativas ao primeiro e ao segundo processo de degradação, obtidas pelo método de Broido, para as amostras dos filmes.....	98
Tabela 21 – Atribuições das bandas do espectro FT-MIR da amostra de PVC em pó..	101
Tabela 22 – Valores de absorbância dos picos em 1770 e 1724 cm ⁻¹ para as amostras dos filmes.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
BHA	Bactérias heterotróficas aeróbias
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CCEN	Centro de Ciências Exatas e da Natureza
CIM	Corrosão induzida microbiologicamente
CMI	Concentração mínima inibitória
CR	Rendimento da formação de carvão
CTG	Centro de Tecnologia e Geociências
CV	Coefficiente de variação
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DOP	Diocil ftalato
DTG	Termogravimetria derivativa
DRX	Difração de raios-X
FT-MIR	Infravermelho médio por Transformada de Fourier
GL	Graus de liberdade
HBP	Polímero hiper-ramificado
LB	Caldo lactosado
LEDs	Diodos emissores de luz
LMPC	Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização
LOI	Índice limite de oxigênio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIR	Infravermelho médio
MWCNT	Nanotubos de carbono de parede múltipla
NA	Ágar nutriente
PE	Polietileno
PEN	Poli(arileno éter nitrila)
Ph	Ftalonitrila
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno

PVC	Poli(cloreto de vinila)
QM	Quadrado médio
SAL	Nível de garantia de esterilidade
SQ	Soma dos quadrados
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetraidrofurano
UATR	Reflectância total atenuada universal
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator de Arrhenius
a_i	Límite inferior do intervalo de classe i
A_i	Límite superior do intervalo de classe i
$Al(OH)_3$	Hidróxido de alumínio
C	Concentração do polímero
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
$CaSt_2$	Estearato de cálcio
$Cl \cdot$	Cloro radicalar
CuO	Óxido cúprico
CuS	Sulfeto cúprico
D	Dose absorvida
$D [4,3]$	Diâmetro volumétrico médio
D_i	Média geométrica do intervalo de classe i
dm/dt	Taxa de variação de massa em função do tempo
dm/dT	Taxa de variação de massa em função da temperatura
E_a	Energia de ativação
G	Número de cisões na cadeia principal, por 100 eV de energia absorvida
G_A	Número de cisões na cadeia principal, por 100 eV de energia absorvida, para o sistema aditivado
G_{NA}	Número de cisões na cadeia principal, por 100 eV de energia absorvida, para o sistema aditivado
$H \cdot$	Radical hidrido
HCl	Cloreto de hidrogênio
$h\nu$	Quantum de energia
i	Intervalo de classe
I_A	Integração do halo amorfo
I_C	Integração dos picos de difração
k	Constante expressa pela Equação de Arrhenius
K_H	Constante de Huggins
K_K	Constante de Kraemer
KBr	Brometo de potássio

\overline{M}_v	Massa molar média viscosimétrica do sistema após a irradiação
$\overline{M}_{v,0}$	Massa molar média viscosimétrica do sistema não irradiado
MAC-Nb ⁵⁺	Compósito de nióbio e alumina
MgO	Óxido de magnésio
n	Ordem da reação
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
Nb ₂ O ₅ · n H ₂ O	Pentóxido de nióbio hidratado
OH •	Radical hidroxila
P (%)	Fator de proteção percentual
PH	Macromolécula de um polímero genérico
PH*	Macromolécula de um polímero genérico em um estado excitado
R	Constante dos gases ideais
R ²	Coefficiente de determinação
R •	Macrorradical alquil
RO •	Macrorradical alcoxil
ROH	Álcool
ROO •	Macrorradical peroxil
ROOH	Hidroperóxido
Sb ₂ S ₃	Estibina
t	Tempo
T	Temperatura absoluta
T _m	Temperatura na qual a velocidade da reação é máxima
T _{máx,1}	Temperatura cuja taxa de perda de massa, em módulo, foi máxima no primeiro processo de degradação
T _{máx,2}	Temperatura cuja taxa de perda de massa, em módulo, foi máxima no segundo processo de degradação
T ₀	Temperatura do início do aquecimento
TiO ₂	Dióxido de titânio
w _t	Massa da amostra no tempo t
w ₀	Massa inicial da amostra
w _∞	Massa da amostra ao término do processo de degradação
XH	Fenóis estericamente impedidos
y	Fração do número de moléculas iniciais ainda não decompostas

ZnO	Óxido de zinco
ZnSt ₂	Estearato de zinco
% C	Fração cristalina
α	Índice de degradação
β	Taxa de aquecimento constante
δ (CH)	Modo vibracional de dobramento do grupo metina
δ_s (CH ₂)	Modo vibracional de dobramento simétrico no plano do grupo metileno
Δ	Diferença mínima significativa
ΔH° (A – B)	Entalpia média padrão de ligação
η	Viscosidade cinemática da solução polimérica diluída
η_{esp}	Viscosidade específica
η_{in}	Viscosidade inerente
η_{red}	Viscosidade reduzida
η_{rel}	Viscosidade relativa
η_0	Viscosidade cinemática do solvente puro
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
ν (C – C)	Modo vibracional de estiramento da ligação C – C
ν (C – Cl)	Modo vibracional de estiramento da ligação C – Cl
ν (C – O)	Modo vibracional de estiramento da ligação C – O
ν (C = O)	Modo vibracional de estiramento da carbonila
ν (CH)	Modo vibracional de estiramento do grupo metina
ν_a (CH ₂)	Modo vibracional de estiramento assimétrico do grupo metileno
ν_s (CH ₂)	Modo vibracional de estiramento simétrico do grupo metileno
ν (O – H)	Modo vibracional de estiramento da hidroxila
ρ (CH ₂)	Modo vibracional de dobramento assimétrico no plano do grupo metileno
ν_i	Frequência relativa do intervalo de classe i

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 POLI(CLORETO) DE VINILA.....	22
2.1.1 Produção do poli(cloreto de vinila)	23
2.2 PENTÓXIDO DE NIÓBIO.....	24
2.2.1 Fases do pentóxido de nióbio	26
2.3 COMPÓSITOS.....	26
2.3.1 Compósitos poliméricos de poli(cloreto) de vinila	28
2.3.2 Compósitos poliméricos contendo pentóxido de nióbio	30
2.4 ESTERILIZAÇÃO POR RADIAÇÃO GAMA.....	31
2.5 IRRADIAÇÃO DO POLI(CLORETO) DE VINILA.....	33
2.6 ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DO POLI(CLORETO) DE VINILA.....	39
3 TÉCNICAS EMPREGADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ...	43
3.1 VISCOSIMETRIA DE SOLUÇÕES DILUÍDAS.....	43
3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	48
3.2.1 Inflamabilidade	49
3.2.2 Cálculo da energia de ativação pelo método de Broido	50
4 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA	53
5 EXPERIMENTAL	56
5.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	56
5.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	56
5.2.1 Irradiação dos corpos de prova	59
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS EM PÓ.....	59
5.3.1 Espalhamento dinâmico de luz	59
5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	60
5.3.3 Difração de raios-X	60
5.3.4 Atividade antimicrobiana	61
5.3.4.1 Microrganismo e meios de cultura.....	61
5.3.4.2 Reconstituição dos meios de cultura.....	62

5.3.4.3	Repique da cultura do microrganismo.....	62
5.3.4.4	Ensaio de macrodiluição em caldo com agitação.....	62
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	64
5.4.1	Microscopia óptica.....	64
5.4.2	Viscosimetria de soluções diluídas.....	64
5.4.3	Colorimetria.....	65
5.4.4	Ensaio mecânico de tração.....	65
5.4.5	Análise termogravimétrica.....	66
5.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO.....	67
5.5.1	Aquisição dos espectros dos materiais em pó.....	67
5.5.2	Aquisição dos espectros dos filmes.....	67
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS EM PÓ.....	69
6.1.1	Espalhamento dinâmico de luz.....	69
6.1.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	71
6.1.3	Difração de raios-X.....	74
6.1.4	Atividade antimicrobiana.....	76
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	78
6.2.1	Microscopia óptica.....	78
6.2.2	Viscosimetria de soluções diluídas.....	79
6.2.3	Colorimetria.....	82
6.2.4	Ensaio mecânico de tração.....	86
6.2.5	Análise termogravimétrica.....	91
6.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO.....	99
6.3.1	Espectros dos materiais em pó.....	99
6.3.2	Espectros dos filmes.....	102
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	108
	REFERÊNCIAS.....	110
	APÊNDICE A – MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA MÉDIA.....	122
	APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DO FATOR DE PROTEÇÃO.....	129

APÊNDICE C – RESULTADOS DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO.....	131
APÊNDICE D – COMPARAÇÕES ENTRE MÉDIAS DO TESTE DE TUKEY..	134
APÊNDICE E – CURVAS DE TGA E DTG.....	137
APÊNDICE F – DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	149

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros se tornaram parte do cotidiano dos seres humanos. Praticamente todos os objetos com os quais se tem contato contêm polímeros em sua constituição, em maior ou menor grau (CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2005).

O consumo de termoplásticos tem sido cada vez maior no Brasil e no mundo devido a algumas propriedades desses materiais, como, por exemplo: baixa densidade, baixa condutividade térmica, baixo custo e grande durabilidade (PIATTI; RODRIGUES, 2005; SPINACÉ; PAOLI, 2005). Um exemplo desse tipo de material é o poli(cloreto de vinila) (PVC).

O PVC é um polímero rígido. Entretanto, em razão da incorporação de aditivos, ele pode se tornar um material extremamente flexível (CANEVAROLO JR., 2006). Além disso, o PVC é um material inerte, atóxico e resistente à propagação de chamas (CANEVAROLO JR., 2006; NUNES, 2006).

O PVC é um dos termoplásticos mais consumidos em todo o mundo, sendo largamente usado na construção civil, na fabricação de embalagens para alimentos e na confecção de produtos para saúde (INSTITUTO DO PVC, 2015; NUNES, 2006).

Os produtos para a saúde (também denominados de dispositivos médicos) são os equipamentos, aparelhos, materiais, artigos ou sistemas de uso ou aplicação médica, odontológica, laboratorial ou estética, em seres humanos, destinados à prevenção, diagnóstico, tratamento, reabilitação ou anticoncepção e que não utilizam meio farmacológico, imunológico ou metabólico para realizar sua principal função (BRASIL, 2001; BRASIL, 2009; BRASIL, 2013).

Segundo a PVCMed Alliance (2015), cerca de 40 % dos produtos para a saúde utilizados nos hospitais são fabricados em PVC, a exemplo de: embalagens para comprimidos, bolsas de sangue, luvas cirúrgicas, cateteres, máscaras para inalação, tubos para diálise e recipientes para incontinência urinária.

Em geral, antes de serem consumidos, os produtos para a saúde precisam ser esterilizados para a eliminação de potenciais fontes de contaminação e infecções (RATNAM; ZAMAN, 1998).

Os processos de esterilização, que utilizam agentes físicos ou substâncias químicas, destroem os organismos presentes em um material (TORTORA; FUNKE; CASE, 2002). A esterilização com óxido de etileno, por exemplo, é recomendada para o PVC. Entretanto, os produtos esterilizados dessa maneira só podem ser consumidos após um período de

uma ou duas semanas, para assegurar que não há resíduos dessa substância química, já que se trata de um composto inflamável, tóxico e carcinogênico (McKEEN, 2014).

Um método limpo, seguro, rápido e relativamente barato para a esterilização do PVC é a irradiação gama. Porém, esse processo pode modificar as características e/ou as propriedades do polímero, comprometendo a qualidade dos produtos finais estéreis (OLIVEIRA, 1991).

Para eliminar ou reduzir esses efeitos indesejáveis podem ser adicionados aditivos que protegerão o PVC contra os processos extensivos de degradação, dentre os quais se pode citar: antioxidantes primários, fotoestabilizantes, estearato de cálcio (CaSt_2), estearato de zinco (ZnSt_2) e óleos vegetais epoxidados (CASTAÑEDA-FACIO; BENAVIDES; MARTÍNEZ-PARDO, 2014).

Albuquerque *et al.* (2011) e Freitas *et al.* (2013), por exemplo, conseguiram proteger a matriz de PVC utilizando compostos inorgânicos em escala nanométrica como reforços. De acordo com Tang e Lv (2014), o uso de compostos inorgânicos em formulações poliméricas é muito interessante pelo fato de que esses compostos, quando comparados aos orgânicos, são mais estáveis em condições de processamento adversas, como altas temperaturas e pressões (TANG; LV, 2014).

Por isso, decidiu-se por empregar, neste trabalho, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) como reforço. A escolha desse óxido foi motivada pelo fato de que o Brasil é o principal produtor de Nb_2O_5 do mundo. Além disso, trata-se de um composto inorgânico inerte, atóxico e biocompatível (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Por outro lado, até o momento, não foram encontrados registros de estudos sobre o sistema PVC/ Nb_2O_5 e nem de sistemas constituídos pelo referido óxido e outras resinas termoplásticas.

Este trabalho teve como objetivo geral investigar os efeitos da irradiação gama em filmes do compósito PVC/ Nb_2O_5 . Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Caracterizar as amostras de PVC em pó e de Nb_2O_5 pelas técnicas de: espalhamento dinâmico de luz (DLS¹), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-MIR²) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);

¹ Acrônimo do inglês *Dynamic Light Scattering*.

² Acrônimo do inglês *Fourier Transform Middle Infrared*.

- Avaliar a atividade antimicrobiana da amostra de Nb₂O₅ frente à bactéria *Escherichia coli*;
- Preparar filmes de PVC e de PVC/Nb₂O₅ pela técnica de *solution casting*, empregando tetraidrofurano (THF) como solvente;
- Irradiar, com radiação gama, filmes de PVC e de PVC/Nb₂O₅ nas doses de 25 e 50 kGy;
- Avaliar os efeitos do Nb₂O₅ e/ou da radiação gama sobre a matriz polimérica através de: microscopia óptica, viscosimetria de soluções diluídas, colorimetria, ensaio mecânico de tração, análise termogravimétrica (TGA³) e espectroscopia FT-MIR.

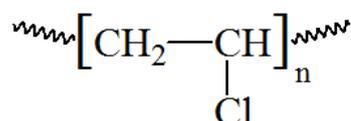
³ Acrônimo do inglês *Thermogravimetric Analysis*.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLI(CLORETO) DE VINILA

O PVC é um termoplástico clorado, fusível, solúvel em alguns solventes orgânicos, rígido, incolor, resistente ao ataque de ácidos e álcalis fortes e autoextinguível (MANO; MENDES, 2000; ODIAN, 2004). Ele é obtido comercialmente pela polimerização em cadeia do monômero cloreto de vinila (VCM⁴) via radical livre. A estrutura química do PVC encontra-se representada na Figura 1 (ODIAN, 2004).

Figura 1 – Estrutura química do PVC.



O cloro presente na composição do PVC, que corresponde a um percentual de 57 %, em massa, é proveniente da eletrólise em meio aquoso do sal marinho ou do sal gema. Estima-se que as reservas mundiais dessas substâncias sejam de 37 quatrilhões de toneladas. Já os insumos provenientes de fontes não renováveis (como o petróleo e o gás natural) correspondem ao percentual de 43 % (m/m). Cerca de 4 % do petróleo consumido no mundo é empregado na produção de polímeros, sendo o PVC responsável por 0,25 % desse consumo (NUNES, 2006).

Embora já existam tecnologias disponíveis para a substituição dos derivados de petróleo e gás natural pelos derivados do etanol produzido a partir de fontes vegetais, as preocupações em torno da produção de dioxinas durante a incineração do PVC e a natureza carcinogênica do monômero desse polímero ainda são fatores preocupantes e que não serão atenuados pelo uso de recursos renováveis (AURI, 2014).

A polaridade da macromolécula do PVC, resultante do grande número de átomos de cloro em sua estrutura, faz com que ele possa ser misturado com uma gama de aditivos (NUNES, 2006).

O PVC rígido é empregado, por exemplo, na manufatura de tubos e perfis para a construção civil. Já o PVC flexível é utilizado na produção de laminados para

⁴ Acrônimo do inglês *Vinyl Chloride Monomer*.

acondicionamento de sangue e plasma. Essas diferentes aplicações são possíveis graças à incorporação ou não de plastificantes na formulação da resina polimérica (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

Cerca de 80 % dos plastificantes produzidos são consumidos pela indústria de processamento do PVC, o que o torna o principal polímero comercial plastificado (RABELLO; PAOLI, 2013).

O PVC pode ser moldado pelos mais variados tipos de processamento, como, por exemplo: injeção, extrusão, calandragem e espalmagem (RODOLFO JR.; MEI, 2007). Ele é processado somente após ter sido aditivado por causa de sua baixa estabilidade térmica e de sua alta viscosidade quando fundido. As formulações típicas incluem: plastificantes, estabilizantes, lubrificantes, cargas minerais e pigmentos (MILES, BRISTON, 1975).

A produção global das principais resinas termoplásticas consumidas no mundo – polietileno (PE), polipropileno (PP) e PVC – foi de, aproximadamente, 212 milhões de toneladas no ano de 2013. O mercado brasileiro demandou 5,4 milhões de toneladas, impulsionado pelo bom desempenho dos setores: alimentício, automotivo, de infraestrutura (construção civil e saneamento) e de agronegócios (BRASKEM, 2014).

Segundo Ertl *et al.* (2013), em 2012, a capacidade mundial de produção de PVC foi de 54 milhões de toneladas. Já o consumo mundial foi de 37,4 milhões de toneladas, o que fez com que o PVC fosse o terceiro plástico mais consumido no mundo, ficando atrás do PE e do PP (PVC PLUS, 2012).

As aplicações mais importantes do PVC são: tubos e conexões para o transporte de água e efluentes (42 %), perfis para a construção civil (18 %), filmes rígidos e folhas (17 %), fios e cabeamento (8 %) e garrafas (2 %) (ERTL *et al.*, 2013).

2.1.1 Produção do poli(cloreto de vinila)

De acordo com Nunes (2006), 80 % das resinas de PVC são produzidas por polimerização em suspensão. Por sua vez, os métodos em emulsão e em microsuspenção (adaptação do processo em suspensão) são responsáveis pela obtenção de 15 % das resinas desse polímero. As técnicas de polimerização em massa e em solução são pouco expressivas comercialmente.

Na polimerização em suspensão, o monômero e um iniciador solúvel no monômero são suspensos em água, com o auxílio de agentes de suspensão, agentes de molhadura e estabilizantes. Quando o sistema é agitado, constante e vigorosamente, são formadas gotas

(contendo o monômero e o iniciador) onde se processa a polimerização. Por fim, o polímero é obtido na forma de pequenas pérolas (MILES; BRISTON, 1975). Os grãos de PVC obtidos por esse processo são porosos, devido ao fato de serem constituídos por vários aglomerados de pequenas partículas. Isso facilita a incorporação de aditivos ao PVC (NUNES, 2006).

A temperatura de polimerização do PVC influencia em seu grau de cristalinidade. Quanto maior for essa temperatura, menor será o grau de cristalinidade, em função da menor taticidade das cadeias. Entende-se taticidade como sendo a fração de sequências sindiotáticas na cadeia polimérica. Para um polímero inteiramente sindiotático, a taticidade é igual a 1,0. Para um polímero atático, a taticidade é próxima de 0,5. Já para um polímero isotático, ela é menor que 0,5 (CANEVAROLO JR., 2006; JUIJN, 1972).

O PVC polimerizado na temperatura de -78°C (cuja taticidade é da ordem de 0,65) apresenta um grau de cristalinidade de cerca de 30 %. Já o PVC comercial obtido por polimerização em suspensão (cuja taticidade é, em média, de 0,55) apresenta um grau de cristalinidade inferior a 15 %, por ser polimerizado em temperaturas na faixa de 40 a 75°C (GONZALEZ; MUGICA; FERNANDEZ-BERRIDI, 2006; WYPYCH, 2008).

2.2 PENTÓXIDO DE NIÓBIO

O nióbio (Nb) é o elemento químico de número atômico 41 e massa atômica igual a 92,90637. A sua abundância na crosta terrestre, em peso, é de 20 partes por milhão, sendo o trigésimo segundo na ordem de abundância relativa entre os elementos químicos. Ele pertence ao grupo 5 da tabela periódica (grupo do vanádio) e exibe os estados de oxidação de -1 a $+5$, sendo o estado $+5$ o mais estável. Os seus principais óxidos são: Nb_2O_5 , dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO) (LEE, 1999).

O nióbio foi descoberto no ano de 1801, pelo químico inglês Charles Hatchett, ao analisar uma amostra do mineral columbita, que tinha sido trazida, no ano de 1753, de Massachusetts (EUA) para a coleção de Sir Hans Sloane do Museu Britânico (Londres) (WISNIAK, 2015).

De acordo com Gibson, Kelebek e Aghamirian (2015), a quase totalidade do concentrado de nióbio produzido no mundo é proveniente de três minas: Araxá, localizada no estado de Minas Gerais, Catalão, localizada no estado de Goiás e Niobec, situada na província de Quebec (Canadá), sendo que somente a mina de Araxá é responsável por 80 % da oferta mundial de nióbio.

O pirocloro, $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$, é o minério mais comum de nióbio no Brasil e no mundo, podendo apresentar um percentual, em massa, de Nb_2O_5 de até 71 % (m/m). Já a columbita, $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$, é o segundo minério mais comum, podendo apresentar percentual, em massa, de Nb_2O_5 de até 78 % (m/m) (AGULYANSKY, 2004; NOWAK; ZIOLEK, 1999; PEREIRA JÚNIOR, 2009).

O Nb_2O_5 é um sólido de coloração branca, estável ao ar, insolúvel em água, atóxico, biocompatível e que apresenta um extenso polimorfismo. Sua massa molar, sua densidade e o seu ponto de fusão são, respectivamente, iguais a 265,807 g/mol, 4,95 g/cm³ e 1495°C. Estruturalmente, ele é composto por unidades octaédricas, de fórmula NbO_6 , ligadas entre si pelos seus vértices e arestas (NOWAK; ZIOLEK, 1999; SOUZA JÚNIOR, 2011).

De acordo com Agulyansky (2004), o Nb_2O_5 puro é muito usado como catalisador em síntese orgânica. Franco *et al.* (2010) desenvolveram um método fotoeletroquímico para a polimerização do 3,4-etilenodioxitiofeno em um filme anódico de Nb_2O_5 . Ansanay *et al.* (2014) utilizaram o Nb_2O_5 no pré-tratamento da deslignificação de gramíneas. Molina *et al.* (2015) estudaram a atividade catalítica do pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) na reação de desidratação da xilose para a obtenção de furfural.

Embora o Nb_2O_5 não tenha uma aplicação diversificada, mais de 80 % de todo o nióbio produzido é usado na confecção de aços e ligas ferrosas (AGULYANSKY, 2004). O ferronióbio padrão, uma liga metálica constituída por 65 % de nióbio e 30 % de ferro, é largamente usado na fabricação de aços microligados de alta resistência, aços inoxidáveis e aços resistentes a altas temperaturas (PEREIRA JÚNIOR, 2014). Esses tipos de aço são consumidos pelas indústrias: da construção civil, mecânica, aeroespacial, naval e automobilística (CBMM, 2015).

O nióbio também é utilizado como aditivo em aços inoxidáveis e superligas. As ligas de nióbio e titânio, por exemplo, são utilizadas como ímãs supercondutores em equipamento de ressonância magnética, empregados para a detecção de anomalias em tecidos moles (AGULYANSKY, 2004).

Alguns compostos metálicos intermédios à base de nióbio (a exemplo do Nb_3Sn e do Nb_3Al) são supercondutores em temperaturas elevadas. Os carbeto de nióbio, por sua vez, são utilizados na produção de ferramentas de corte. Já os *wafers* monocristalinos de niobato de lítio (LiNbO_3) são usados na fabricação de dispositivos ópticos, acústicos e sensores de radiação infravermelha (AGULYANSKY, 2004).

2.2.1 Fases do pentóxido de nióbio

De acordo com Nowak e Ziolk (1999), as fases cristalinas obtidas a partir do tratamento térmico do Nb₂O₅ amorfo em contato com o oxigênio são:

- TT;
- T (proveniente do alemão *tief*, que significa “baixo”);
- M (proveniente do inglês *medium*, que significa “médio”);
- H (proveniente do inglês *high*, que significa “alto”).

A Tabela 1 apresenta algumas características dessas fases.

Tabela 1 – Características das fases cristalinas TT, T, M e H do Nb₂O₅.

Fase	Denominação alternativa	Célula unitária	Faixa de temperatura do tratamento térmico do Nb ₂ O ₅ amorfo (°C)
TT	δ	Pseudo-hexagonal ou monoclinica	200 a 400
T	γ	Ortorrômbica	500 a 830
M	β	Tetragonal	830 a 1000
H	α	Monoclinica	1000 a 1400

Fonte: Madelung (1984); Nowak e Ziolk (1999); Zhao *et al.* (2012).

2.3 COMPÓSITOS

Os compósitos são materiais preparados a partir da combinação de frações volumétricas previamente definidas de duas ou mais fases de materiais quimicamente diferentes. A fase contínua e aglutinante, denominada de matriz, protege e mantém as demais fases, denominadas de cargas ou reforços, coesas e em um arranjo (ou disposição) estável. Quando o reforço e/ou a matriz apresenta pelo menos uma dimensão nanométrica, o material é denominado de nanocompósito (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012).

A seleção adequada da matriz, do reforço e da proporção adequada entre eles resulta na obtenção um compósito com propriedades específicas para atender aos requisitos exigidos em uma determinada aplicação (BALASUBRAMANIAN, 2014).

As propriedades dos materiais compósitos são função das propriedades de seus constituintes, da proporção relativa entre eles e da geometria, tamanho, distribuição e orientação do reforço. Por vezes, o sistema multifásico resultante, no qual as fases estão separadas por interfaces distintas, apresenta propriedades que nenhum de seus constituintes apresentava isoladamente (HULL; CLYNE, 1996; LEVY NETO; PARDINI, 2006).

Com base no tipo do material da matriz, os materiais compósitos são classificados em: compósitos de matriz polimérica (ou compósitos poliméricos), compósitos de matriz metálica (ou compósitos metálicos) e compósitos de matriz cerâmica (ou compósitos cerâmicos). Em geral, os compósitos poliméricos apresentam uma boa resistência às intempéries e são facilmente processados (BALASUBRAMANIAN, 2014).

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras de vidro ou de carbono e cuja matriz é um polímero de alto desempenho, a exemplo das polissulfonas, podem substituir os metais em muitas aplicações (RABELLO; PAOLI, 2013).

Tong *et al.* (2015) desenvolveram um compósito de um único polímero constituído por cristais esféricos de cadeias de poli(arileno éter nitrila) (PEN), contendo ftalonitrila (Ph) em suas extremidades, incorporados a uma matriz de PEN-Ph. Esse material, que é resistente a temperaturas elevadas, apresenta excelentes propriedades térmicas e mecânicas se comparado ao PEN convencional e pode ser empregado nas indústrias aeroespacial, elétrica e automotiva.

Cheng *et al.* (2015) prepararam um compósito polimérico constituído por uma blenda de poli(ácido láctico) (PLA) e um polímero hiper-ramificado (HBP⁵) reforçado com hidróxido de alumínio (Al(OH)₃). O alongamento na ruptura aumentou de $(5 \pm 1) \%$, no caso do PLA, para $(206 \pm 30) \%$, no caso do compósito composto por 20 % de HBP e 10 % de Al(OH)₃. Por sua vez, o compósito composto por 1 % de HBP e 29 % de Al(OH)₃ apresentou um índice limite de oxigênio (LOI⁶) de 44 demonstrando ser um material de baixa inflamabilidade, ao contrário do PLA (LOI = 20,5), que inflama facilmente.

O LOI é a fração mínima de gás oxigênio (em uma mistura de gás nitrogênio e gás oxigênio) necessária para sustentar a combustão de determinado material após ele ter sido inflamado. Quanto maior for o valor de LOI, mais baixa será a inflamabilidade do mesmo.

⁵ Acrônimo do inglês *Hyperbranched Polymer*.

⁶ Acrônimo do inglês *Limiting Oxygen Index*.

Podemos considerar que, quando o valor de LOI é igual ou maior que 27, o material pode ser considerado como sendo autoextinguível (RABELLO; PAOLI, 2013).

Yu e Cennini (2014) prepararam compósitos poliméricos de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) reforçados com 10 e 15 % (V/V) de nitreto de boro (BN) e o utilizaram para embutir sistemas contendo vários diodos emissores de luz (LEDs⁷). Os compósitos obtidos contribuíram para aumentar a transferência de calor dos LEDs para o ambiente, reduzindo as temperaturas nas junções dos mesmos. Em geral, os autores observaram que houve um aumento da condutividade térmica do compósito na medida em que houve um aumento do tamanho médio das partículas do reforço.

Zhang *et al.* (2015) prepararam um compósito polimérico de polietileno de alta densidade (HDPE⁸) reforçado com 30 % (V/V) de titanato duplo de bário e estrôncio (BaSrTiO₃) e contendo um agente de acoplamento. Em seguida, os autores construíram uma microantena com esse material, que pode transmitir e receber informação através de ondas eletromagnéticas com frequências na região das micro-ondas e é capaz de monitorar a variação de temperatura do ambiente circundante. Essa tecnologia demonstrou ter um grande potencial para a produção em larga escala de redes de sensores sem fio.

Fang *et al.* (2015) utilizaram o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) para preparar compósitos poliméricos reforçados com estruturas de óxido de zinco (ZnO). Os materiais resultantes apresentaram alta condutividade térmica e constante dielétrica, propriedades desejáveis para o emprego nas indústrias eletrônica e elétrica, devido aos sistemas percolativos obtidos.

Segundo Balasubramanian (2014), os compósitos poliméricos também são muito utilizados para a fabricação de diversos artigos de desporto por serem leves e apresentarem boas propriedades mecânicas.

2.3.1 Compósitos poliméricos de poli(cloreto) de vinila

O processamento do PVC com aditivos ou reforços pode originar materiais que apresentam novas propriedades ou cujas características são melhores, para determinados fins, do que as do polímero puro, diversificando suas aplicações.

⁷ Acrônimo do inglês *Light-Emitting Diodes*.

⁸ Acrônimo do inglês *High-Density Polyethylene*.

O PVC, assim como outras resinas termoplásticas, requer muito tempo para se degradar naturalmente. O acúmulo de resíduos desse polímero no meio ambiente pode desencadear uma série de impactos ambientais. Para combater esse problema, Cho e Choi (2001) desenvolveram filmes de PVC reforçados com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂). Os autores constataram que esses nanocompósitos, quando expostos à luz solar e na presença do oxigênio atmosférico, se degradavam mais rapidamente que a própria matriz polimérica.

Hoherčáková e Opekar (2004) dispersaram ouro em pó em uma matriz de PVC plastificado contendo o eletrólito hidrofóbico hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (TBAHFP), obtendo um compósito que se comportou como um eletrólito polimérico sólido, que é um material que apresenta grande potencial tecnológico (SILVA; CALIMAN; SILVA, 2005). O compósito em questão foi utilizado na confecção de um sensor para a detecção de dióxido de nitrogênio (NO₂) no ar, agregando valor a essa resina polimérica. O limite de detecção do sistema foi de 50 partes por bilhão.

Chiscan *et al.* (2012) prepararam nanofibras do nanocompósito de PVC e nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) pela técnica de eletrospinação e demonstraram que elas podiam ser empregadas como material de proteção contra radiações eletromagnéticas, pelo fato de serem capazes de absorver micro-ondas na presença de um campo magnético uniforme.

Conradi *et al.* (2012) prepararam um compósito de PVC e partículas de dióxido de silício (SiO₂) silanizado e o utilizaram como revestimento para peças de aço inoxidável. As partículas contribuíram para melhorar a propriedade anticorrosiva do revestimento polimérico imerso em solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl).

Araújo e Pires (2013) prepararam, pela técnica de *solution casting* e utilizando THF como solvente, nanocompósitos de PVC contendo nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT⁹) funcionalizados com grupos carboxila. Para os sistemas cujo percentual de MWCNT era superior a 0,4 % (m/m), houve uma redução da resistividade elétrica dos mesmos de 10¹⁷ para 10⁷ Ω · cm.

Yazdani *et al.* (2014) prepararam compósitos através da incorporação de negro de fumo a um revestimento geotêxtil de PVC e mensuraram a condutividade elétrica dos sistemas obtidos. O resultado encontrado para o polímero foi da ordem de 10⁻¹² S/cm. Já o

⁹ Acrônimo do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*.

sistema contendo 4 % (m/m) de negro de fumo apresentou uma condutividade elétrica da ordem de 10^{-7} S/cm.

Machovsky *et al.* (2014) prepararam compósitos de PVC contendo ZnO nos percentuais de 0,5 até 5 % (m/m). A atividade antibacteriana dos compósitos foi testada frente às bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Os autores verificaram que todos os materiais foram eficientes contra ambos os microrganismos, tendo em vista que o PVC, por si só, não apresenta essa característica.

Qian *et al.* (2015) prepararam compósitos de PVC e partículas micrométricas de bambu mossô que foram submetidas a tratamentos hidrotérmicos para melhorar a interação entre o reforço e a matriz. Quando as partículas foram tratadas na temperatura de 180°C, o compósito apresentou elevadas resistências à tração e à flexão.

Zhao *et al.* (2016) prepararam nanocompósitos poliméricos de PVC reforçados com nanopartículas de carbonato de cálcio (CaCO_3) funcionalizadas com diidrogenofosfato de dodecila (DDP) e avaliaram a resistência à tração, a resistência ao impacto, o alongamento percentual e o módulo de Young desses materiais. Eles observaram que houve um aumento dos valores dessas propriedades mecânicas quando o percentual de nanopartículas foi de 4,4 % (m/m), o equivalente a 5 partes por cem partes de resina (pcr).

Com base nos exemplos apresentados nessa seção, foi observado que os compósitos poliméricos de PVC exibiram propriedades como, por exemplo, condutividade elétrica e atividade antimicrobiana. Além disso, em alguns casos, houve melhoria das propriedades mecânicas e anticorrosivas do polímero.

2.3.2 Compósitos poliméricos contendo pentóxido de nióbio

O Nb_2O_5 ainda é pouco utilizado como reforço em compósitos poliméricos. Nesta seção são apresentadas quatro referências que abordam esse tema.

Ravikiran *et al.* (2006) prepararam nanocompósitos de polianilina (PANI) e Nb_2O_5 nanoparticulado, cujos percentuais de óxido foram 10, 20, 30 e 40 % (m/m). O aumento do percentual do óxido contribuiu para a diminuição da cristalinidade do polímero.

Torres *et al.* (2006) prepararam sistemas de quitosana recobertos por partículas de Nb_2O_5 , que foram usados na catálise heterogênea de uma solução aquosa do corante carmim de índigo, por meio de irradiação ultravioleta (UV). A eficiência catalítica permaneceu inalterada mesmo após 15 ciclos de reutilização.

Maschio, Pereira e Silva (2012) prepararam híbridos compostos por celulose do bagaço da cana de açúcar e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. O aumento do percentual mássico do óxido hidratado na superfície das fibras de celulose resultou no aumento da característica hidrofílica das mesmas e na redução do índice de cristalinidade dos materiais em relação aos componentes isolados. A presença do óxido hidratado também contribuiu de forma significativa para a estabilidade térmica dos materiais. Com base na inibição dos picos de combustão, foi constatado que o reforço atuou como retardante de chama.

Leitune *et al.* (2013) desenvolveram um compósito polimérico adesivo com a finalidade de restaurar cavidades dentárias. A matriz foi uma mistura da resina oligomérica bisfenol A glicidil metacrilato (Bis-GMA) e do diluente trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA). A carga foi o Nb_2O_5 microparticulado (com tamanho médio de 38,16 μm), cujos percentuais foram iguais a 5, 10 e 20 % (m/m). Para melhorar a interação entre a matriz e a carga, as partículas de Nb_2O_5 foram submetidas a um processo de silanização. Com o aumento do percentual de Nb_2O_5 , a microdureza Knoop, a radiopacidade e a taxa de polimerização da resina também aumentaram.

2.4 ESTERILIZAÇÃO POR RADIAÇÃO GAMA

O PVC é um material muito utilizado na confecção de produtos para a saúde, que deve ser isentos de contaminação por microrganismos (RATNAM; ZAMAN, 1998). Como exemplos desses produtos, se pode citar: bolsas de sangue, linhas de hemodiálise, goniômetros, cânulas orofaríngeas, talas de imobilização, seringas e cadeiras higiênicas de banho.

Embora o PVC não seja utilizado como fonte de carbono pelos microrganismos, os objetos feitos com esse polímero podem servir de substrato para a proliferação de bactérias, fungos e algas em seu interior ou superfície. Além disso, no caso específico do PVC plastificado, alguns plastificantes, como os óleos vegetais epoxidados e ésteres derivados do ácido cítrico, podem ser consumidos pelos microrganismos (OLIVEIRA, 1991; RABELLO; PAOLI, 2013).

Portanto, eles devem ser esterilizados para não oferecer riscos de contaminação e infecção. Para isso, o material do qual são feitos não deve originar compostos perigosos ou sofrer uma extensa degradação decorrente dos processos de esterilização (LaVERNE *et al.*, 2008).

A esterilização é o processo de morte, destruição ou remoção dos microrganismos viáveis e vírus presentes em um sistema para níveis considerados seguros (BROOKS; BUTEL; MORSE, 2000; MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004).

O nível de garantia de esterilidade (SAL¹⁰) exigido pela *Food and Drug Administration* (FDA) para os produtos ditos críticos, dentre os quais se enquadram os produtos para a saúde, é de 10^{-6} , ou seja, a probabilidade de se encontrar um microrganismo viável após o processo de esterilização é de um em um milhão. Quando o dispositivo for entrar em contato apenas com a pele intacta, o SAL é de 10^{-3} (FDA, 2002).

A irradiação de produtos críticos com radiação gama é um método físico comum de controle microbiano e esterilização, aplicado a sistemas de uso único. O seu uso não deixa radioatividade residual nos materiais irradiados (BPSA, 2008). A radiação gama também é utilizada para esterilizar alimentos, mesmo que previamente embalados, por se tratar de uma radiação com grande poder de penetração (PELCZAR JR.; CHAN; KRIEG, 1997).

Os raios gama são um tipo de radiação eletromagnética de alta energia e ionizante. Eles são emitidos espontaneamente por certos radionuclídeos, como os isótopos cobalto-60 e césio-137 (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004). Essa radiação ionizante, cujo comprimento de onda é inferior a 10^{-2} nm, é capaz de degradar componentes orgânicos celulares importantes, como os ácidos nucleicos e as enzimas, levando as células irradiadas à morte. O mecanismo de ação se dá por ionização ou pela cisão homolítica ou heterolítica de ligações covalentes de espécies químicas, para produzir: elétrons, íons e espécies moleculares reativas (os radicais) (TORTORA; FUNKE; CASE, 2002).

De acordo com Madigan, Martinko e Parker (2004), a radiólise da molécula da água, componente majoritário dos microrganismos, pode produzir os radicais hidroxila (OH •) e hidrido (H •), que são altamente reativos e também degradam os componentes orgânicos celulares citados no parágrafo anterior.

Em geral, a dose de 25 kGy é suficiente para esterilizar objetos plásticos com um SAL de 10^{-6} , sem que haja a necessidade da validação da esterilização por métodos padronizados (ISO, 2013). Uma dose de radiação absorvida de 1,0 kGy representa, por definição, uma absorção de $1,0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (CLEGG; COLLYER, 1991).

Essa dose é originária de um estudo realizado por Charles Artandi e Walton van Winkle, no ano de 1959, no qual determinaram uma dose mínima capaz de inativar, simultaneamente, mais de 150 espécies de microrganismos. Por questões de segurança, a dose

¹⁰ Acrônimo do inglês *Sterility Assurance Level*.

real aplicada atualmente se encontra na faixa de 25 a 50 kGy; entretanto, esse valor pode ser menor, a depender do sistema a ser irradiado (BPSA, 2008).

2.5 IRRADIAÇÃO DO POLI(CLORETO) DE VINILA

De acordo com a teoria quântica, as ondas eletromagnéticas transportam quantidades discretas de energia, cuja magnitude depende da frequência da radiação. A radiação UV é a radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa de 10 a 40 nm, que apresenta energia na faixa de 124 a 3 eV, respectivamente (WANG; NAGY, 1999; WYPYCH, 2008).

Ao absorver um determinado quantum de energia ($h\nu$) de radiação UV, uma macromolécula de um polímero genérico (PH) atinge um estado excitado (PH*) e pode, em seguida, retornar ao estado fundamental ao dissipar energia, com ou sem a emissão de luz (Equação 1) (RABELLO; PAOLI, 2013).



Também pode haver a quebra homolítica de uma das ligações químicas da macromolécula excitada, levando à formação de radicais livres, de acordo com a Equação 2 (RABELLO; PAOLI, 2013).



Por outro lado, quando determinado material polimérico interage com a radiação gama, geralmente, ocorre a formação de espécies radicalares após parte da energia de um fóton incidente ser absorvida através do chamado efeito Compton (CLEGG; COLLYER, 1991).

Segundo Silva e Freire Jr. (2014), o efeito Compton é definido como sendo o espalhamento inelástico de uma determinada radiação eletromagnética pela matéria. Nesse processo, a radiação (um fóton, por exemplo) transfere parte de sua energia para a matéria (um elétron, por exemplo), sendo desviada de sua direção original.

De acordo com Lokensgard (2013), a transferência energética entre a radiação de alta energia e o plástico pode promover danos ou melhorias ao material. Por exemplo, se houver cisão de ligações covalentes da cadeia principal, haverá diminuição da massa molar média do

polímero, fazendo com que o material perca parte de sua resistência mecânica. Por outro lado, a reticulação dos termoplásticos pode ser um evento desejável, pois acaba por conferir a esses materiais muitas das propriedades características dos termofixos.

Wang e Nagy (1999) explicam que a interação da radiação ionizante com o PVC gera moléculas com estados altamente excitados, que sofrem dissociação homolítica para produzir um par de radicais livres.

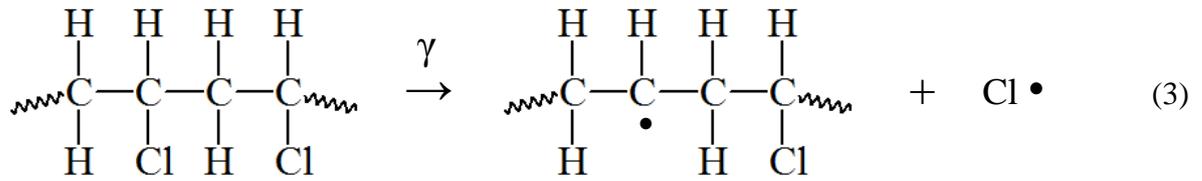
O PVC é um dos plásticos mais sensíveis à ação do calor e das radiações. Esta sensibilidade é atribuída ao fato de que alguns átomos de cloro, conhecidos como cloros lábeis, serem muito reativos (ZAHNAN; HEGAZY; ELDIN, 1985). Todavia, os cloros lábeis, que desempenham um papel importante na iniciação da degradação térmica do PVC não influenciam, significativamente, a cinética da degradação promovida pela exposição à radiação gama. Isso porque, segundo Wypych (2008), a energia média de um raio gama (maior que 100 keV) é muito maior do que a energia necessária para dissociar qualquer ligação química presente em compostos orgânicos. Dessa forma, a absorção da radiação gama depende apenas da densidade do material irradiado.

De acordo com Miller (1959), o principal produto de degradação do PVC irradiado com radiação gama é o cloreto de hidrogênio (HCl). Ele explicou a evolução desse gás através de um mecanismo em cadeia via radical livre.

Segundo Panzarini (1996), a interação da radiação gama com uma cadeia de uma macromolécula de PVC, inicialmente, pode desencadear três principais eventos:

- Cisão homolítica da ligação carbono-cloro (C – Cl);
- Cisão homolítica da ligação carbono-hidrogênio (C – H);
- Cisão homolítica da ligação carbono-carbono (C – C).

Clegg e Collyer (1991) explicam que o evento preferencial é a cisão homolítica da ligação C – Cl (Equação 3). Ainda de acordo com os autores, esse fenômeno ocorre pelo fato de que a energia de dissociação dessa ligação é menor do que as energias de dissociação das ligações C – H e C – C.



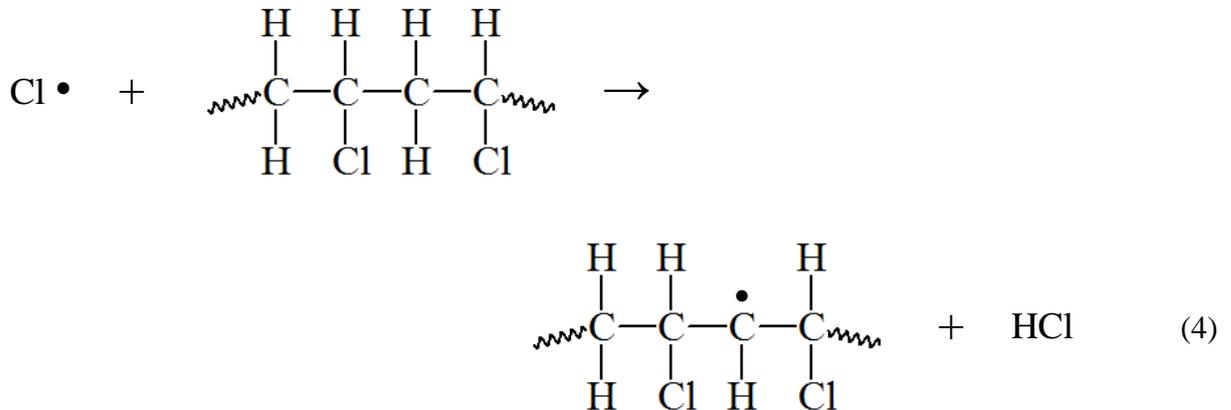
Na Tabela 2 são apresentados os valores da entalpia média padrão de ligação, $\Delta H^\circ (A - B)$, de cada uma dessas três ligações.

Tabela 2 – $\Delta H^\circ (A - B)$ das ligações C – Cl, C – H e C – C.

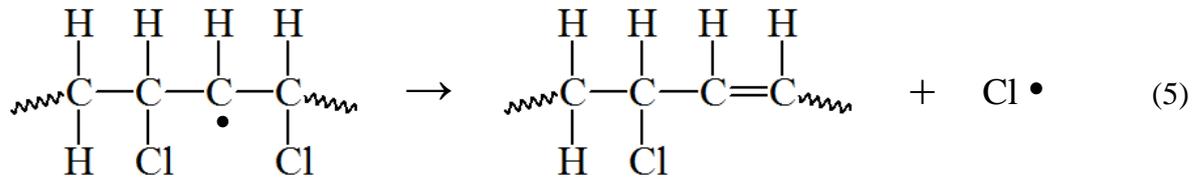
Ligação	$\Delta H^\circ (A-B)$ (kJ/mol)
C – Cl	338
C – C	348
C – H	412

Fonte: Adaptado de Atkins e Paula (2004).

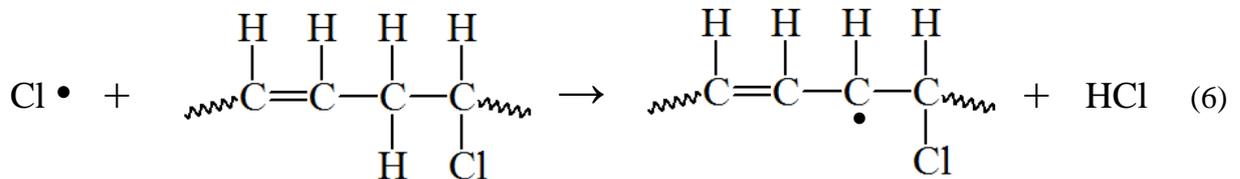
Em seguida, o cloro radicalar ($\text{Cl} \cdot$), produzido na Equação 3, abstrai um átomo de hidrogênio de uma macromolécula de PVC, produzindo HCl e um macrorradical alquil. O ataque ao átomo de hidrogênio do grupo metileno é o evento preferível (Equação 4) (MILLER, 1959).



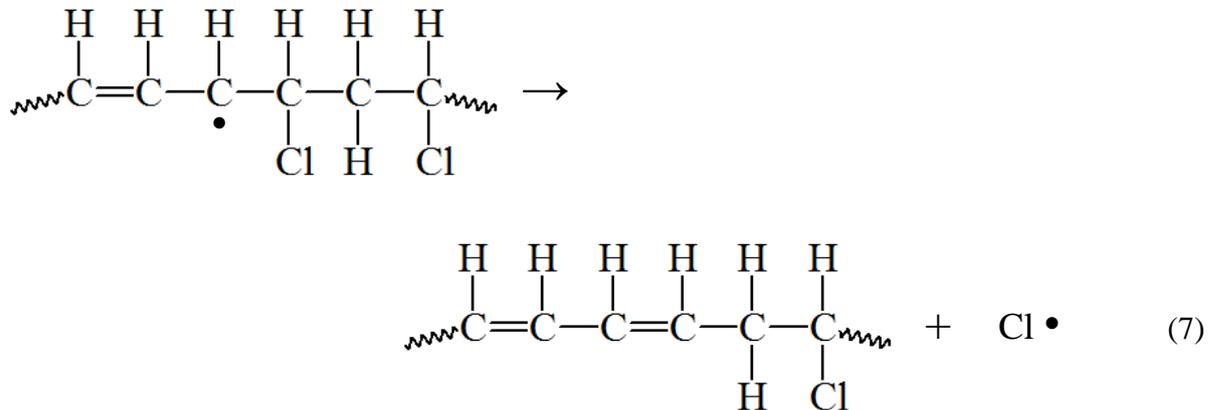
O evento seguinte consiste na eliminação de cloro radicalar, originando uma insaturação na cadeia carbônica, de acordo com a Equação 5 (ZAHARAN; HEGAZY; ELDIN, 1985).



Segundo Miller (1959), o novo cloro radicalar acaba por atacar, preferencialmente, um átomo de hidrogênio pertencente ao grupo metileno adjacente à insaturação (Equação 6), produzindo um macrorradical alil e eliminando mais uma molécula de HCl.

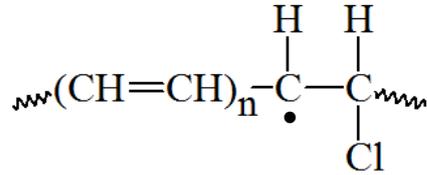


Na sequência, o átomo de cloro adjacente ao sítio ativo é eliminado na forma de cloro radicalar, o que dá origem a uma insaturação conjugada com a primeira (Equação 7) (MILLER, 1959).



Finalmente, é formado um sistema de ligações duplas conjugadas, com base na premissa de que os hidrogênios pertencentes aos grupos metileno adjacentes às insaturações são, preferencialmente, capturados por cloros radicalares, produzindo macrorradicais polienil (Figura 2), juntamente com a evolução de mais moléculas de HCl (ZAHARAN; HEGAZY; ELDIN, 1985).

Figura 2 – Estrutura plana do radical polienil.



Por isso, Rabello e Paoli (2013) definem a degradação do PVC como sendo um processo autocatalítico no qual é liberado o HCl, um gás tóxico e corrosivo.

De acordo com Panzarini (1996), a irradiação gama de muitos polímeros em uma atmosfera contendo oxigênio favorece eventos de cisão da cadeia principal. Isso porque o oxigênio direciona o curso das reações para caminhos, predominantemente, oxidativos.

A reação do gás oxigênio, presente no interior do polímero ou que pode difundir através dele durante a irradiação, com um macrorradical alquil ($\text{R} \cdot$) acaba por produzir um macrorradical peroxil ($\text{ROO} \cdot$) (Equação 8) (CLEGG; COLLYER, 1991).



O macrorradical peroxil, por sua vez, é capaz de abstrair um átomo de hidrogênio de outra macromolécula para produzir um hidroperóxido (ROOH) (Equação 9) (CLEGG; COLLYER, 1991):



No caso do PVC, o hidrogênio abstraído é, preferencialmente, aquele de um grupo metileno (ZAHARAN; HEGAZY; ELDIN, 1985).

Os hidroperóxidos formados são facilmente quebrados por ação da radiação gama gerando um macrorradical alcóxil ($\text{RO} \cdot$) e um radical hidroxila, como representado pela Equação 10 (WYPYCH, 2008).



De acordo com Panzarini (1996), na presença de oxigênio, a quantidade de macrorradicais alcóxil é maior do que a de macrorradicais peroxil porque ocorre a

recombinação dos macrorradicais peroxil para formar macrorradicais alcoxil, como apresentado na Equação 11:



O macrorradical alcoxil pode abstrair um átomo de hidrogênio de outra macromolécula próxima para formar um álcool (ROH) e um macrorradical alquil, segundo a Equação 12 (CLEGG; COLLYER, 1991):



Por sua vez, o radical hidroxila pode reagir com uma macromolécula próxima para produzir um macrorradical alquil, com a liberação de água (Equação 13) (CLEGG; COLLYER, 1991):



Outro efeito da presença do gás oxigênio no curso da irradiação é o aumento da liberação de moléculas de HCl. Uma consequência direta disso é um maior grau de degradação do polímero (PANZARINI, 1996).

Zahran, Hegazy e Eldin (1985) prepararam filmes de PVC pela técnica de *solution casting*, utilizando cicloexanona como solvente, a partir de uma resina obtida por polimerização em emulsão e que apresentava estabilizantes e antioxidantes em sua formulação. As amostras obtidas foram irradiadas com radiação gama, no vácuo e em atmosfera de gás oxigênio. Os autores observaram que a quantidade de HCl liberado foi maior quando a irradiação se dava na presença do gás oxigênio.

Além disso, períodos de horas de exposição à radiação gama permitem o desenvolvimento de reações lentas, como é o caso das reações dos radicais com o gás oxigênio (CLEGG; COLLYER, 1991).

Outro fenômeno observado é a degradação pós-irradiação. Ela ocorre quando espécies radicalares produzidas durante o processo de irradiação continuam a reagir, muitas vezes com o oxigênio atmosférico que difunde através do polímero, mesmo depois da amostra ter sido removida do ambiente da irradiação. Trata-se de um processo que pode se desenvolver

lentamente por semanas, meses ou anos e que é comumente observado em plásticos descartáveis esterilizados por irradiação (CLEGG; COLLYER, 1991; WYPYCH, 2008).

Segundo Panzarini (1996), também podem ocorrer eventos de reticulação das cadeias poliméricas. Os mais comuns encontrados para o PVC estão representados pelas Equações 14, 15 e 16:



A reação descrita pela Equação 14 é pouco provável de acontecer em um ambiente rico em oxigênio, visto que esse gás reage rapidamente com os macrorradicais alquil (RABELLO; PAOLI, 2013).

2.6 ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DO POLI(CLORETO) DE VINILA

De acordo com Wang e Nagy (1999), existem duas principais abordagens para melhorar a resistência do PVC frente à irradiação gama. A primeira delas consiste em melhorar a estabilidade intrínseca da resina de PVC através da modificação do processo de polimerização ou da incorporação de certas funcionalidades químicas às cadeias do polímero.

Vinhas, Souto-Maior e Almeida (2005), por exemplo, verificaram que a estabilidade frente à irradiação gama do PVC modificado quimicamente por reações com reagentes de Grignard, que promoveram a substituição de átomos de cloro por grupos alquila e benzila, foi maior do que a estabilidade da resina não modificada na dose de 25 kGy.

Por sua vez, Silva, Aquino e Araújo (2008) prepararam blendas de PVC e poliestireno (PS) e estudaram o efeito da irradiação gama sobre esses sistemas. Os autores observaram que a adição do PS ao PVC diminuiu em 73 % (no caso da blenda contendo 5 % (m/m) de PS) e em 79 % (no caso de blenda contendo 10 % (m/m) de PS) o número de cisões na cadeia principal, nas doses no intervalo de 25 a 100 kGy.

Já a segunda abordagem para melhorar a resistência do PVC frente à irradiação gama consiste na adição de substâncias estabilizantes durante o processamento da resina de PVC (WANG; NAGY, 1999).

Os estabilizadores de radiação, também conhecidos como “*antirads*”, são utilizados para mitigar os efeitos prejudiciais da irradiação, com radiações de alta energia, de plásticos em geral (McKEEN, 2014).

De acordo com Wang e Nagy (1999) e Wypych (2008), muitos estabilizantes térmicos, plastificantes e absorvedores de UV também foram capazes de minimizar a degradação do PVC exposto à radiação gama.

Os antioxidantes primários, por exemplo, atuam diretamente na desativação de radicais livres que contribuem para a formação das ligações duplas conjugadas, evitando o amarelecimento das peças de PVC ao mesmo tempo em que retardam a velocidade do processo de degradação (WAGY; NAGY, 1999).

Os chamados fenóis estericamente impedidos (XH) são exemplos de antioxidantes primários. Eles possuem um átomo de hidrogênio ativo que é facilmente abstraído pelos macrorradicais alquil e peroxil, de acordo com o descrito nas Equações 17 e 18 (RABELLO; PAOLI, 2013).



O sítio ativo transferido para a molécula do fenol impedido é estabilizado por ressonância e protegido por substituintes volumosos através de um forte impedimento estérico, tornando a espécie $X \cdot$ praticamente inerte (RAMALHO; JORGE, 2006).

Allen, Leathard e Smith (1991) divulgaram um importante estudo sobre os efeitos da radiação gama, nas doses de 1 a 50 kGy, sobre dois antioxidantes fenólicos primários comerciais, o Irganox 1076¹¹ e o Irganox 1010¹², adicionados às resinas de PVC como estabilizantes térmicos de processamento e de longo prazo. Através da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC¹³), os autores constataram que esses compostos eram consumidos durante o processo de irradiação, protegendo o material, e

¹¹ Octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato.

¹² Pentaeritritol tetraquis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato).

¹³ Acrônimo do inglês *High-Performance Liquid Chromatography*.

que os seus produtos de oxidação se ligavam covalentemente às cadeias poliméricas, como resultado do acoplamento dos mesmos com macrorradicais alquil.

Naimian (1999) irradiou com radiação gama, à temperatura ambiente e na presença de oxigênio, amostras de PVC plastificado com dioctil ftalato (DOP¹⁴) aditivadas com CaSt₂, ZnSt₂ e óleo de soja epoxidado. As doses foram de 25, 50, 75 e 100 kGy. Os sistemas foram monitorados por até dois anos após a irradiação. O sistema contendo 6,2 % (m/m) de óleo de soja epoxidado e 2,2 % (m/m) da mistura 1:1 de CaSt₂ e ZnSt₂ foi o mais resistente à radiação. Os autores verificaram que esses aditivos contribuíram para diminuir a formação de sequências de polienos, protegendo o polímero.

Alguns óleos epoxidados têm sido utilizados como plastificantes para o PVC. Já o CaSt₂ e ZnSt₂ são os antiácidos mais empregados nas formulações de resinas de PVC (RABELLO; PAOLI, 2013).

Facio *et al.* (2004) estudaram o processo de reticulação de compostos de PVC por irradiação gama, para a obtenção de um material polimérico utilizado na produção de cabos elétricos. As duas formulações testadas continham em suas composições o trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA¹⁵). Na primeira formulação, o sistema estabilizante era o ftalato dibásico de chumbo. Já na segunda, foi empregada uma mistura de CaSt₂ e ZnSt₂. Os autores avaliaram os efeitos das doses de 50, 75 e 100 kGy, em duas atmosferas (argônio e ar). A formulação estabilizada pela mistura dos estearatos apresentou uma menor quantidade de sequências de polienos, indicando que ela pode substituir a formulação estabilizada pelo composto de chumbo.

Luther e Linsky (1996) investigaram a estabilidade de formulações de PVC flexível irradiadas, com radiação gama, nas doses de 25 e 50 kGy. Foi observado que houve uma diminuição do amarelecimento dos corpos de prova irradiados, na medida em que se aumentou a concentração do plastificante empregado, indicando que houve uma melhoria na estabilidade do polímero.

Vinhas, Maior e Almeida (2004) estudaram a estabilidade de filmes de compostos de PVC contendo DOP como plastificante e o fotoestabilizante comercial Tinuvin P, pertencente à classe das aminas estericamente impedidas (HALS¹⁶). Os filmes foram preparados pela técnica de *solution casting* e, posteriormente, irradiados com radiação gama nas doses de 10, 25 e 60 kGy. O Tinuvin P, em um percentual de 0,5 % (m/m), foi capaz de proteger o sistema

¹⁴ Acrônimo do inglês *Dioctyl Phthalate*.

¹⁵ Acrônimo do inglês *Trimethylolpropane Triacrylate*.

¹⁶ Acrônimo do inglês *Hindered-Amine Light Stabilizers*.

PVC/DOP, com uma redução de 90 % no número de cisões da cadeia principal em comparação com um sistema não aditivado. Também foi constatado que esse fotoestabilizante se ligou de forma covalente ao polímero, após a irradiação.

Silva *et al.* (2015), por sua vez, estudaram o emprego do óleo extraído da borra do café, no percentual de 0,50 % (m/m), no processo de estabilização radiolítica de filmes de PVC irradiados com radiação gama, na dose de 25 kGy, na presença de ar atmosférico e em temperatura ambiente. Os autores concluíram que esse óleo foi capaz de proteger o PVC da degradação, sem promover alterações nas propriedades mecânicas do polímero.

Diferentemente dos trabalhos anteriores, Bataille, Mahlous e Schreiber (1994) verificaram que o CaCO_3 foi capaz de reduzir a eficácia do processo de reticulação de compostos à base de PVC que continham um agente reticulante trifuncional. A reticulação se daria pela irradiação gama do sistema na dose de 70 kGy.

De acordo com Wypych (2008), algumas cargas inibiram os processos de desidrocloração e de reticulação do PVC, a exemplo dos zeólitos, do sulfato de bário (BaSO_4) e do óxido de magnésio (MgO).

Albuquerque *et al.* (2011) e Freitas *et al.* (2013) prepararam nanocompósitos poliméricos de PVC reforçados, respectivamente, com nanopartículas de estibina (Sb_2S_3) e de sulfeto cúprico (CuS). Os autores observaram que essas nanopartículas foram capazes de proteger a matriz polimérica após a irradiação com uma dose de 25 kGy de radiação gama.

Esses últimos exemplos mostraram o emprego de compostos inorgânicos na estabilização do PVC frente à irradiação gama.

3 TÉCNICAS EMPREGADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Nesta seção serão discutidas somente as técnicas de caracterização cujos resultados serão tratados por modelos matemáticos.

3.1 VISCOSIMETRIA DE SOLUÇÕES DILUÍDAS

Durante a polimerização, cada cadeia polimérica cresce de forma independente, produzindo cadeias com diferentes comprimentos e massas e gerando, conseqüentemente, uma distribuição de massas molares (NAVARRO, 1997; CANEVAROLO JR., 2006).

Pepperl (2000) afirma que as resinas comerciais de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão apresentam diferentes distribuições de massas molares; sendo assim, é comum que elas sejam especificadas através da viscosidade de suas soluções diluídas.

De acordo com Atkins e Paula (2004), existem vários métodos experimentais para se determinar a massa molar média de uma amostra polimérica. Alguns deles são: análise química de grupos terminais, cromatografia de permeação em gel, DLS, espectrometria de massas, osmometria, ultracentrifugação e viscosimetria de soluções diluídas.

A viscosimetria de soluções diluídas é um método simples e de baixo custo para se determinar a massa molar média viscosimétrica de uma solução polimérica (SCHRÖDER; MÜLLER; ARNDT, 1988).

Uma solução polimérica diluída se comporta como um fluido newtoniano e sua viscosidade é função da natureza do solvente, da massa molar do polímero, da temperatura e da mobilidade das cadeias poliméricas (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Na viscosimetria de soluções diluídas, a viscosidade relativa (η_{rel}) é definida como sendo a razão entre a viscosidade cinemática da solução polimérica diluída (η) e a viscosidade cinemática do solvente puro (η_0) (Equação 19), determinadas na mesma temperatura e em um mesmo viscosímetro. Ela exprime o aumento da viscosidade do solvente, provocado pela introdução do polímero no sistema (NAVARRO, 1997).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (19)$$

De acordo com Navarro (1997), quando se deseja saber de quanto foi o aumento da viscosidade do solvente, calcula-se a viscosidade específica (η_{esp}) (Equação 20).

$$\eta_{\text{esp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (20)$$

Segundo Odian (2004), a influência da concentração do polímero (C) na viscosidade da solução pode ser expressa por dois parâmetros distintos: a viscosidade reduzida (η_{red}) e a viscosidade inerente (η_{in}). Eles são calculados, respectivamente, pelas Equações 21 e 22 e têm como unidade de medida o inverso da concentração.

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \quad (21)$$

$$\eta_{\text{in}} = \frac{\ln(\eta_{\text{rel}})}{C} \quad (22)$$

Para eliminar a influência da concentração do polímero e se obter um dado que possa estar diretamente relacionado com alguns parâmetros intrinsecamente ligados à estrutura do polímero (em especial a massa molar média e a distribuição de massas molares), definiu-se o que se convencionou chamar de viscosidade intrínseca ($[\eta]$), que pode ser determinada pelas Equações 23 e 24 e cuja unidade de medida também é o inverso da concentração (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; NAVARRO, 1997).

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{\text{red}}) \quad (23)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{\text{in}}) \quad (24)$$

A viscosidade intrínseca pode ser obtida construindo-se um gráfico “viscosidade reduzida *versus* concentração” ou “viscosidade inerente *versus* concentração”. Os segmentos de reta resultantes são extrapolados para a concentração zero (solução infinitamente diluída) e

os seus respectivos coeficientes lineares correspondem à viscosidade intrínseca (NAVARRO, 1997; SCHRÖDER; MÜLLER; ARNDT, 1988).

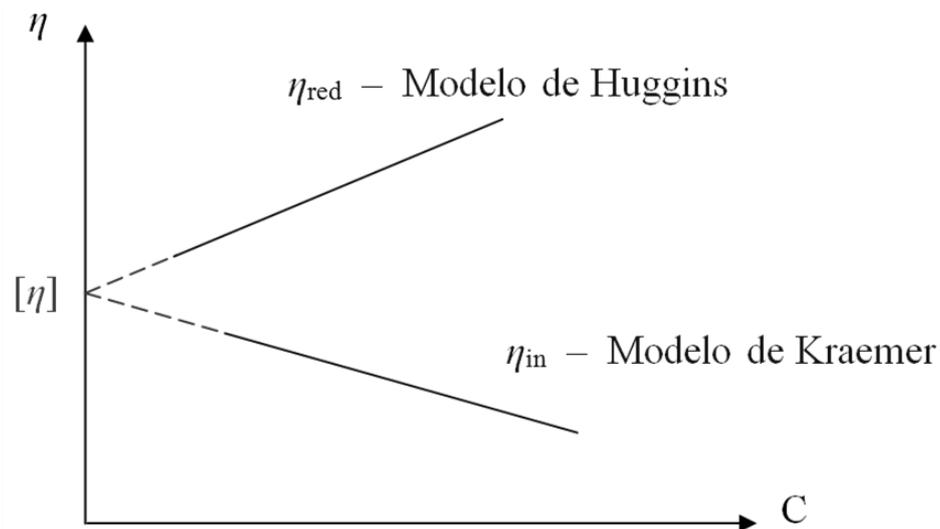
O modelo de Huggins (Equação 25) relaciona a viscosidade reduzida com a concentração. O modelo de Kraemer, por sua vez, relaciona a viscosidade inerente com a concentração (Equação 26) (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + K_H \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad (25)$$

$$\eta_{\text{in}} = [\eta] + K_K \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad (26)$$

Nas Equações 25 e 26, K_H e K_K são, respectivamente, as constantes de Huggins e de Kraemer. As representações gráficas desses dois modelos são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 – Representação gráfica dos modelos de Huggins e de Kraemer para a determinação da viscosidade intrínseca.



Experimentalmente, a viscosidade intrínseca pode ser determinada a partir da medição da viscosidade de uma única solução polimérica (com uma única concentração), empregando a Equação de Solomon-Ciuta (Equação 27) (PAMIES *et al.*, 2008):

$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2[\eta_{\text{esp}} - \ln(\eta_{\text{rel}})]} \quad (27)$$

De acordo com Atkins e Paula (2004), a partir do valor da viscosidade intrínseca, é possível determinar a massa molar média viscosimétrica de uma amostra polimérica empregando a Equação 28, que é a Equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada, também conhecida como Equação MKHS.

$$[\eta] = K \cdot (\overline{M}_v)^a \quad (28)$$

Na Equação 28, as constantes **K**, cuja dimensão é a razão entre uma grandeza de volume (em geral, o litro) e uma grandeza de massa (em geral, o grama), e **a** (adimensional) dependem do solvente, do polímero e da temperatura do sistema (ATKINS; PAULA, 2004; STUART, 2002).

Elas devem ter seus valores determinados experimentalmente e são influenciadas pelo volume hidrodinâmico da cadeia polimérica e pela interação desta com o solvente (SCHRÖDER; MÜLLER; ARNDT, 1988). Para soluções diluídas de PVC em THF, na temperatura de 25°C, as constantes da Equação 28 são: **K** = $1,5 \cdot 10^{-4}$ dL/g e **a** = 0,766 (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989).

É útil monitorar qualquer alteração no valor da massa molar média de uma amostra polimérica. Essa mudança está relacionada à ocorrência de processos de cisão ou de reticulação das cadeias do material polimérico (OLIVEIRA, 1991).

A cisão da cadeia principal, evento que ocorre, preferencialmente, na região amorfa do material polimérico, provoca uma redução no valor da massa molar média. Todavia, um aumento no valor da massa molar média é um reflexo da ocorrência de reticulação entre as cadeias de macromoléculas. Geralmente, esses dois eventos ocorrem, simultaneamente, sendo que um deles é predominante (CLEGG; COLLYER, 1991).

Com os valores das massas molares médias viscosimétricas de um sistema antes e após ter sido irradiado com radiação gama, é possível, por exemplo, determinar o índice de degradação (α) por meio da Equação 29, sendo $\overline{M}_{v,0}$ a massa molar média viscosimétrica do sistema não irradiado e \overline{M}_v a massa molar média viscosimétrica do sistema após a

irradiação. De acordo com Guillet (1987), esse parâmetro corresponde ao número de cisões na cadeia principal por molécula inicial, em qualquer processo aleatório de cisão.

$$\alpha = \left(\frac{\overline{M}_{v,0}}{\overline{M}_v} \right) - 1 \quad (29)$$

Para sistemas poliméricos aditivados, também se pode determinar o fator de proteção percentual, P (%), que determinado aditivo oferece ao polímero no qual foi incorporado após o sistema ter sido irradiado pela Equação 30, sendo G_A o número de cisões na cadeia principal, por 100 eV de energia absorvida, para o sistema aditivado, e G_{NA} o número de cisões na cadeia principal, por 100 eV de energia absorvida, para o sistema não aditivado. Esse parâmetro representa a redução percentual promovida pelo aditivo no número de cisões na cadeia principal do polímero (ARAÚJO; GUEDES, 1993).

$$P (\%) = \left(1 - \frac{G_A}{G_{NA}} \right) \cdot 100 \% \quad (30)$$

De acordo com Vinhas (2004), os valores de G_A e de G_{NA} podem ser determinados graficamente com base no modelo proposto por Araújo e Guedes (1993) (Equação 31), sendo G o número de cisões na cadeia principal, por 100 eV de energia absorvida, e D a dose absorvida. Esse modelo, inicialmente desenvolvido para o poli(metacrilato de metila) (PMMA), foi adaptado para o PVC.

$$\frac{10^6}{\overline{M}_v} = \frac{10^6}{\overline{M}_{v,0}} + 0,055 \cdot G \cdot D \quad (31)$$

O valor de G pode ser calculado a partir do coeficiente angular da reta ajustada, por regressão linear, do gráfico do “inverso da massa molar média viscosimétrica (multiplicado por um 10^6) versus a dose absorvida” (ARAÚJO; GUEDES, 1993).

3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A TGA é um processo contínuo no qual se pode monitorar a variação de massa de uma amostra em função do aumento da temperatura (BENZLER, 1999). Ela pode ser utilizada para se estudar o efeito do calor sobre a estabilidade térmica dos materiais (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

A primeira derivada da curva de uma TGA, seja a taxa de variação de massa em função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt), é denominada de Termogravimetria Derivativa (DTG¹⁷) (CANEVAROLO JR., 2007). De acordo com Benzler (1999), os picos de uma DTG, correspondentes a diferentes eventos, indicam as temperaturas nas quais ocorrem máximos na taxa de conversão.

Muitas informações úteis podem ser obtidas a partir da análise dos dados de TGA, como, por exemplo: constantes cinéticas, energias de ativação, ordens de reação e número de diferentes processos que estão se desenvolvendo (MARCILLA; BELTRÁN, 1995).

Ao ser degradado termicamente, um polímero pode sofrer: despolimerização, clivagem aleatória das cadeias ou reações intra ou intermoleculares, perdendo massa sob a forma de produtos voláteis. No caso do PVC, tem-se a predominância da ocorrência de reações intramoleculares (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Segundo Zulfiqar e Ahmad (1999), a degradação térmica do PVC consiste em dois processos. O primeiro deles é a desidrocloração, que consiste na perda de HCl e resulta na formação de sequências de polieno ao longo da cadeia polimérica. Trata-se de um evento endotérmico e que se inicia em uma temperatura superior a 200°C. No segundo processo ocorre o rearranjo e a decomposição das cadeias em hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Esse evento é endotérmico e ocorre em temperaturas superiores a 400°C.

Pita e Monteiro (1996), por sua vez, consideram que a degradação térmica do PVC acontece em três etapas. A primeira delas consiste na eliminação de HCl, na faixa de temperatura de 200 a 260°C. Na segunda etapa continua a ocorrer desidrocloração, em temperaturas entre 280 e 440°C, cuja perda de massa acumulada pode chegar a 60 %. Por fim, tem-se a quebra das sequências de polienos na terceira etapa, em temperaturas entre 440 e 550°C.

¹⁷ Acrônimo do inglês *Derivative Thermal Gravimetry*.

Gonzalez, Mugica e Fernandez-Berridi (2006) utilizaram a técnica de Análise Termogravimétrica de Alta Resolução (Hi-Res TGA¹⁸) para estudar a estabilidade térmica do PVC. Eles detectaram a existência de duas etapas, relacionadas à taticidade do polímero, para o processo de desidrocloração que ocorre na faixa de 200 a 350°C. A primeira delas se desenvolve em um intervalo de temperatura estreito (com amplitude de cerca de 10°C), em torno de 210°C, com uma grande perda de massa. A segunda ocorre em um intervalo de temperatura mais amplo (com amplitude de mais de 100°C), com uma taxa de desidrocloração menor do que a verificada na primeira etapa.

Ainda de acordo com os mesmos autores, os átomos de cloro eliminados na primeira etapa, na forma de HCl, são os cloros lábeis; já na segunda etapa, os átomos de cloro eliminados são os das sequências sindiotáticas (GONZALEZ; MUGICA; FERNANDEZ-BERRIDI, 2006).

Segundo Marcilla e Beltrán (1995) e Miranda *et al.* (1999), a decomposição térmica do PVC ocorre em três estágios de perda de massa. O primeiro deles, que se desenvolve entre as temperaturas de 200 e 330°C, apresenta uma perda de massa de 46 %. Já o segundo estágio, que se desenvolve entre 220 e 375°C, representa uma perda de 18 %. Esses dois estágios se sobrepõem e correspondem, basicamente, à eliminação de HCl. No entanto, a soma dessas duas perdas de massa (ou seja, 64 %) é ligeiramente maior do que a quantidade estequiométrica de HCl no PVC (que é igual a 58,7 %). Essa diferença, por sua vez, está relacionada com a formação de alguns hidrocarbonetos aromáticos, principalmente benzeno, em uma temperatura em torno de 325°C. Por fim, o terceiro estágio, que ocorre entre 375 e 512°C, representa uma perda de massa de 30,3 % e corresponde à pirólise das sequências de polieno formadas anteriormente. O resíduo da decomposição, neste caso, foi inferior a 6 %.

3.2.1 Inflamabilidade

Os átomos de cloro constituintes do PVC o tornam um polímero, naturalmente, resistente à propagação de chamas, permitindo que ele seja empregado em aplicações que exijam essa característica, como a confecção de fios e cabos elétricos, eletrodutos e revestimentos residenciais (NUNES, 2006; RODOLFO JR.; MEI, 2007).

¹⁸ Acrônimo do inglês *High Resolution Thermal Gravimetric Analysis*.

A resina de PVC flexível, devido à quantidade significativa de plastificantes em sua composição, tem a sua inflamabilidade aumentada (CARTY; GRANT; METCALFE, 1996). Isso porque muitos desses plastificantes são compostos orgânicos inflamáveis, que afetam a resistência do PVC ao fogo. Para contornar esse problema são adicionados retardantes de chama à resina polimérica, que melhoram o desempenho dos polímeros quando eles são expostos às chamas (COAKER, 2003).

De acordo com Zarrinkhameh, Zendehnam e Hosseini (2015), o percentual, em massa, de resíduo obtido após a queima de determinada amostra em uma determinada temperatura, também conhecido como rendimento da formação de carvão (CR^{19}), pode ser utilizado para avaliar o LOI de uma amostra polimérica por meio da Equação de van Krevelen e Hoftyzer (Equação 32).

$$LOI = 17,5 + 0,4 \cdot CR \quad (32)$$

A temperatura sugerida para avaliar o CR da queima do PVC é de 650°C (WYPYCH, 2008).

Nos trabalhos de Faghihi, Ashouri e Feyzi (2013), Rafiee e Keshavarz (2015) e Zarrinkhameh, Zendehnam e Hosseini (2015), o LOI de diferentes compósitos poliméricos foi determinado utilizando a Equação de van Krevelen e Hoftyzer, a partir dos dados de ensaios de TGA em atmosfera inerte.

3.2.2 Cálculo da energia de ativação pelo método de Broido

As energias de ativação relativas aos dois processos de degradação térmica do PVC podem ser determinadas pelo uso do método de Broido, especialmente quando se tem apenas uma taxa de aquecimento das amostras. Broido (1969) desenvolveu um método gráfico para o tratamento de dados provenientes da TGA. Para ilustrar a aplicação desse método, ele utilizou o processo de pirólise da celulose em atmosfera inerte.

O progresso de um processo de pirólise pode ser avaliado pela fração do número de moléculas iniciais ainda não decompostas (y), de acordo com a Equação 33, na qual w_0 é a massa inicial da amostra, w_t é a massa da amostra no tempo t e w_∞ é a massa da amostra ao término do processo de degradação.

¹⁹ Acrônimo do inglês *Char Residue*.

$$y = \frac{(w_t - w_\infty)}{(w_0 - w_\infty)} \quad (33)$$

Por sua vez, a taxa de conversão é expressa pela Equação 34 (LIU; FAN, 1998).

$$\frac{dy}{dt} = -k y^n \quad (34)$$

Sendo n a ordem da reação e k uma constante expressa pela Equação de Arrhenius (Equação 35), onde A é o fator de Arrhenius, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta.

$$k = A e^{-(E_a/RT)} \quad (35)$$

Considerando uma taxa de aquecimento constante (β), a temperatura varia linearmente durante o processo de degradação térmica segundo a Equação 36, na qual T_0 é a temperatura do início do aquecimento.

$$T = T_0 + \beta t \quad (36)$$

Pode-se escrever:

$$dt = \frac{dT}{\beta} \quad (37)$$

Substituindo a Equação 35 e a Equação 37 na Equação 34, tem-se:

$$\frac{dy}{y^n} = - \left(\frac{A}{\beta} \right) e^{-(E_a/RT)} dT \quad (38)$$

Pode-se integrar o lado esquerdo da Equação 38, de y até a unidade, e o lado direito, de T_0 até T :

$$\int_y^1 \frac{dy}{y^n} = \left(\frac{A}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-(E_a/RT)} dT \quad (39)$$

Broido fez duas aproximações para resolver as integrais da Equação 39. A primeira delas é a de que grande parte dos processos de pirólise pode ser representada por uma reação de primeira ordem, como a decomposição de muitos polímeros em atmosfera inerte. Por isso, $n = 1$ (BROIDO, 1969).

A segunda aproximação é a de que quase toda reação mensurável ocorre quando a temperatura do sistema se encontra no intervalo de $\pm 10\%$ da temperatura na qual a velocidade da reação é máxima (T_m) (LIU; FAN, 1998); sendo assim:

$$e^{-(E_a/RT)} \cong \left(\frac{T_m}{T} \right)^2 e^{-(E_a/RT)} \quad (40)$$

Feitas essas duas aproximações, integrando e tomando os logaritmos neperianos dos dois lados da Equação 39, tem-se:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] = - \left(\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + K \quad (41)$$

Segundo Liu e Fan (1998):

$$K = \ln \left(\frac{R \cdot A \cdot T_m^2}{\beta \cdot E_a} \right) \quad (42)$$

O gráfico de “ $\ln [\ln (1/y)]$ ” *versus* “ $(1/T)$ ” fornece uma excelente aproximação de uma linha reta (ao longo do intervalo: $0,001 > y > 0,999$), cuja inclinação está relacionada com a energia de ativação do processo de degradação térmica (BROIDO, 1969).

4 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

De acordo com Tortora, Funke e Case (2002), as substâncias que matam, destroem ou inibem a multiplicação dos microrganismos, pelos mais variados mecanismos de ação, são denominados de agentes antimicrobianos. No caso dos microrganismos afetados serem bactérias, utiliza-se a denominação específica de agentes antibacterianos.

O surgimento de cepas bacterianas patogênicas resistentes aos antibióticos é um grave problema de saúde pública em todo o mundo (AZAM *et al.*, 2012). Por isso, a descoberta e o desenvolvimento de novos agentes antimicrobianos são de fundamental importância para o futuro da saúde humana.

A capacidade de quantidades extremamente pequenas (que podem ser expressas em partes por milhão) de metais pesados de exercer efeito letal sobre as bactérias é conhecida como ação oligodinâmica, resultante da atuação dos íons dos metais (PELCZAR JR.; CHAN; KRIEG, 1997).

Segundo Brooks, Butel e Morse (2000), os cátions prata (Ag^{1+}), cúprico (Cu^{2+}) e mercúrico (Hg^{2+}) promovem a desnaturação das proteínas celulares, dentre elas as enzimas, ao se combinarem com os grupos sulfidril (SH) das mesmas.

O cobre também demonstrou ser um excelente agente antimicrobiano na forma metálica. O Hospital de Emergências de Santiago (Chile) recobriu com ligas de cobre a superfície de diversos objetos sujeitos a muito contato (a exemplo de: camas, torneiras, puxadores, maçanetas, mesas de cabeceira e alavancas de regulagem) nas unidades de pacientes críticos e queimados e no setor médico-cirúrgico. Houve uma diminuição expressiva no número de casos de infecção hospitalar em virtude da adoção desta prática (ICA, 2012).

Foi constatado que os microrganismos são inativados, rapidamente, quando entram em contato com superfícies de cobre metálico, o que o levou a ser reconhecido como o primeiro agente antimicrobiano sólido (GRASS; RENSING; SOLIOZ, 2011). Este fato abriu o caminho para a busca por agentes antimicrobianos sólidos, a exemplo dos óxidos de alguns metais, que, em geral, são pouco solúveis em água.

Os agentes antimicrobianos inorgânicos, quando comparados com os orgânicos, são mais estáveis em condições de processamento adversas, como altas temperaturas e pressões (TANG; LV, 2014). Um exemplo de um composto inorgânico amplamente usado nas indústrias de tinta como antifúngico e pigmento de cor branca é o ZnO (TORTORA; FUNKE; CASE, 2002).

De acordo com Pelczar Jr., Chan e Krieg (1997), existem diversas metodologias com a finalidade de avaliar a atividade antimicrobiana de uma substância; entretanto, as mais comumente empregadas são os ensaios de difusão (em disco ou em poço) e a macrodiluição em caldo.

Jin e He (2011) avaliaram a atividade antimicrobiana de nanopartículas de MgO frente à bactéria *Escherichia coli* e observaram que esse óxido apresentou uma forte atividade bactericida. Com o auxílio da técnica de MEV, os autores observaram que essas nanopartículas danificaram a membrana celular desses microrganismos, resultando no vazamento do conteúdo intracelular e, eventualmente, na morte das células bacterianas.

A *Escherichia coli* é a principal representante das bactérias do grupo coliforme, que são indicadoras de contaminação da água e de alimentos por fezes de animais de sangue quente (BRASIL, 2006). Trata-se de bacilos Gram-negativos, aeróbios ou anaeróbios facultativos, oxidase-negativos, não formadores de esporos e que fermentam a lactose produzindo ácidos, gases e aldeídos em um período de até 48 horas e na temperatura de 36°C (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004).

Azam *et al.* (2012) avaliaram a atividade antimicrobiana de nanopartículas de ZnO, óxido cúprico (CuO) e óxido férrico (Fe₂O₃) frente às bactérias *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* (Gram-negativas) e *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis* (Gram-positivas) pelo método de difusão em poço. Os resultados mostraram que somente as nanopartículas dos dois primeiros óxidos atuaram como agentes antimicrobianos e tiveram uma maior ação frente às duas bactérias Gram-positivas testadas.

Os autores também determinaram a concentração mínima inibitória (CMI) das nanopartículas desses dois óxidos, definida como sendo a menor concentração da substância necessária para promover a morte ou a destruição do microrganismo teste, pelo método de macrodiluição em caldo. As CMI das nanopartículas de ZnO frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis* foram, respectivamente, iguais a 16 e 12 µg/mL. No caso das nanopartículas de CuO, as CMI frente às mesmas bactérias foram, respectivamente, iguais a 22 e 20 µg/mL (AZAM *et al.*, 2012).

Jesline *et al.* (2015) avaliaram a atividade antimicrobiana de nanopartículas de ZnO e de TiO₂ frente a quatro cepas de *Staphylococcus aureus* resistentes à metilicina pelo método de difusão em poço. Foi obtido um halo de inibição com 16 mm quando a concentração de nanopartículas de ZnO foi de 500 µg/mL. Para a mesma concentração de nanopartículas de TiO₂, o tamanho do halo de inibição foi de 12 mm. Outro fato interessante é que as

nanopartículas de TiO_2 apresentaram atividade antimicrobiana sem a necessidade de terem sido ativadas por meio da irradiação UV.

Até o momento, apenas dois trabalhos encontrados na literatura citaram o uso do Nb_2O_5 como agente antimicrobiano. O primeiro deles foi o de Alfenas *et al.* (2011). Eles avaliaram a atividade antibacteriana de um compósito de nióbio e alumina (MAC-Nb^{5+}) pelas técnicas de difusão em ágar (em poço) e microdiluição em caldo, frente a sete estirpes Gram-positivas relacionadas ao desenvolvimento de problemas de saúde na cavidade oral humana (como a cárie): uma do gênero *Enterococcus*, cinco do gênero *Streptococcus* e uma do gênero *Lactobacillus*.

Exceto para a estirpe *Lactobacillus casei* ATCC 11578, os resultados dos ensaios de difusão em ágar indicaram a formação de halos de inibição maiores para o MAC-Nb^{5+} do que para o controle positivo (Periogard). Por outro lado, com relação aos resultados dos ensaios de microdiluição em caldo, foi constatado que o MAC-Nb^{5+} é um bom agente bactericida ($\text{CMI} < 100 \mu\text{g/mL}$) frente à estirpe *Streptococcus salivarius* ATCC 25975 e moderadamente ativo ($100 \mu\text{g/mL} \leq \text{CMI} \leq 400 \mu\text{g/mL}$) frente às demais estirpes testadas.

Vale ressaltar que todos os testes também foram realizados com amostras da matriz de alumina (Al_2O_3) em ausência do cátion Nb^{5+} . Os resultados mostraram que a matriz não foi capaz de inativar as estirpes testadas, o que levou os autores a concluir que a ação bactericida do compósito foi devida à presença do cátion Nb^{5+} no material.

Araújo (2011) desenvolveu uma tinta pigmentada à base de Nb_2O_5 e avaliou a corrosão induzida microbiologicamente (CIM), em água do mar da Baía de Guanabara (Rio de Janeiro), em amostras de aço carbono AISI 1020 revestidas com essa tinta.

Antes de preparar a tinta, o autor avaliou a atividade antimicrobiana dos dois principais componentes da formulação (a resina epóxi e o Nb_2O_5), por meio do teste de macrodiluição em caldo, frente a populações de bactérias planctônicas consideradas de maior importância para a CIM, que continham bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn), bactérias precipitantes de ferro (BPF) e bactérias redutoras de sulfato (BRS).

É importante frisar que, por ser insolúvel em água, foi preparada uma suspensão do Nb_2O_5 (1,0 g) em 9,0 mL do meio de cultura para a realização dos ensaios. Os resultados indicaram que o Nb_2O_5 foi capaz de inativar as BHA e as BRS.

Até o momento, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que tivesse relatado a avaliação da atividade antimicrobiana do Nb_2O_5 frente à *Escherichia coli*.

5 EXPERIMENTAL

5.1 MATERIAIS E REAGENTES

O PVC em pó utilizado neste trabalho, o Norvic SP 767RA, cuja massa molar média numérica informada pelo fabricante se situa entre 55000 e 60000 g/mol, foi produzido pela Braskem, fornecido pela Tiletron e utilizado como recebido.

A amostra de Nb_2O_5 foi fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e utilizada como recebida.

O THF foi adquirido da Química Moderna e utilizado como recebido. O teor de água do mesmo, avaliado pelo método de Karl-Fischer (NBR 11348: 2005), foi de 0,7 mg de água por mililitro de solvente. O ensaio foi realizado no Laboratório de Combustíveis (LAC) do DEQ da UFPE.

5.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes de PVC foram preparados pela técnica de *solution casting*, no LMPC do DEQ da UFPE.

1,50 g de PVC em pó foram adicionados lentamente em um béquer contendo 40 mL de THF. Após a adição, o sistema foi coberto com um vidro de relógio e submetido à agitação magnética, na temperatura ambiente, por 60 minutos e com o auxílio de uma barra magnética colocada dentro do béquer. Ao término da agitação, a solução obtida foi vertida em uma placa de Petri com diâmetro de 13,8 cm e altura de 2,3 cm.

A placa contendo a solução foi deixada em uma estufa com circulação e renovação de ar, na temperatura de 40°C, por 50 horas. A sala onde a estufa se encontrava possuía sistema de exaustão para a eliminação dos vapores de THF, um ar condicionado e um desumidificador. Não houve um controle da umidade do ambiente.

Após a completa evaporação do solvente, o filme formado foi removido com o auxílio de uma espátula e acondicionado em um envelope de papel.

Por sua vez, os filmes de PVC reforçados com Nb_2O_5 foram obtidos pela mesma técnica, mas com uma etapa adicional na metodologia do preparo, que consistiu na adição da massa de Nb_2O_5 após os primeiros 40 minutos de agitação da solução polimérica, sendo mantido o tempo total de agitação em 60 minutos. Vale ressaltar que, para evitar que o óxido

sedimentasse, os sistemas obtidos foram vertidos nas placas de Petri imediatamente após o término do período de agitação.

A espessura média de todos os filmes obtidos foi de $(0,088 \pm 0,009)$ mm.

É importante salientar que os percentuais de Nb_2O_5 adicionadas ao polímero foram calculados em relação à massa do polímero e não em relação à massa total do sistema. Isso porque se decidiu que a massa de PVC seria a mesma em todos os sistemas. A composição dos materiais preparados consta na Tabela 3. Ao todo, foram preparados quarenta e oito (48) corpos de prova, sendo doze (12) de cada um dos quatro materiais.

Tabela 3 – Composição dos sistemas preparados.

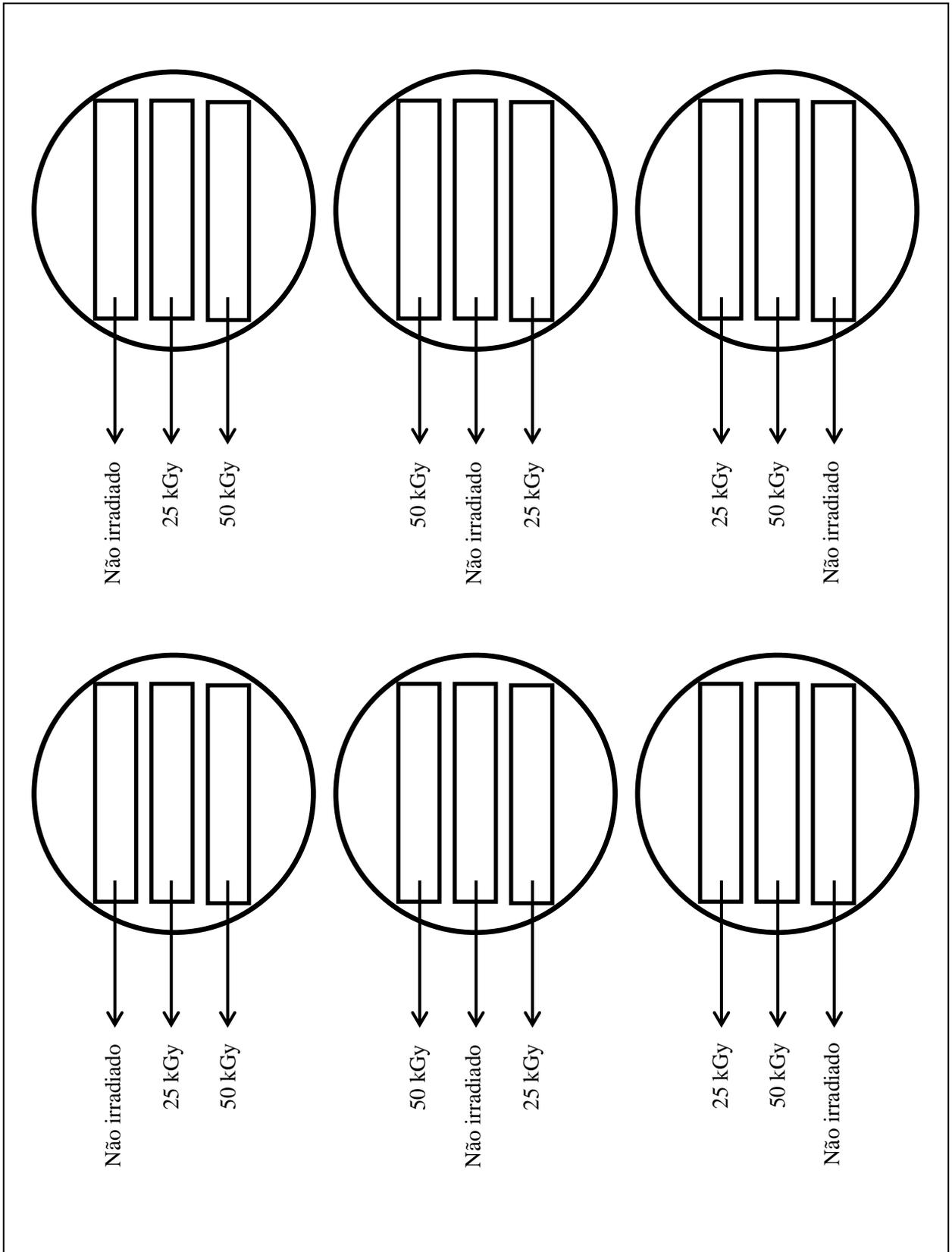
Sistema	Massa de PVC (g)	Massa de Nb_2O_5 (g)	Massa total (g)
Filme de PVC	1,500	0,000	1,500
Filme de PVC/1 % Nb_2O_5	1,500	0,015	1,515
Filme de PVC/3 % Nb_2O_5	1,500	0,045	1,545
Filme de PVC/5 % Nb_2O_5	1,500	0,075	1,575

Os doze (12) filmes circulares, de cada um dos materiais preparados, foram separados da seguinte maneira: dois (2) não foram irradiados, dois (2) foram irradiados na dose de 25 kGy, dois (2) foram irradiados na dose de 50 kGy e seis (6) foram recortados para a obtenção de corpos de prova retangulares.

Cada filme circular recortado deu origem a três (3) novos corpos de prova retangulares de mesmas dimensões (10,0 cm de comprimento e 3,0 cm de largura). Dessa maneira, os filmes circulares, de cada um dos materiais preparados, que foram recortados produziram: seis (6) corpos de prova retangulares, que não foram irradiados; seis (6) corpos de prova retangulares, que, posteriormente, foram irradiados na dose de 25 kGy e seis (6) corpos de prova retangulares, que, posteriormente, foram irradiados na dose de 50 kGy.

A Figura 4 esquematiza a obtenção dos corpos de prova retangulares, a partir dos corpos de prova circulares, e a segregação dos mesmos para serem irradiados ou não. Essa segregação buscou garantir a mesma representatividade de cada uma das três porções do filme (lateral direita, central e lateral esquerda).

Figura 4 – Esquema do recorte dos filmes circulares e da escolha dos corpos de prova produzidos para serem irradiadas ou não.



5.2.1 Irradiação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram irradiados, em temperatura ambiente e na presença do oxigênio atmosférico, com radiação gama proveniente de uma fonte de cobalto-60 e sem atenuação. A taxa de dose foi de 6,13 kGy/h. O equipamento empregado foi o irradiador Gammacell Excell 220, da MDS Nordion. As doses estudadas foram 25 e 50 kGy.

A irradiação dos corpos de prova foi realizada no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI), do Departamento de Energia Nuclear (DEN) do CTG da UFPE.

Os corpos de prova retangulares, irradiados e não irradiados, foram destinados, nesta ordem: à viscosimetria de soluções diluídas, à espectroscopia FT-MIR e ao ensaio mecânico de tração. Por sua vez, os corpos de prova circulares, irradiados e não irradiados, foram observados com o auxílio de um microscópio óptico e caracterizados por colorimetria e TGA.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS EM PÓ

O PVC em pó e o Nb₂O₅ foram caracterizados pelas técnicas de DLS, MEV e DRX. Por sua vez, apenas a atividade antimicrobiana do Nb₂O₅ foi avaliada.

5.3.1 Espalhamento dinâmico de luz

O tamanho e a distribuição do tamanho de partícula do PVC em pó e do Nb₂O₅ foram determinados pela técnica de DLS, utilizando o equipamento Mastersizer 2000, da Malvern Instruments.

O acessório empregado foi o Hydro 2000UM e as partículas foram dispersas em água. A faixa da medição de tamanho foi de 0,020 a 2000,000 µm. Os resultados foram expressos em porcentagem de volume das partículas.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Minerais Industriais (LMI) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMINAS) do Centro de Tecnologia e Geociência (CTG) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Para cada um dos materiais em pó, os dados obtidos foram agrupados em classes e apresentados em uma tabela. Em seguida foi construída a curva de distribuição de tamanho de partícula. Por fim, foi determinado o diâmetro volumétrico médio ($D_{[4,3]}$), calculado

empregando-se a Equação 43, considerando o conjunto de dados com n intervalos de classe (HORIBA SCIENTIFIC, 2014).

$$D[4, 3] = \sum_{i=1}^n \left(\frac{D_i^4 \cdot v_i}{D_i^3 \cdot v_i} \right) \quad (43)$$

Sendo D_i a média geométrica do intervalo de classe i (Equação 44), A_i o limite superior do intervalo de classe i , a_i o limite inferior do intervalo de classe i e v_i a frequência relativa do intervalo de classe i .

$$D_i = (A_i \cdot a_i)^{1/2} \quad (44)$$

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das partículas de PVC em pó e das partículas de Nb_2O_5 foi determinada pela técnica de MEV, utilizando um microscópio Shimadzu, modelo Superscan SS-550. A tensão e a corrente empregadas foram, respectivamente, de 15,0 kV e 1 nA e as amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro (com espessura média de 20 nm) e fixadas em uma porta-amostra com fita de carbono. Os ensaios foram realizados na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) do CCEN da UFPE.

5.3.3 Difração de raios-X

A amostra de PVC em pó e a amostra de Nb_2O_5 foram submetidas ao ensaio de DRX para a quantificação da fração cristalina e a determinação da estrutura cristalina, respectivamente.

Os referidos ensaios foram realizados no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física (DF) do Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN) da UFPE. Foi empregado um difratômetro de Raios-X Shimadzu, modelo XRD-7000, com ânodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), faixa de varredura (2θ) de 5 a 80° e passo de $0,02^\circ \cdot s^{-1}$.

De acordo com Ruland (1961), a fração cristalina da amostra de PVC pode ser calculada por meio da Equação 45:

$$\% C = \frac{I_C}{(I_C + K \cdot I_A)} \cdot 100 \% \quad (45)$$

Sendo % C a fração cristalina, I_C o resultado da integração dos picos de difração, I_A o resultado da integração do halo amorfo e K uma constante de proporcionalidade característica de cada polímero. Segundo Canevarolo Jr. (2007), para o PVC, K é igual a 1,00.

As determinações das integrações das frações cristalina e amorfa foram feitas com o auxílio do *software* Match!2 (Crystal Impact GbR).

5.3.4 Atividade antimicrobiana

A avaliação da atividade antimicrobiana foi realizada no Laboratório de Microbiologia Industrial (LMI) do DEQ da UFPE.

5.3.4.1 Microrganismo e meios de cultura

A estirpe *Escherichia coli* ATCC 25922 foi gentilmente cedida pela Coleção de Culturas de Microrganismos UFPEDA do Departamento de Antibióticos e Instituto Oswaldo Gonçalves de Lima, do Centro de Biociências (CB) da UFPE.

O ágar nutriente (NA²⁰) desidratado foi adquirido da Merck. Na Tabela 4 é apresentada a composição do mesmo.

Tabela 4 – Composição do NA desidratado.

Componente	Concentração após reconstituição (g · L ⁻¹)
Extrato de carne	3,0
Peptona	5,0
Ágar	15,0

O caldo lactosado (LB²¹) desidratado foi adquirido da Acumedia, cuja composição é apresentada na Tabela 5.

²⁰ Acrônimo do inglês *Nutrient Agar*.

Tabela 5 – Composição do LB desidratado.

Componente	Concentração após reconstituição (g · L ⁻¹)
Enzima digestiva de gelatina	5,0
Extrato de carne	3,0
Lactose	5,0

5.3.4.2 Reconstituição dos meios de cultura

A reconstituição do NA desidratado foi feita segundo a recomendação do fabricante. Inicialmente, adicionou-se 11,5 g do meio de cultura em um erlenmeyer de vidro (com capacidade para 1000 mL) contendo 500 mL de água destilada. Em seguida, o sistema foi aquecido, com agitação frequente, até ferver para dissolver completamente o pó. Por fim, o sistema foi autoclavado por 15 minutos a 121°C.

A reconstituição do LB desidratado também foi feita segundo a recomendação do fabricante. Adicionou-se 6,5 g do referido meio de cultura em um erlenmeyer de vidro (com capacidade para 1000 mL) contendo 500 mL de água destilada e aqueceu-se o sistema, em banho-maria e com agitação, até a completa dissolução do pó. Por fim, o sistema foi autoclavado por 15 minutos a 121°C.

5.3.4.3 Repique da cultura do microrganismo

O repique da estirpe *Escherichia coli* ATCC 25922 foi realizado através da semeadura em estrias de uma alçada da população bacteriana em tubo de ensaio contendo o meio de cultura NA solidificado e inclinado. Em seguida, o tubo contendo o sistema foi incubado em uma incubadora B.O.D. Microprocessada, modelo BT 60 / PID, por 48 horas, na temperatura de (35 ± 1)°C.

5.3.4.4 Ensaio de macrodiluição em caldo com agitação

Inicialmente, foi adicionada água estéril no tubo, onde previamente havia sido feito o repique, para a obtenção da primeira suspensão microbiana. Em seguida, essa suspensão foi

²¹ Acrônimo do inglês *Lactose Broth*.

transferida para outro tubo de ensaio estéril, diluída com mais água estéril e padronizada de acordo com o ponto 0,5 da escala nefelométrica de McFarland (que corresponde a $1,5 \cdot 10^8$ UFC/mL). Na sequência, foi feita uma diluição (10^{-1}) da suspensão padronizada, com água estéril, constituindo o inóculo padrão.

Em cada um dos quatro erlenmeyers previamente tamponados e esterilizados foram adicionados: uma determinada massa de Nb_2O_5 ; 20,0 mL do LB e 50,0 μL do inóculo padrão. Também foram preparados: um controle positivo (sistema no qual não foi adicionado o Nb_2O_5) e um controle negativo (constituído somente pelo meio de cultura LB).

As massas de Nb_2O_5 e a composição de cada um dos sistemas nos erlenmeyers estão especificadas na Tabela 6. Os erlenmeyers de número 5 e 6 são, respectivamente, o controle positivo e o controle negativo. O experimento foi feito em duplicata.

Tabela 6 – Composição dos sistemas no ensaio de macrodiluição com agitação.

Erlenmeyer	Massa de Nb_2O_5 (g)	Volume de LB (mL)	Volume do inóculo padrão (μL)
1	1,00	20,0	50,0
2	2,00	20,0	50,0
3	3,00	20,0	50,0
4	4,00	20,0	50,0
5	0,00	20,0	50,0
6	0,00	20,0	0,00

Os sistemas foram incubados por 48 horas em uma câmara incubadora com agitação orbital Marconi, modelo MA-420, na temperatura de $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$, com agitação de 54 ciclos por segundo.

A macrodiluição em caldo com agitação difere da macrodiluição em caldo convencional, que é estática. A agitação foi empregada na metodologia deste trabalho para evitar que as partículas do Nb_2O_5 se sedimentassem ao longo do período de incubação dos sistemas, promovendo um maior contato do óxido com o microrganismo.

Após o período de incubação, os sistemas foram inspecionados visualmente. O resultado é classificado como: positivo (+), no caso do sistema apresentar alguma turvação, e negativo (–), no caso do sistema não apresentar turvação.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

5.4.1 Microscopia óptica

A distribuição das partículas de Nb₂O₅ dentro da matriz polimérica nos filmes preparados, irradiados e não irradiados, foi observada com o auxílio de um microscópio óptico eletrônico Leica, modelo DM 750, no LMPC do DEQ da UFPE. Os filmes foram observados diretamente no microscópio, com um aumento de 10 vezes. As fotomicrografias foram adquiridas em campo escuro.

5.4.2 Viscosimetria de soluções diluídas

As viscosidades cinemáticas do THF e das soluções poliméricas diluídas foram medidas em quadruplicata, utilizando um viscosímetro digital Stabinger da Anton-Paar, modelo SVM 3000. A temperatura das medições foi de $(25,000 \pm 0,002)^\circ\text{C}$.

O viscosímetro utilizado neste trabalho foi escolhido devido à grande precisão e alta velocidade com que são feitas as medições de viscosidade. O volume de amostra necessário para os ensaios também é muito pequeno. Além disso, o controle da temperatura das medições é muito rígido. Isto é fundamental porque, de acordo com Navarro (1997), a viscosidade da maioria dos materiais pode variar em aproximadamente 10 % para uma alteração de 1°C na temperatura de sua determinação.

As soluções foram preparadas, em duplicata, através da dissolução de 0,050 g da amostra (pó ou filme) em quantidade suficiente de THF para perfazer 10 mL de solução. Elas foram submetidas à agitação magnética, por 48 horas, com o auxílio de uma barra magnética colocada dentro de cada um dos balões, para garantir a homogeneidade dos sistemas.

As soluções poliméricas foram preparadas no LMPC e as medições de viscosidade foram realizadas no Laboratório de Fitoquímica e Processos (LAFIP), da Central Analítica do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

As viscosidades intrínsecas do PVC em pó e dos filmes dos materiais preparados, irradiados ou não, foram calculadas com o auxílio das Equações 19, 20 e 27. Já as massas molares médias viscosimétricas dos sistemas foram calculadas com o auxílio da Equação 28.

Também foram determinados o índice de degradação de cada um dos sistemas após a irradiação, com o auxílio da Equação 29, e o fator de proteção percentual para os compósitos estudados, utilizando a Equação 30.

5.4.3 Colorimetria

Os ensaios colorimétricos foram conduzidos em um espectrofotômetro Konica Minolta, modelo CM-508i, operando com iluminante D65, observador padrão 10°, escala de cor CIELAB e medição da radiação refletida difusamente. Os dados foram coletados no Laboratório de Controle de Qualidade da unidade da BASF localizada em Jaboatão dos Guararapes (Pernambuco).

Devido à transparência dos filmes, os mesmos foram justapostos a um cartão branco envernizado para a realização das medições. O equipamento foi programado para fazer cinco medições em diferentes pontos do mesmo filme e exibir o valor médio. Os parâmetros colorimétricos obtidos foram L^* , a^* e b^* .

5.4.4 Ensaio mecânico de tração

O ensaio mecânico de tração foi realizado com os corpos de prova retangulares, em quadruplicata. Ele foi executado no LMPC, utilizando a Máquina Universal EMIC, modelo DL-500MF, de acordo com a norma ASTM D-882, na temperatura ambiente e sem controle de umidade. Os parâmetros do ensaio foram os seguintes:

- Velocidade da garra: 10 mm/min.
- Distância inicial entre as garras (comprimento base): 30 mm.
- Dimensões dos corpos de prova retangulares: 60 mm de comprimento e 25 mm de largura.

As propriedades mecânicas mensuradas foram: tensão na força máxima, módulo de Young e alongamento percentual na força máxima.

Para avaliar diferenças estatisticamente significativas entre os valores das médias dessas propriedades mecânicas foi utilizado o teste de Tukey. Para isso, aplicou-se, previamente, a análise de variância (ANOVA) aos dados.

5.4.5 Análise termogravimétrica

Os ensaios de TGA foram feitos em um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TG-50, com precisão de 0,001 mg em relação às pesagens. Para a contenção das amostras foram utilizados cadinhos de platina. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, no intervalo de 40 a 650°C, em uma atmosfera de argônio com fluxo de 50 mL/min. A massa inicial média das amostras foi de $(8,0 \pm 2,0)$ g.

Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Análise Química, Inorgânica e Sensores (LAQIS) do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

A massa das amostras foi registrada continuamente em função da temperatura para a posterior construção da curva de TGA. Para a obtenção da curva de DTG foi utilizado o *software* OriginPro versão 8E (OriginLab Corporation).

A partir da análise simultânea das curvas de TGA e de DTG foram determinadas graficamente, para cada um dos dois processos de degradação: T_{onset} , T_{endset} , temperatura do início do evento de degradação e temperatura do término do evento de degradação.

Vale ressaltar que a temperatura do término do primeiro processo de degradação é a mesma temperatura do início do segundo processo de degradação.

Em seguida, foram calculadas, para cada amostra: a perda de massa relativa à eliminação do solvente residual; a perda de massa relativa ao primeiro processo de degradação; a perda de massa relativa ao segundo processo de degradação; o CR (%) e, empregando a Equação 32, o LOI.

A partir das curvas de DTG também foram determinadas, para cada amostra, a temperatura cuja taxa de perda de massa, em módulo, foi máxima no primeiro processo de degradação ($T_{\text{máx},1}$) e a temperatura cuja taxa de perda de massa, em módulo, foi máxima no segundo processo de degradação ($T_{\text{máx},2}$).

O método de Broido foi aplicado para se determinar, separadamente, as energias de ativação de cada um dos processos de degradação dos sistemas, utilizando os dados de massa relativos à faixa compreendida entre a temperatura do início e a temperatura do término do evento de degradação.

Para cada processo de degradação foi construído um gráfico de “ $\ln [\ln (1/y)]$ ” *versus* o recíproco da temperatura absoluta. Para calcular a energia de ativação foi utilizada a Equação 46:

$$E_a = |m| \cdot R \quad (46)$$

Na Equação 46, $|m|$ é o módulo do coeficiente linear da reta ajustada aos pontos e R é igual a $8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol.

5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO

5.5.1 Aquisição dos espectros dos materiais em pó

Os espectros de FT-MIR dos materiais em pó (PVC e Nb₂O₅) foram obtidos por transmissão direta empregando pastilhas de brometo de potássio (KBr), preparadas através da compactação de uma mistura de aproximadamente 1 mg da amostra e 100 mg de KBr.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro FTIR Bruker, modelo Tensor 27, e as aquisições foram feitas no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPE. Os parâmetros de aquisição dos espectros, registrados em transmitância *versus* número de onda, foram:

- Faixa espectral: 4000 a 400 cm⁻¹;
- Resolução espectral: 4 cm⁻¹.
- Número de varreduras: 16.

5.5.2 Aquisição dos espectros dos filmes

Os espectros de FT-MIR da superfície das amostras dos filmes foram obtidos empregando um acessório de reflectância total atenuada universal (UATR) de reflexão única com cristal de diamante.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro FTIR Bruker, modelo Tensor 27, e as aquisições foram feitas no LMPC do DEQ da UFPE. Os parâmetros de aquisição dos espectros, registrados em transmitância *versus* número de onda, foram:

- Faixa espectral: 4000 a 600 cm⁻¹;
- Resolução espectral: 4 cm⁻¹.
- Número de varreduras: 16.

Com o intuito de melhor representar os diferentes filmes preparados, para cada um dos seis corpos de prova retangulares do mesmo material, irradiados ou não, foram registrados cinco espectros, cada um em uma região aleatória do filme, totalizando 30 aquisições.

Em seguida, com o auxílio do *software* The Unscrambler versão 9.7 (CAMO Software AS), foi calculada uma média dessas 30 aquisições.

O acessório de UATR foi escolhido pelo fato de que a degradação do PVC pela radiação gama, na presença de oxigênio, é mais pronunciada na superfície da amostra irradiada.

Além disso, trata-se de um ensaio não destrutivo e que não necessita de uma preparação prévia da amostra. Dessa forma, os mesmos corpos de prova puderam ser utilizados em outros ensaios.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS EM PÓ

6.1.1 Espalhamento dinâmico de luz

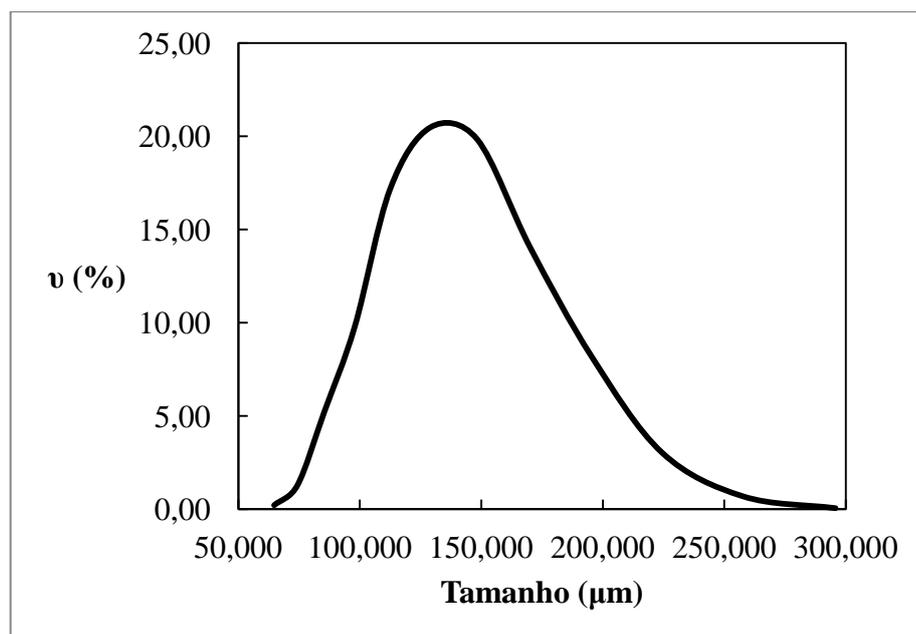
Os resultados da distribuição de tamanho de partícula para a amostra de PVC em pó estão dispostos na Tabela 7 e na Figura 5.

Tabela 7 – Distribuição de tamanho de partícula para a amostra de PVC em pó.

i	a_i (μm)	A_i (μm)	v_i (%)	i	a_i (μm)	A_i (μm)	v_i (%)
1	60,256	69,183	0,21	7	138,038	158,489	19,85
2	69,183	79,433	1,28	8	158,489	181,970	14,01
3	79,433	91,201	5,20	9	181,970	208,930	8,18
4	91,201	104,713	9,82	10	208,930	239,883	3,03
5	104,713	120,226	17,18	11	239,883	275,423	0,69
6	120,226	138,038	20,49	12	275,423	316,228	0,05

Obs.: i = intervalo de classe; a_i = limite inferior do intervalo de classe i ; A_i = limite superior do intervalo de classe i e v_i = frequência relativa do intervalo de classe i .

Figura 5 – Curva de distribuição de tamanho de partícula para a amostra de PVC em pó.



Com base na distribuição de tamanho de partícula (Tabela 7), o diâmetro volumétrico médio calculado para a amostra de PVC em pó, empregando a Equação 43, foi de 166,58 μm .

De acordo com Nunes (2006), partículas típicas de resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão apresentam tamanhos entre 50 e 250 μm , com diâmetro médio entre 100 e 150 μm . Quando a resina é obtida pelo processo de polimerização em emulsão, têm-se aglomerados de partículas com tamanhos inferiores a 100 μm , que, ao término da etapa de secagem da resina, têm seus tamanhos reduzidos através de uma operação de moagem.

Portanto, tem-se um indício de que a resina de PVC empregada neste estudo foi produzida pelo processo de polimerização em suspensão.

Farfán Del Carpio (2009) mediu, através de fotomicrografias registradas em um microscópio eletrônico de varredura, o tamanho médio de partículas de PVC comercial fornecidas pela Braskem e produzidas pelo processo de polimerização em suspensão. O valor encontrado por ele foi de 184,7 μm , que se encontra próximo ao determinado neste trabalho.

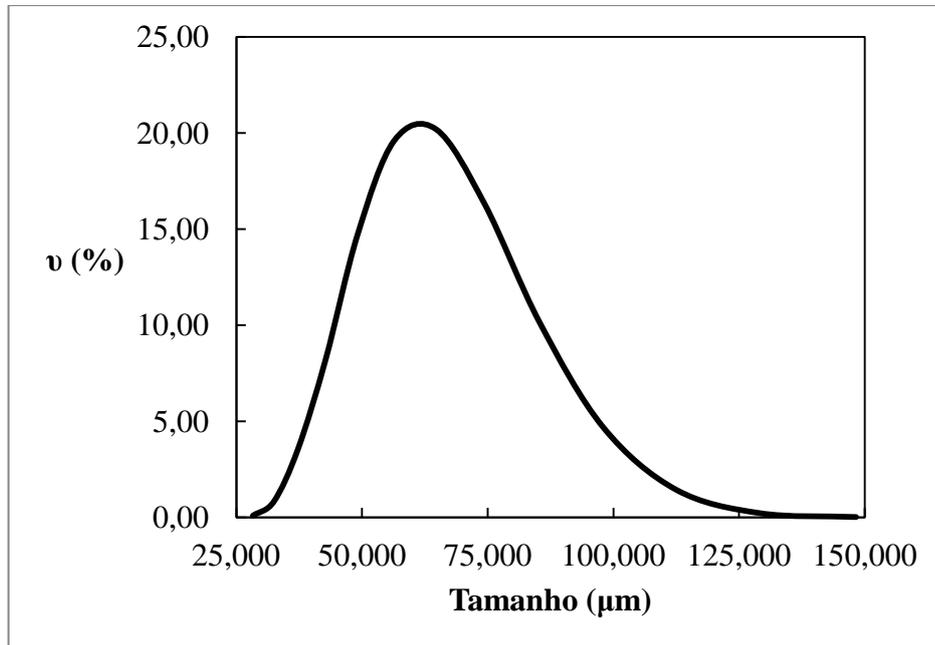
Os resultados da distribuição de tamanho da partícula para a amostra de Nb_2O_5 estão dispostos na Tabela 8 e na Figura 6.

Tabela 8 – Distribuição de tamanho de partícula para a amostra de Nb_2O_5 .

i	a_i (μm)	A_i (μm)	v_i (%)	i	a_i (μm)	A_i (μm)	v_i (%)
1	26,303	30,200	0,08	8	69,183	79,433	16,33
2	30,200	34,674	0,82	9	79,433	91,201	10,13
3	34,674	39,811	3,56	10	91,201	104,713	4,68
4	39,811	45,709	8,24	11	104,713	120,226	1,43
5	45,709	52,481	14,72	12	120,226	138,038	0,21
6	52,481	60,256	19,60	13	138,038	158,489	0,01
7	60,256	69,183	20,19				

Obs.: i = intervalo de classe; a_i = limite inferior do intervalo de classe i ;
 A_i = limite superior do intervalo de classe i e v_i = frequência relativa do intervalo de classe i .

Figura 6 – Curva de distribuição de tamanho de partícula para a amostra de Nb₂O₅.



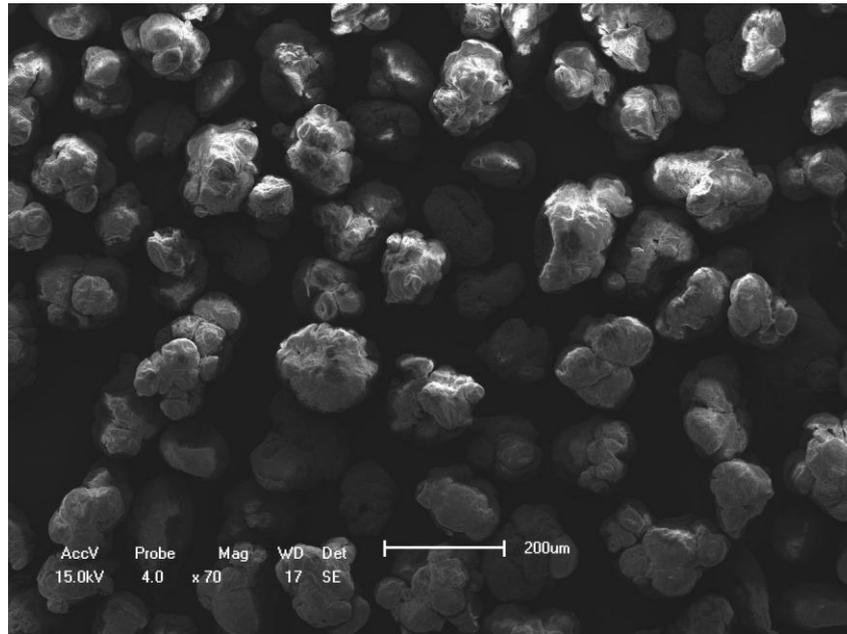
De acordo com a distribuição de tamanho de partícula (Tabela 8), o diâmetro volumétrico médio calculado para a amostra de Nb₂O₅ foi de 76,99 µm.

6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 7 é apresentada uma fotomicrografia das partículas do PVC em pó. Foi observado que as partículas do polímero apresentaram formatos irregulares. De acordo com Velásquez (1988), as partículas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão têm formato irregular, diferentemente das obtidas em emulsão, que apresentam estruturas bastante esféricas.

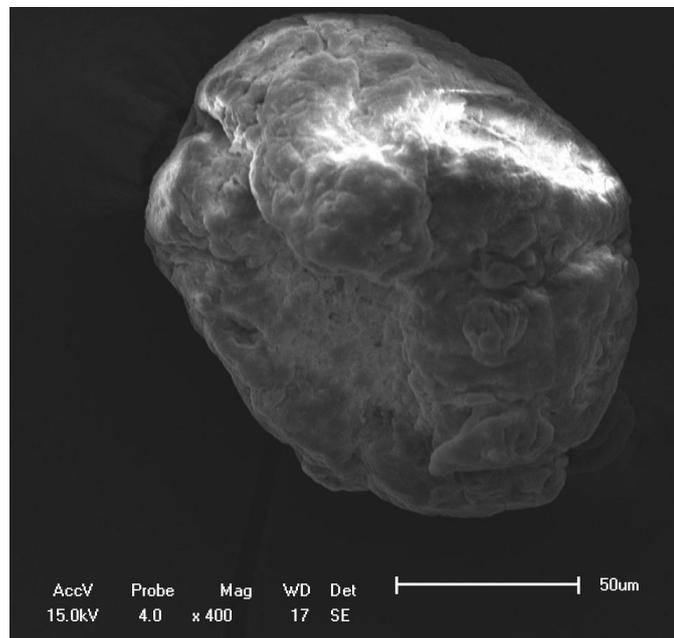
Segundo Nunes (2006), as partículas de resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão são compostas por aglomerados de pequenas partículas, denominadas de partículas primárias. A porosidade das resinas de PVC é função dos espaços vazios entre as partículas primárias e contribui para que a absorção de aditivos se dê mais facilmente.

Figura 7 – Fotomicrografia de partículas de PVC, com aumento de 70 X.



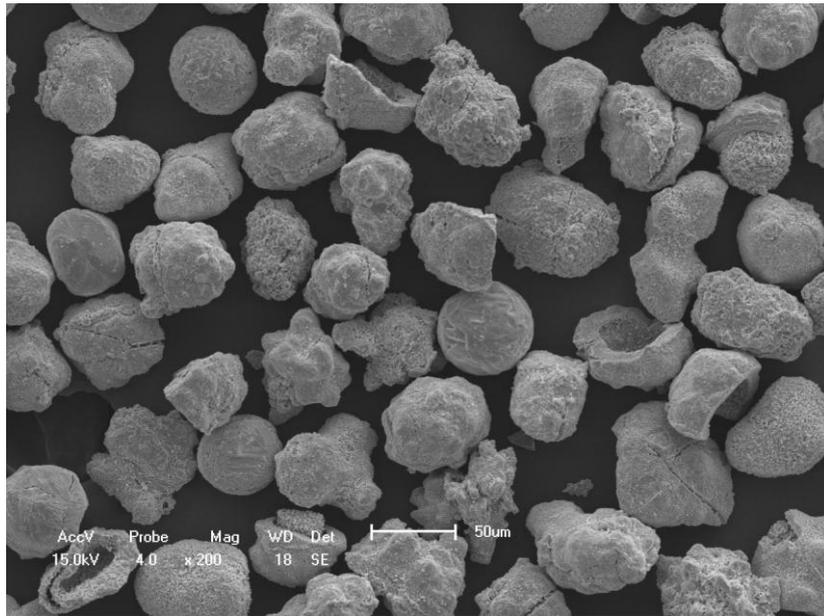
Na Figura 8 é apresentada uma fotomicrografia de uma única partícula de PVC.

Figura 8 – Fotomicrografia de uma partícula de PVC, com aumento de 400 X.



Na Figura 9 é apresentada uma fotomicrografia das partículas da amostra de Nb_2O_5 , que apresentam, em sua maioria, formato irregular. Algumas delas têm formato esférico.

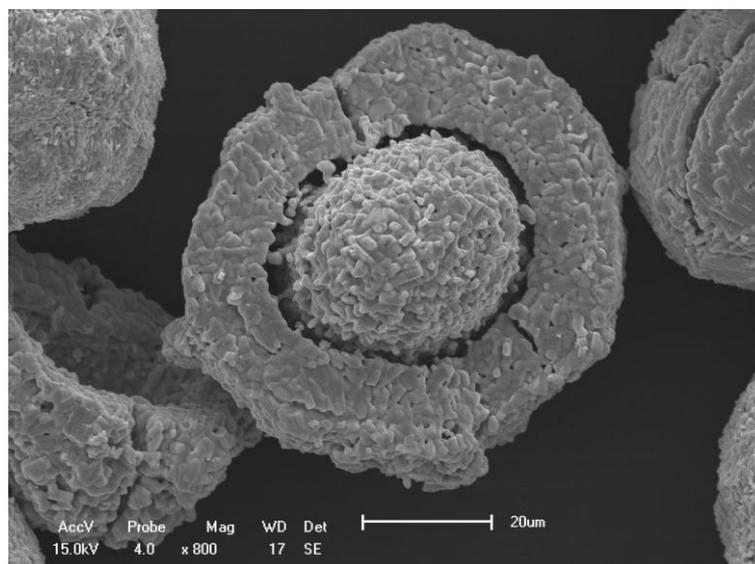
Figura 9 – Fotomicrografia de partículas de Nb_2O_5 , com aumento de 200 X.



Leitune *et al.* (2013) observaram a morfologia de uma amostra de Nb_2O_5 fornecida pela CBMM e constataram que ela era composta, em sua maioria, por partículas irregulares. Eles também identificaram algumas partículas esféricas.

Outras partículas apresentaram uma estrutura complexa, composta por uma esfera encapsulada por outra, como pode ser visto na Figura 10. Essa mesma estrutura foi observada por Souza (2015), também para uma amostra de Nb_2O_5 fornecida pela CBMM.

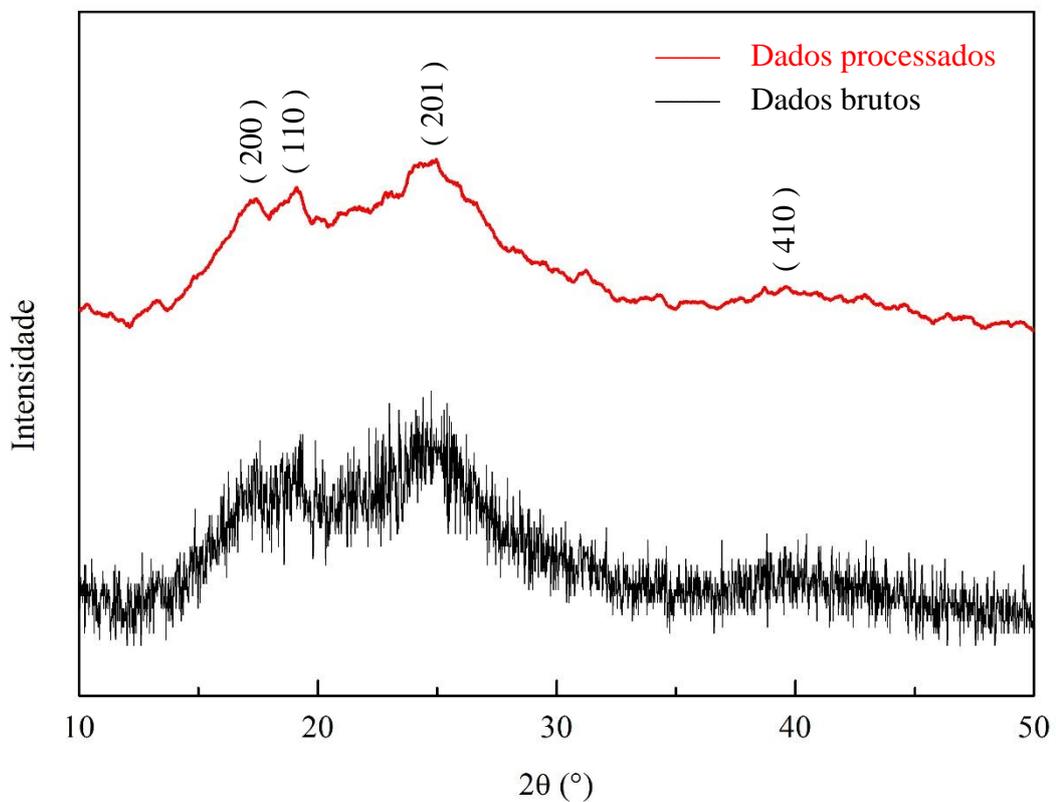
Figura 10 – Fotomicrografia de uma partícula de Nb_2O_5 , com aumento de 800 X: em detalhe, o seu interior.



6.1.3 Difração de raios-X

Na porção inferior da Figura 11 (curva em preto) é mostrado o difratograma de raios-X da amostra de PVC em pó. Já na porção superior da mesma figura (curva em vermelho) é mostrado o mesmo difratograma após alisamento dos dados utilizando um filtro de Savitzky-Golay, com janela de 54 pontos e ajustando os pontos a um polinômio de segunda ordem. Esse processamento dos dados foi realizado utilizando o *software* OriginPro versão 8E.

Figura 11 – Difratograma de raios-X da amostra de PVC em pó.



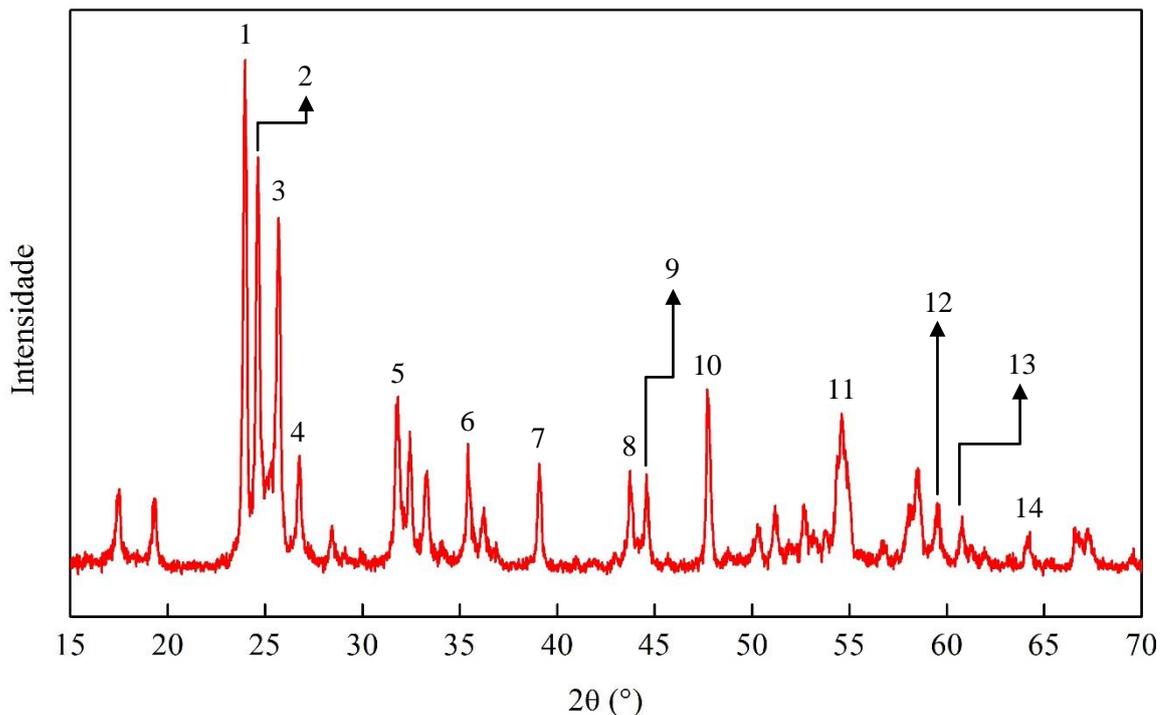
Trata-se de um material amorfo, em virtude do grande halo amorfo observado. Os picos cujos planos cristalinos foram especificados, em torno de 17, 19, 24 e 40°, também foram encontrados por Farfán Del Carpio (2009), em uma amostra de PVC comercial com alto peso molecular fornecida pela Braskem, e por Suganya e Shanmugavelayutham (2014), em uma amostra de PVC fornecida pela Sigma Aldrich.

Os valores das integrações dos picos de difração e do halo amorfo, determinados com o auxílio do *software* Match!2, foram de 0,062 e 0,612 unidades, respectivamente. A fração cristalina calculada, empregando-se a Equação 45, foi de 10,13 %, confirmando o fato do PVC comercial ser um polímero de baixa cristalinidade.

De acordo com Brunner (1972), a estrutura do PVC foi determinada pelos químicos italianos Giulio Natta e Paolo Corradini, no ano de 1956. Eles concluíram que a região cristalina do polímero é formada por células unitárias ortorrômbricas, com os seguintes parâmetros de rede: $a = 10,6 \text{ \AA}$; $b = 5,4 \text{ \AA}$ e $c = 5,1 \text{ \AA}$.

O difratograma de raios-X da amostra de Nb_2O_5 é mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Difratograma de raios-X da amostra de Nb_2O_5 .



De acordo com o padrão JCPDS n° 37-1468, essa amostra apresenta uma estrutura cristalina monoclinica relativa à fase α , cujos parâmetros de rede são: $a = 20,38$; $b = 3,82$; $c = 19,368$ e $\beta = 115,69^\circ$. A indexação dos picos indicados na Figura 12, segundo Kang *et al.* (2012), consta na Tabela 9.

Tabela 9 – Indexação dos planos cristalinos (h k l) de alguns dos picos do difratograma de raios-X da amostra de Nb₂O₅.

Número do pico	2θ (°)	Plano cristalino	Número do pico	2θ (°)	Plano cristalino
1	23,8	(1 1 0)	8	43,7	(7 0 3)
2	24,5	(-4 0 5)	9	44,6	(-7 0 9)
3	25,5	(4 0 2)	10	47,7	(7 0 4)
4	26,6	(2 1 1)	11	54,5	(8 1 3)
5	31,6	(4 1 1)	12	59,3	(-13 0 4)
6	35,3	(0 0 7)	13	60,5	(0 2 7)
7	39,0	(-7 1 3)	14	64,0	(-8 2 7)

Le Viet (2010) calcinou, por um período de 11 horas, nanofibras de Nb₂O₅ amorfo na temperatura de 1100°C e em presença de ar. Já Graça *et al.* (2013) prepararam Nb₂O₅ amorfo pela técnica de sol-gel e calcinaram a amostra na temperatura de 1200°C. Ambos obtiveram Nb₂O₅ com estrutura cristalina monoclinica (fase α), cujos resultados foram confirmados pelos difratogramas de raios-X adquiridos, semelhantes ao da amostra de Nb₂O₅ empregada neste trabalho.

Marin *et al.* (2014) obtiveram o difratograma de raios-X de uma amostra de Nb₂O₅ comercial adquirida da Alfa Aesar, que também foi semelhante ao da amostra fornecida pela CBMM.

Com base nesses indícios, pode-se afirmar que a fase da amostra de Nb₂O₅ empregada neste trabalho é a fase α pura. Não há picos relativos a outras fases.

O difratograma de raios-X de uma amostra de Nb₂O₅ fornecida pela CBMM e caracterizada por Leitune *et al.* (2013) também indicou que a única fase cristalina encontrada foi a monoclinica.

6.1.4 Atividade antimicrobiana

Na Figura 13 são apresentados o controle negativo (à esquerda) e o controle positivo (à direita) do ensaio de macrodiluição em caldo com agitação. Foi constatado que não houve contaminação do LB, que permaneceu límpido após o período de incubação dos sistemas. Já o

microrganismo cresceu de maneira satisfatória no controle positivo, fato caracterizado pela turvação observada.

Figura 13 – Controle negativo (esquerda) e controle positivo (direita).



Na Figura 14 é possível ver o sistema cujo erlenmeyer continha 1,00 g de Nb_2O_5 . Mesmo a agitação promovendo um maior contato entre o óxido e o microrganismo, houve crescimento da *Escherichia coli*.

Figura 14 – Erlenmeyer contendo 1,00 g de Nb_2O_5 (esquerda) e o controle positivo (direita).



Resultados semelhantes foram observados nos sistemas com maior quantidade de Nb_2O_5 . Sendo assim, concluiu-se que o Nb_2O_5 não apresentou atividade antibacteriana frente à *Escherichia coli*.

Um dos motivos para a não inativação da bactéria pode ter sido o fato do óxido ser insolúvel em água, não ocorrendo liberação de cátions Nb^{5+} para o meio de cultura. Questões relacionadas ao fato do microrganismo teste ser Gram-negativo e anaeróbio facultativo também podem estar envolvidas. Isso porque, de acordo com Brooks, Butel e Morse (2000), em geral, espécies Gram-positivas são mais susceptíveis aos agentes químicos do que as Gram-negativas. Além disso, Alfnas *et al.* (2011) tinham constatado que o Nb_2O_5 tinha atuado como agente antimicrobiano apenas frente a bactérias Gram-positivas.

A diferença entre as bactérias Gram-positivas e Gram-negativas é devido à composição e à estrutura de suas paredes celulares. As paredes celulares Gram-positivas são compostas por uma camada espessa (15 a 80 nm) de peptidoglicano e, na maioria das vezes, contêm concentrações consideráveis de ácido teicóico, ácido teicurônico e moléculas de polissacarídeos (BROOKS; BUTEL; MORSE, 2000).

Já as paredes celulares Gram-negativas apresentam uma estrutura mais complexa. A membrana citoplasmática é ligada, através de uma lipoproteína, a uma fina camada (inferior a 15 nm) de peptidoglicano, que, por sua vez, é recoberta por uma membrana externa, composta por lipopolissacarídeos, polissacarídeos e proteínas. Uma solução de proteínas e oligossacarídeos também é encontrada no espaço periplasmático, região entre as membranas citoplasmática e externa (PELCZAR JR.; CHAN; KRIEG, 1997).

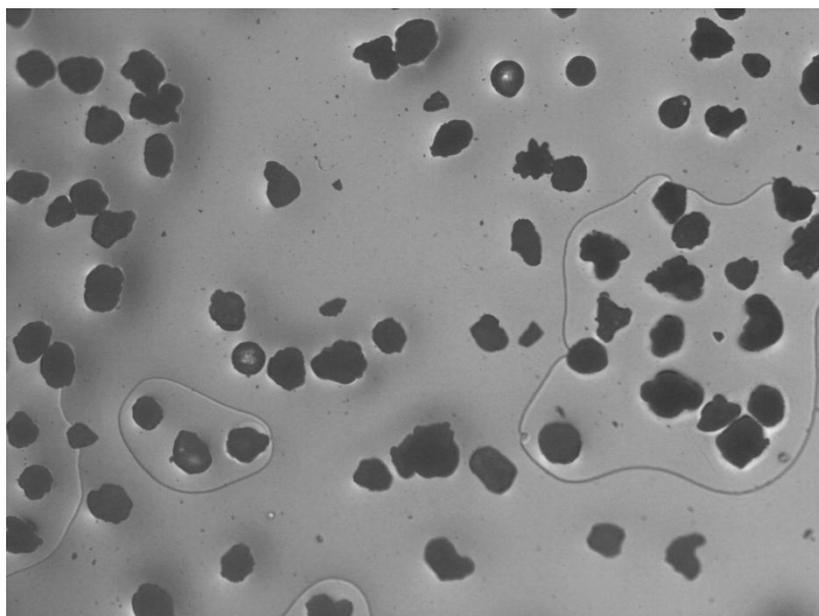
Em razão da não observação da atividade antimicrobiana do Nb_2O_5 frente à *Escherichia coli*, esse ensaio não foi realizado com os filmes contendo o óxido.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

6.2.1 Microscopia óptica

Na Figura 15 é apresentada uma fotomicrografia de uma região de um dos filmes de PVC/5 % Nb_2O_5 /0 kGy. É interessante observar que algumas partículas ou grupos de partículas estavam no interior de “bolsões”. O mesmo foi observado para os filmes de PVC/5 % Nb_2O_5 irradiados e os filmes de PVC/1 % Nb_2O_5 e PVC/3 % Nb_2O_5 , irradiados ou não. Por outro lado, esses “bolsões” não foram observados nos filmes de PVC, irradiados ou não. Em geral, também foi observado que as partículas do óxido estavam bem distribuídas na matriz polimérica.

Figura 15 – Fotomicrografia de uma região do filme de PVC/5 % Nb₂O₅/0 kGy.



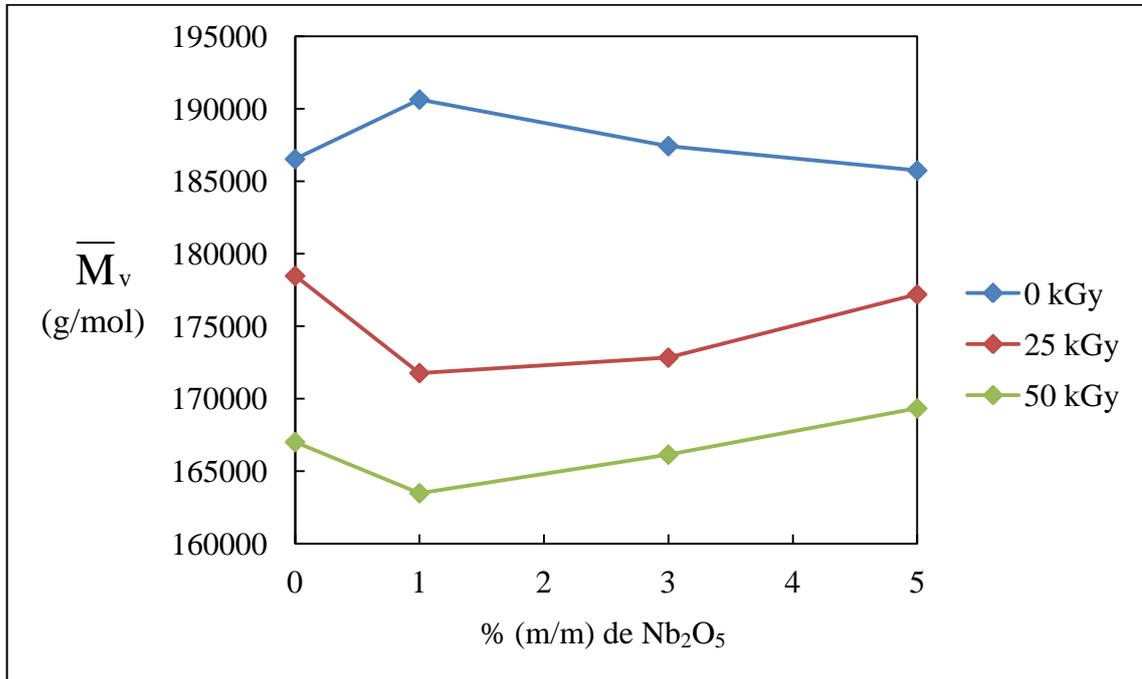
6.2.2 Viscosimetria de soluções diluídas

Os resultados dos cálculos das massas molares médias viscosimétricas para todos os sistemas são apresentados nas tabelas do Apêndice A. Os desvios padrão dessas medições variaram de no máximo 1,4 % de seus valores médios, o que está dentro do erro aceitável. Também é importante destacar que a viscosidade cinemática da amostra de THF foi de $0,53806 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

A massa molar média viscosimétrica do PVC em pó, igual a $(201 \pm 3) \text{ kg/mol}$, foi maior do que a massa molar média viscosimétrica da amostra do filme de PVC/0 kGy, igual a $(186,5 \pm 0,1) \text{ kg/mol}$. Muito provavelmente, houve uma contração do *coil* do PVC no material em forma de filme, devido a interações do tipo dipolo-dipolo entre as cadeias poliméricas e as moléculas do solvente residual, que está atrelada à diminuição da viscosidade intrínseca do sistema (GARCIA *et al.*, 2015).

Na Figura 16 é apresentada a variação das médias das massas molares médias viscosimétricas das amostras dos filmes estudados.

Figura 16 – Massas molares médias viscosimétricas das amostras dos filmes em função do percentual, em massa, de Nb₂O₅, nas doses de irradiação estudadas.



A adição do Nb₂O₅ aos filmes não irradiados fez com que a massa molar média viscosimétrica do material aumentasse inicialmente, no caso do percentual de 1 % (m/m), e, em seguida, diminuísse. Pode-se atribuir esse fato à influência que as partículas do óxido exerceram sobre o escoamento das soluções diluídas.

Ainda de acordo com os dados constantes na Figura 16, houve uma diminuição da massa molar média viscosimétrica de todos os sistemas estudados após a irradiação gama, indicando que predominaram os eventos de cisão das cadeias principais. Um resultado semelhante foi obtido por Vinhas, Maior e Almeida (2004). As autoras também observaram que a massa molar média viscosimétrica de filmes de PVC plastificado e expostos à radiação gama, nas doses de 10, 25 e 60 kGy, diminuiu com o aumento da dose.

O resultado encontrado corrobora o que foi constatado por Panzarini (1996). A autora preparou filmes de PVC com espessura inferior a 0,05 mm pela técnica de *solution casting*, empregando THF como solvente, e irradiou os corpos de prova, com radiação gama, à temperatura ambiente e na presença de ar, nas doses de 10 até 215 kGy. Ela observou que, na dose de 25 kGy, predominaram os eventos de cisão. Já para as doses superiores a 100 kGy, houve uma predominância de reações de reticulação.

Os resultados dos cálculos dos índices de degradação de cada um dos sistemas após a irradiação estão na Tabela 10.

Tabela 10 – Índice de degradação dos sistemas após irradiação.

Sistema	α	
	Dose de 25 kGy	Dose de 50 kGy
Filme de PVC	0,045	0,117
Filme de PVC/1 % Nb ₂ O ₅	0,110	0,166
Filme de PVC/3 % Nb ₂ O ₅	0,084	0,128
Filme de PVC/5 % Nb ₂ O ₅	0,048	0,097

Para a dose de 25 kGy, os filme de PVC e de PVC/5 % Nb₂O₅ apresentaram índices de degradação muito próximos, enquanto que o de PVC/1 % Nb₂O₅ apresentou a maior degradação. Em relação à dose de 50 kGy, o filme de PVC/5 % Nb₂O₅ foi o que sofreu a menor degradação e, novamente, o filme de PVC/1 % Nb₂O₅ apresentou a maior degradação. Também foi observado que houve uma diminuição nos valores dos índices de degradação na medida em que se aumentou o percentual de Nb₂O₅ na matriz polimérica.

Resultados semelhantes foram encontrados por Silva *et al.* (2013), que estudaram o efeito da radiação gama em filmes de PVC adicionados de uma mistura de cloreto cúprico (CuCl₂) e iodeto de potássio (KI). Os autores observaram que, na dose de 25 kGy, o sistema contendo um percentual de 0,5 % (m/m) da mistura de sais apresentou um índice de degradação inferior ao do sistema não aditivado, indicando que esses compostos iônicos contribuíram para a estabilização radiolítica do polímero.

Os valores de P (%) para os compósitos estudados constam na Tabela 11. Nessa mesma tabela também constam os valores de G (relativos à cisão), que foram determinados a partir dos dados obtidos nos gráficos que se encontram no Apêndice B.

Tabela 11 – Fatores de proteção percentual para os sistemas estudados.

Sistema	G	P (%)
Filme de PVC	0,2273	–
Filme de PVC/1 % Nb ₂ O ₅	0,3164	– 39,20
Filme de PVC/3 % Nb ₂ O ₅	0,2491	– 9,60
Filme de PVC/5 % Nb ₂ O ₅	0,1891	16,80

Os filmes de PVC/5 % Nb₂O₅ foram os únicos que apresentaram um valor de P (%) positivo. Isso significa que apenas esse percentual de óxido conferiu proteção ao polímero, diminuindo os eventos de cisão das cadeias principais.

Já os filmes de PVC/1 % Nb₂O₅ e PVC/3 % Nb₂O₅ apresentaram valores de P (%) negativos, indicando que esses percentuais de óxido contribuíram para a degradação do polímero.

Albuquerque *et al.* (2011) avaliaram o efeito da dose de 25 kGy, de radiação gama, em nanocompósitos de PVC e nanopartículas de Sb₂S₃ contendo os percentuais de 0,1, 0,3 e 0,5 % (m/m) do reforço. Os resultados mostraram que o percentual de 0,3 % contribuiu para diminuir o número de cisões das cadeias principais, alcançando um P (%) de 66,5 %.

Freitas *et al.* (2013) prepararam nanocompósitos de PVC e nanopartículas de CuS e estudaram o efeito da dose de 25 kGy nesses materiais. Os autores verificaram que as nanopartículas atuaram como capturadores de radicais livres e que o percentual de 0,5 % (m/m) delas resultou em um P (%) de 84 %.

Lokensgard (2013) e Rodolfo Jr. e Mei (2007) explicam que alguns pigmentos e cargas minerais adicionados às resinas poliméricas podem absorver parte da radiação incidente sobre determinada amostra, contribuindo para a estabilidade da formulação dessas resinas.

6.2.3 Colorimetria

Os filmes de PVC preparados pela técnica de *solution casting* são transparentes, como pode ser observado na Figura 20. Após a irradiação, os filmes permaneceram transparentes.

No caso dos filmes que continham o Nb₂O₅, foi possível observar o óxido disperso na matriz polimérica (Figura 21).

Figura 20 – Fotografia de um dos filmes de PVC preparados pela técnica de *solution casting*.

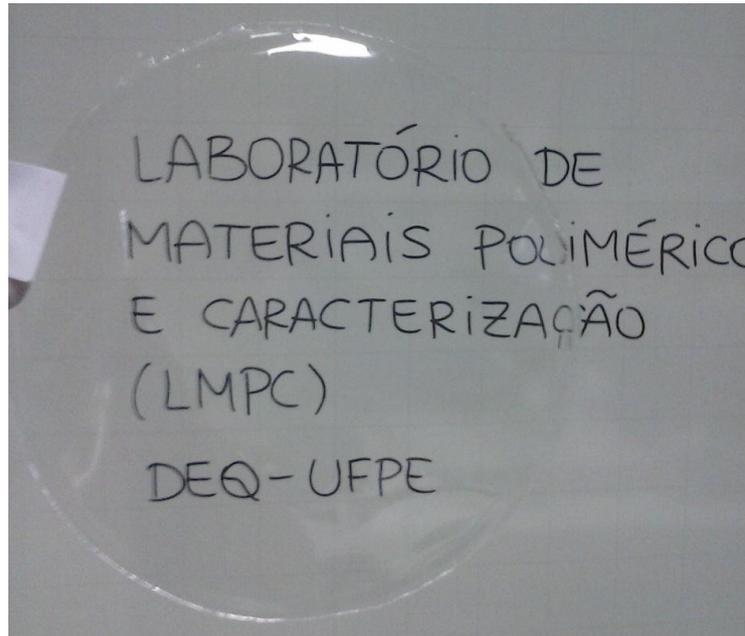
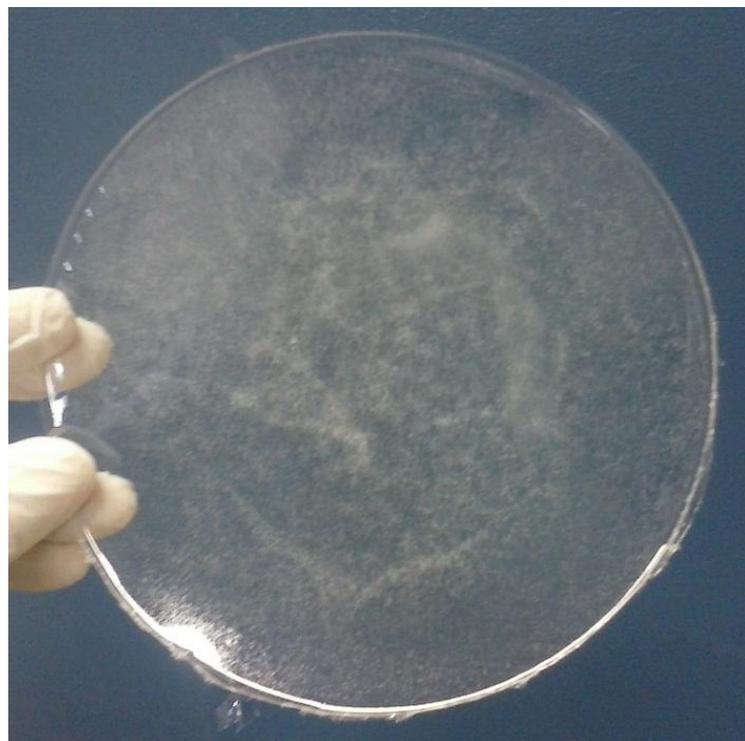
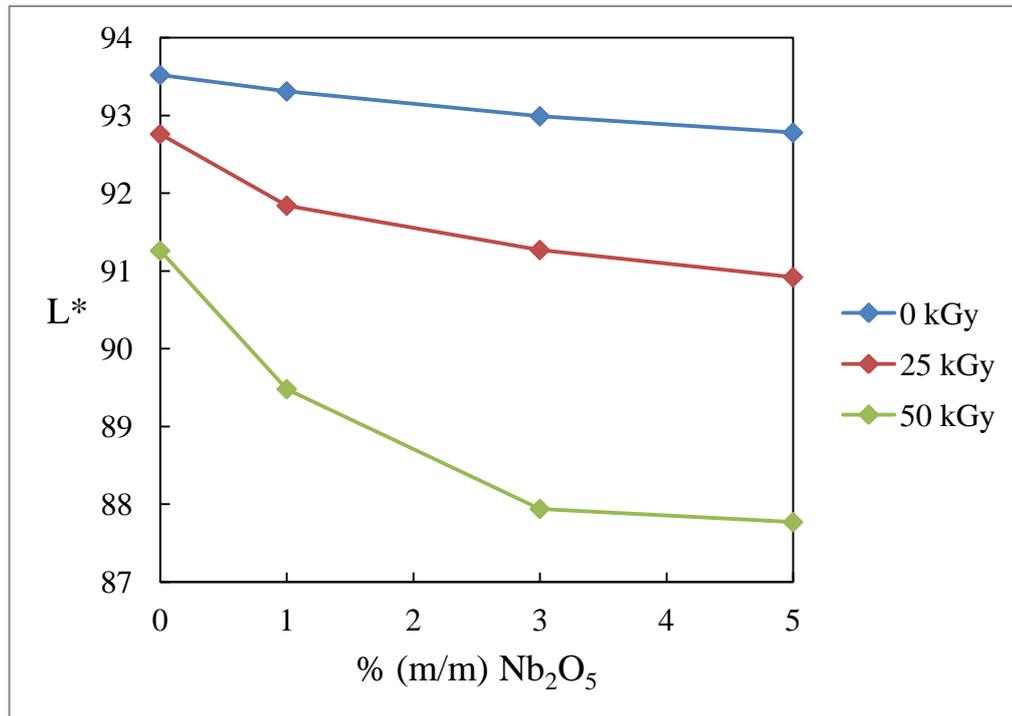


Figura 21 – Fotografia de um dos filmes de PVC/5 % Nb₂O₅/0 kGy preparados pela técnica de *solution casting*.



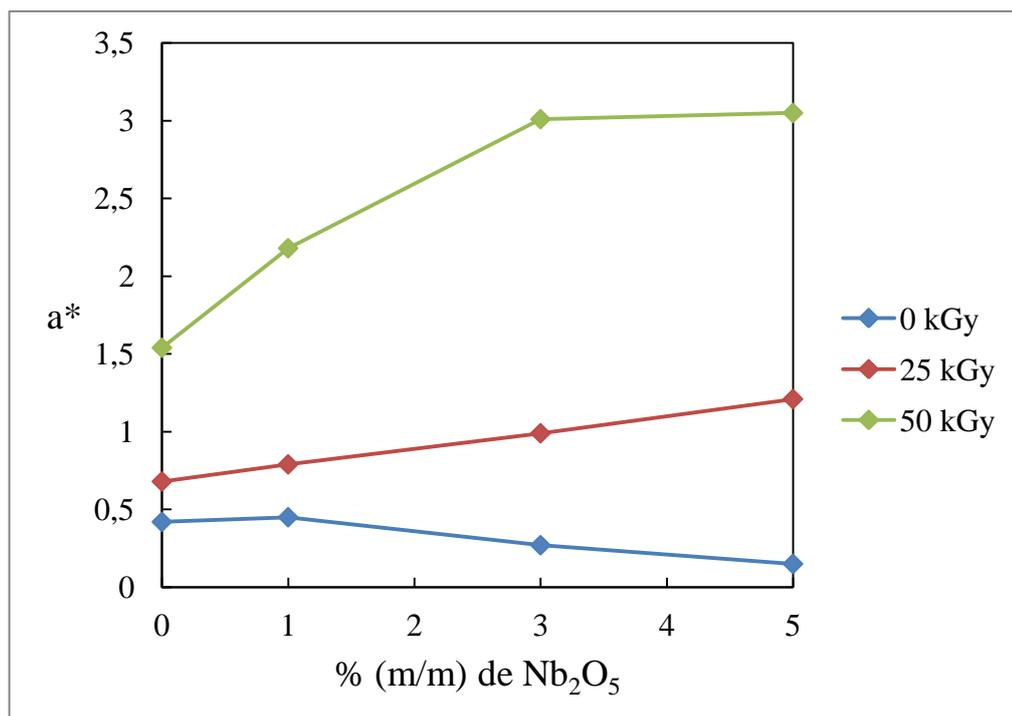
Os valores de L^* para todas as amostras dos filmes constam na Figura 22. De acordo com esse resultado, os filmes escureceram na medida em que o percentual de Nb₂O₅ ou a dose de irradiação aumentaram.

Figura 22 – Valores de L^* para todas as amostras dos filmes.



Os valores de a^* para todas as amostras dos filmes constam na Figura 23. De acordo com esse gráfico, os filmes ficaram avermelhados após terem sido irradiados em ambas as doses, tendo em vista o aumento dos valores de a^* .

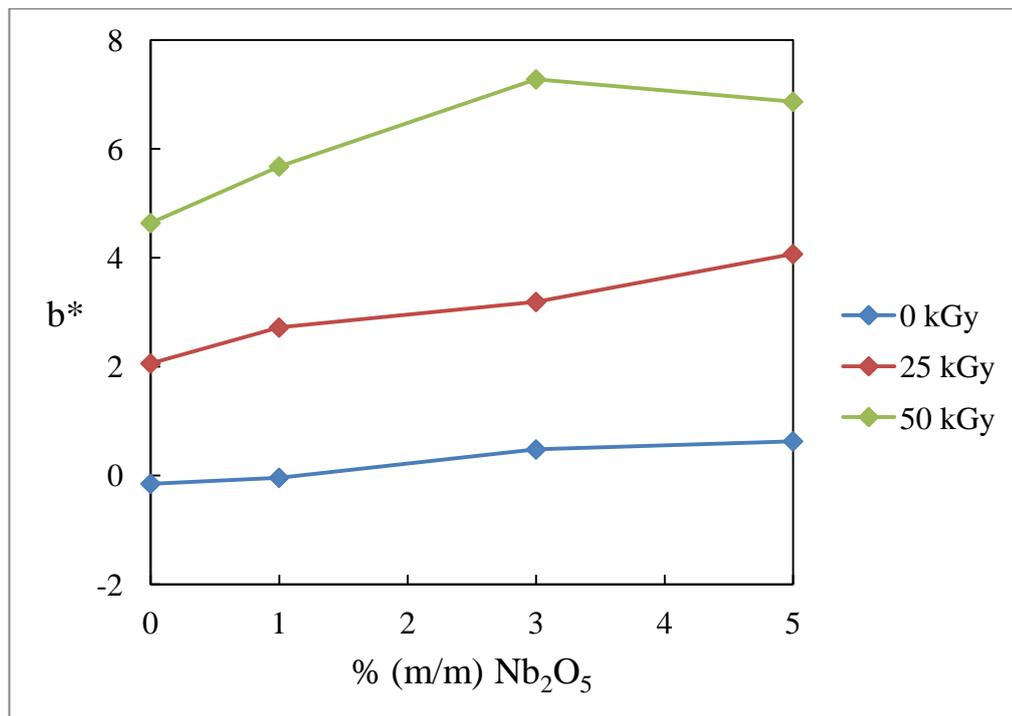
Figura 23 – Valores de a^* para todas as amostras dos filmes.



Considerando apenas os filmes não irradiados, houve uma diminuição dos valores de a^* na medida em que o percentual de Nb_2O_5 aumentou. Isso mostra que o óxido esverdeou, mesmo que ligeiramente, a matriz polimérica.

Os valores de b^* para todas as amostras dos filmes são apresentados na Figura 24. Segundo esse gráfico, os filmes se tornaram mais amarelados tanto pela adição de Nb_2O_5 como pelo aumento da dose de irradiação.

Figura 24 – Valores de b^* para todas as amostras dos filmes.



Campos *et al.* (2009) estudaram a influência de estabilizantes térmicos à base de cálcio e zinco na degradação termo-oxidativa de amostras de PVC extrudado, submetidas a um processo de envelhecimento acelerado em estufa. Os autores também observaram o avermelhamento (aumento de b^*) dos corpos de prova degradados.

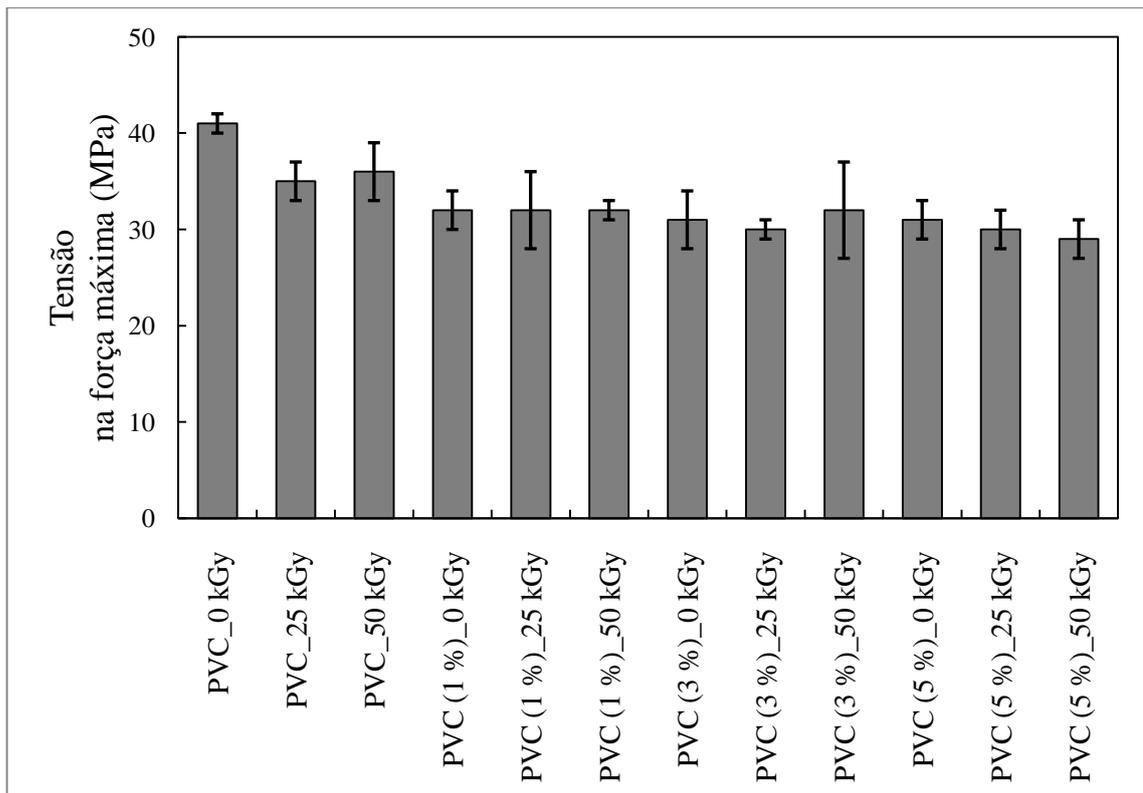
Segundo Clegg e Collyer (1991), a irradiação gama promove a formação de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica do PVC, que são grupos cromóforos que conferem ao material uma coloração amarelada ou amarronzada.

Com base nos resultados da viscosimetria de soluções diluídas e do ensaio colorimétrico, se pode concluir que, apesar do percentual de 5 % (m/m) de Nb_2O_5 ter conferido proteção radiolítica ao PVC, ele não diminuiu a desidrocloração do polímero, tornando os filmes amarelados após a irradiação.

6.2.4 Ensaio mecânico de tração

Na Figura 25 constam as médias e os respectivos desvios padrão das tensões na força máxima para todos os sistemas estudados. Os dados individuais são apresentados nas tabelas do Apêndice C.

Figura 25 – Tensão na força máxima para todos os sistemas estudados.



De acordo com a Figura 25, a tensão na força máxima do filme de PVC/0 kGy foi maior do que a dos filmes de PVC/25 kGy e PVC/50 kGy, devido à redução no tamanho das cadeias poliméricas após a irradiação, conforme os resultados obtidos na viscosimetria.

Também foi observado que, em geral, a tensão na força máxima dos filmes de PVC, irradiados ou não, foi maior do que a dos filmes contendo Nb₂O₅, irradiados ou não. Segundo Levy Neto e Pardini (2006), em geral, reforços particulados suportam baixos esforços mecânicos, não contribuindo para melhorar a resistência à tração da matriz polimérica.

No caso dos filmes contendo Nb₂O₅, irradiados ou não, a tensão na força máxima não sofreu grandes variações. Embora tenha havido uma diminuição da massa molar média viscosimétrica desses sistemas após a irradiação gama, as partículas do óxido contribuíram para a manutenção da resistência à tração dos materiais.

Um resultado semelhante foi obtido por Ratnam e Zaman (1998), que observaram que a resistência à tração de folhas de PVC aditivado com CaSt_2 e ZnSt_2 não sofreu alterações significativas após irradiarem o material com um feixe de elétrons de 3 MeV de energia, nas doses de 10, 25, 50 e 80 kGy.

Para confirmar as inferências feitas em relação à avaliação da tensão na força máxima, foi realizada a ANOVA dos dados, cujos resultados são apresentados na Tabela 12. Os números de tratamento, de repetições e de unidades foram iguais a 12, 4 e 48, respectivamente. O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 66,06 % e o valor do coeficiente de variação (CV) foi de 8,13 %.

Tabela 12 – Tabela de ANOVA para as tensões na força máxima.

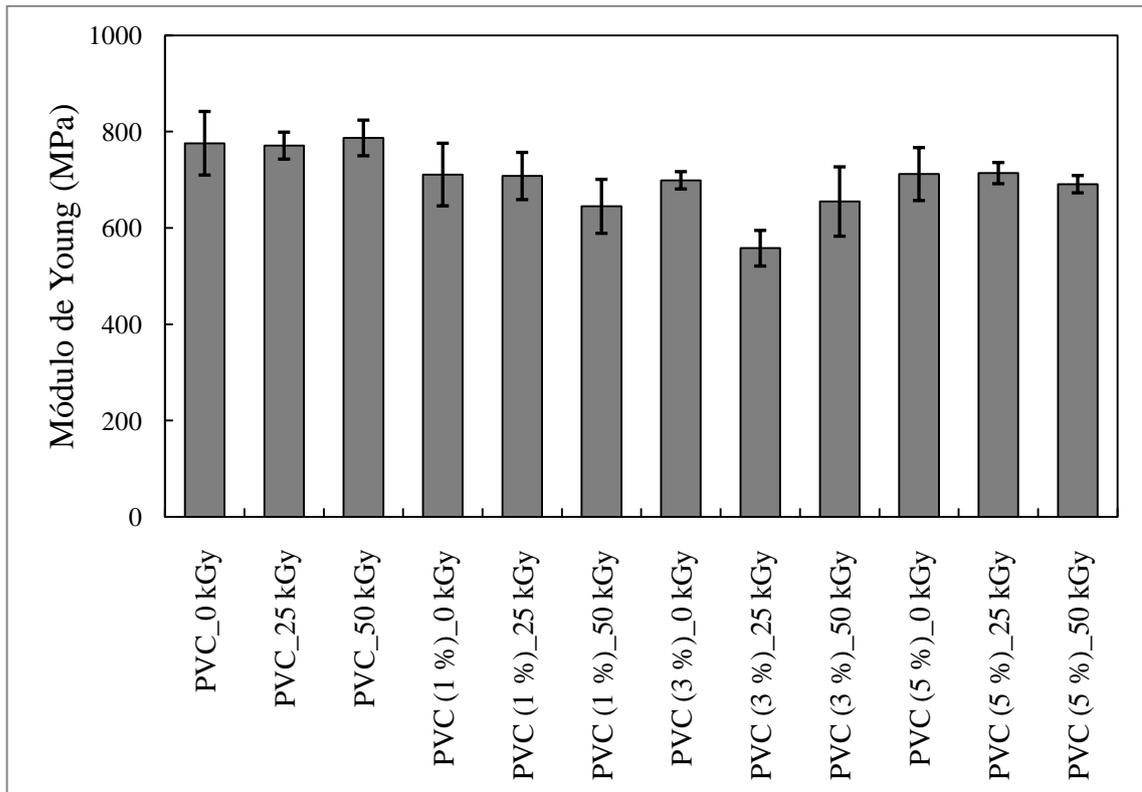
Causa de variação	GL	SQ	QM	$F_{\text{calculado}}$
Tratamentos	11	489,94	44,54	6,37
Resíduos	36	251,69	6,9915	
Total	47	741,64		

Obs.: GL = graus de liberdade, SQ = soma dos quadrados, QM = quadrado médio.

O valor do $F_{\text{calculado}}$ (6,37) foi maior do que o valor do $F_{\text{crítico}}$ para o nível de significância de 5 % (2,07). Dessa maneira, foi empregado o teste de Tukey para avaliar quais pares de médias diferiram estatisticamente entre si. O valor da diferença mínima significativa (Δ) foi de 6,53 MPa e os resultados das comparações entre as médias, duas a duas, são apresentados no Apêndice D.

Os resultados do teste de Tukey apontaram que a diminuição da resistência à tração dos filmes de PVC após a irradiação não foi estatisticamente significativa. Por outro lado, foi confirmado que as resistências à tração dos filmes de PVC contendo Nb_2O_5 , expostos ou não à radiação gama, não diferiram entre si.

Na Figura 26 constam as médias e os respectivos desvios padrão dos módulos de Young para todos os sistemas estudados. Os dados individuais são apresentados nas tabelas do Apêndice C.

Figura 26 – Módulo de Young para todos os sistemas estudados.

De acordo com a Figura 26, não houve alteração significativa no módulo de Young dos filmes de PVC após a irradiação gama. Também foi observado que a presença do Nb_2O_5 na matriz polimérica contribuiu para a redução do módulo de Young dos filmes, o que condiz com os resultados da avaliação da tensão na força máxima. Segundo Navarro (1997), em geral, o módulo elástico de polímeros reforçados com cargas particuladas é menor do que o da matriz, em razão da concentração de tensões nas vizinhanças das partículas e da transmissão ineficiente do esforço mecânico da matriz para a partícula.

No caso dos filmes contendo Nb_2O_5 , irradiados ou não, o módulo de Young não sofreu grandes variações mesmo com o aumento do percentual de óxido nos materiais, com exceção do filme de PVC/3 % Nb_2O_5 /25 kGy, cujo módulo foi o menor dentre todos os sistemas estudados.

Para confirmar as inferências feitas em relação à avaliação do módulo de Young, foi realizada a ANOVA dos dados, cujos resultados são apresentados na Tabela 13. Os números de tratamento, de repetições e de unidades foram, respectivamente, iguais a 12, 4 e 48. Os valores de R^2 e de CV foram, respectivamente, iguais a 68,65 e 6,74 %.

Tabela 13 – Tabela de ANOVA para os módulos de Young.

Causa de variação	GL	SQ	QM	F _{calculado}
Tratamentos	11	176694,64	16063,15	7,17
Resíduos	36	80689,61	2241,38	
Total	47	257384,25		

Obs.: GL = graus de liberdade, SQ = soma dos quadrados, QM = quadrado médio.

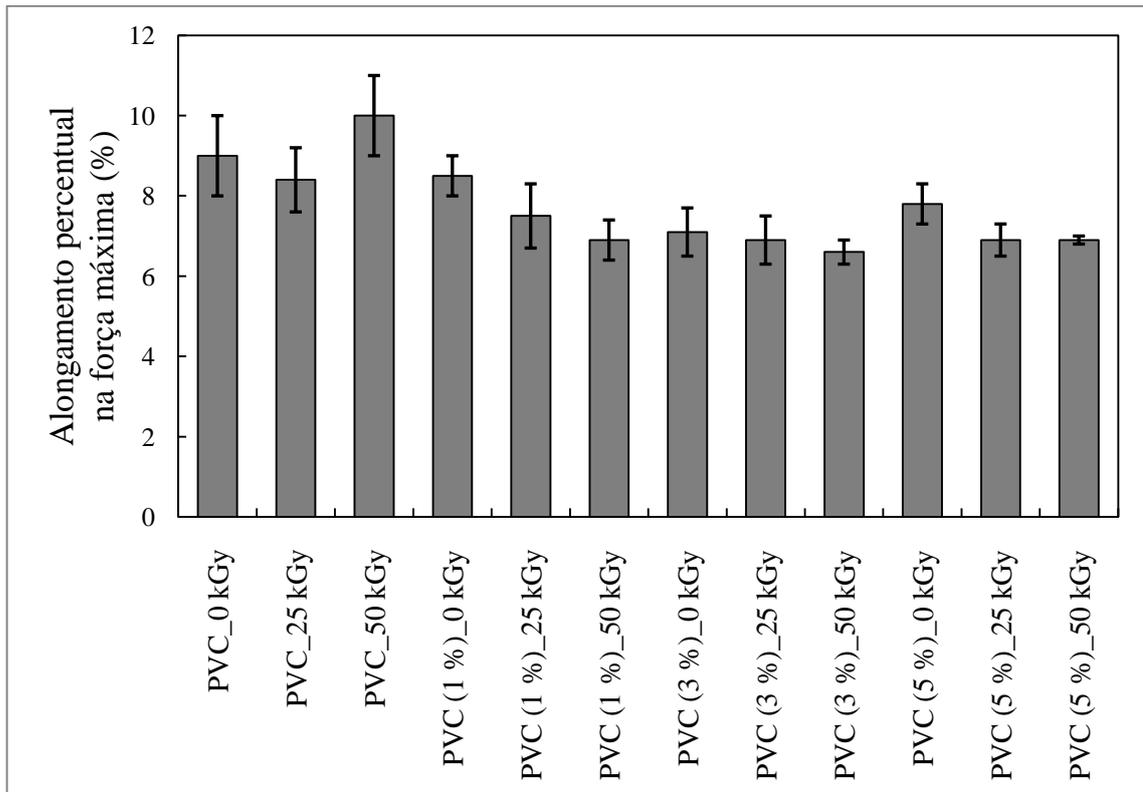
O valor do $F_{\text{calculado}}$ (7,17) foi maior do que o valor do $F_{\text{crítico}}$ para o nível de significância de 5 % (2,07). Por isso, foi realizado o teste de Tukey. O valor de Δ foi de 116,84 MPa e os resultados das comparações entre as médias, duas a duas, são apresentados no Apêndice D.

Os resultados do teste de Tukey apontaram que os módulos de Young dos filmes de PVC e de PVC/5 % Nb_2O_5 , expostos ou não à radiação gama, não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si, confirmando a proteção radiolítica conferida por esse percentual do óxido.

Também foi confirmado que os módulos de Young dos filmes contendo Nb_2O_5 não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si, exceto para o filme de PVC/3 % Nb_2O_5 /25 kGy, cujo módulo só não diferiu dos módulos dos filmes de PVC/1 % Nb_2O_5 /50 kGy e de PVC/1 % Nb_2O_5 /50 kGy.

Na Figura 27 constam as médias e os respectivos desvios padrão dos alongamentos percentuais na força máxima para todos os sistemas estudados. Os dados individuais são apresentados nas tabelas do Apêndice C.

Segundo a Figura 27, o alongamento percentual na força máxima do filme de PVC/50 kGy foi maior do que o dos filmes de PVC/0 kGy e PVC/25 kGy. Entretanto, com base nos resultados anteriores, esperava-se que esses alongamentos não variassem entre si. Também foi observado que os alongamentos percentuais na força máxima dos filmes contendo Nb_2O_5 , expostos ou não à radiação gama, não diferiram entre si e foram menores do que os respectivos alongamentos dos filmes de PVC, a exceção do filme de PVC/1 % Nb_2O_5 /0 kGy.

Figura 27 – Alongamento percentual na força máxima para todos os sistemas estudados.

Para averiguar as inferências feitas em relação à avaliação do alongamento percentual na força máxima, foi realizada a ANOVA dos dados, cujos resultados são apresentados na Tabela 14. Os números de tratamento, de repetições e de unidades foram os mesmos dos dois casos anteriores. O valor de R^2 foi de 68,67 % e o valor de CV foi de 9,33 %.

Tabela 14 – Tabela de ANOVA para os alongamentos percentuais na força máxima.

Causa de variação	GL	SQ	QM	$F_{\text{calculado}}$
Tratamentos	11	40,22	3,66	7,18
Resíduos	36	18,35	0,51	
Total	47	58,56		

Obs.: GL = graus de liberdade, SQ = soma dos quadrados, QM = quadrado médio.

O valor do $F_{\text{calculado}}$ (7,18) foi maior do que o valor do $F_{\text{crítico}}$ para o nível de significância de 5 % (2,07). Por isso, foi realizado o teste de Tukey. O valor de Δ foi de 1,76 % e os resultados das comparações entre as médias, duas a duas, são apresentados no Apêndice D.

Os resultados do teste de Tukey indicaram que não existe diferença estatisticamente significativa entre os alongamentos percentuais dos filmes de PVC, irradiados ou não, concordando com o que foi observado para a tensão na força máxima e o módulo de Young. Também foi confirmado que os alongamentos percentuais dos filmes contendo Nb_2O_5 , expostos ou não à radiação gama, não diferiram, estatisticamente, entre si. Nunes (2006) explica que a presença de cargas minerais em uma matriz polimérica contribui para o aumento da estabilidade dimensional do corpo de prova.

Neste trabalho, os CV determinados indicaram que os dados coletados foram precisos e não apresentaram uma grande dispersão, tendo em vista que, de acordo com Vieira (2006), experimentos feitos em laboratório não devem ter CV muito maior do que 10 %.

6.2.5 Análise termogravimétrica

Na Figura 28 são apresentadas as curvas de TGA e de DTG para a amostra de PVC em pó. As temperaturas indicadas nessa figura estão discriminadas na Tabela 14.

Figura 28 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC em pó.

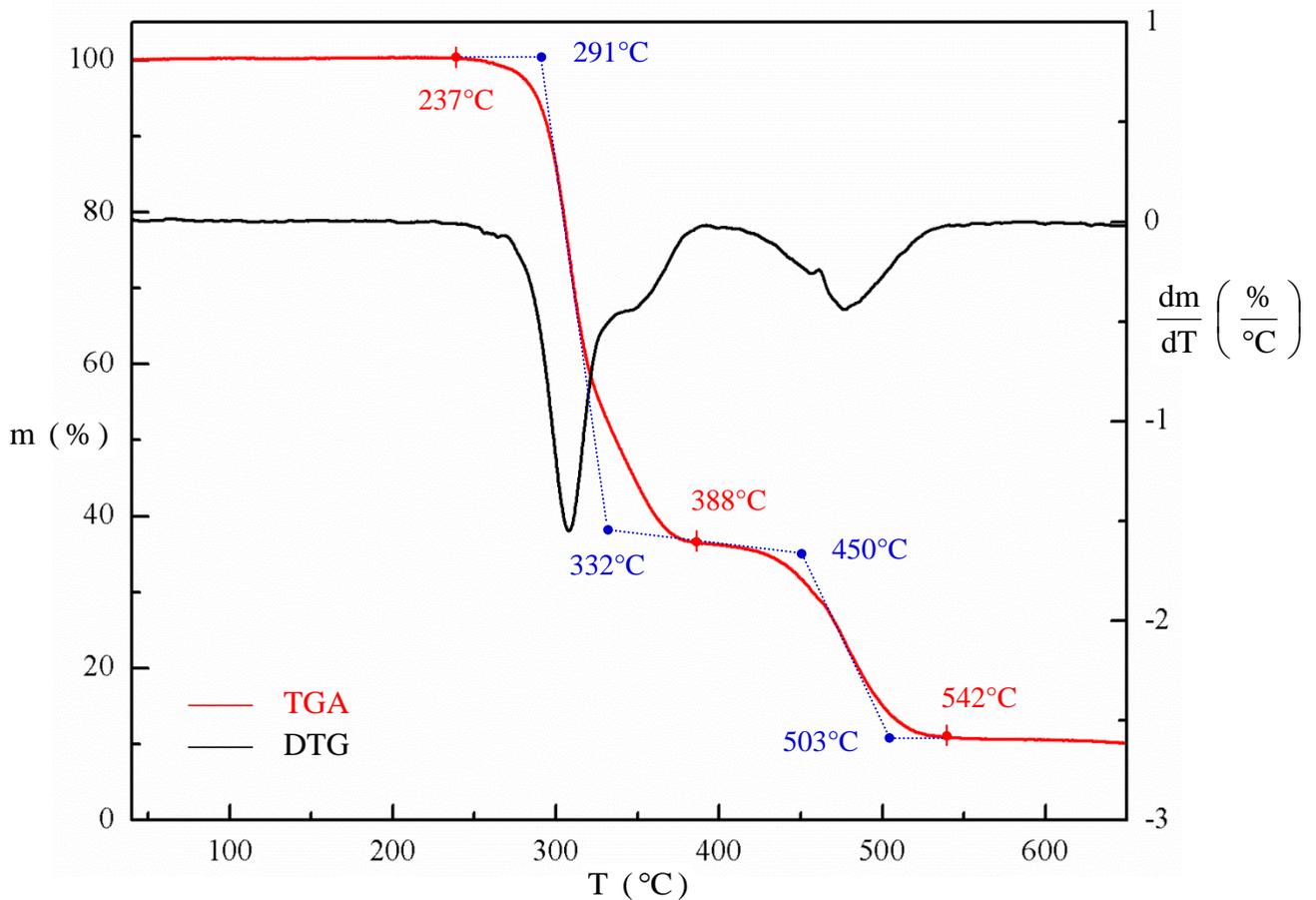


Tabela 15 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 28.

T (°C)	Discriminação
237	Temperatura do início do 1º processo de degradação
291	T _{onset} do 1º processo de degradação
332	T _{endset} do 1º processo de degradação
388	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
450	T _{onset} do 2º processo de degradação
503	T _{endset} do 2º processo de degradação
542	Temperatura do término do 2º processo de degradação

De acordo com a Figura 28, a perda de massa no primeiro processo (desidrocloração) foi de 63,43 %, em uma faixa de temperatura de 237 a 388°C. Já a perda de massa no segundo processo (quebra das sequências de políenos) foi de 29,22 %, com uma faixa de temperatura de 388 a 542°C.

Farfán Del Carpio (2009) obteve, para o primeiro processo de degradação de uma amostra de PVC comercial fornecida pela Braskem, uma perda de massa de 63,5 %, na faixa de 265 a 390°C. Já a perda referente ao segundo processo de degradação foi de 26 %, na faixa de 420 a 500°C. Esses resultados estão próximos dos encontrados neste trabalho.

Para as demais amostras, as curvas de TGA e de DTG e as tabelas discriminando as temperaturas indicadas estão no Apêndice E.

Na Tabela 16 constam, para todos os filmes, as perdas de massa, em percentual, relativas à eliminação do solvente residual e ao primeiro e o segundo processo de degradação.

Para todos os filmes, a eliminação do solvente residual ocorreu, em média, até a temperatura de $(240 \pm 6)^\circ\text{C}$. Por sua vez, a perda de massa relativa à eliminação do solvente residual foi, em média, de $(4,8 \pm 0,4) \%$.

Pita e Monteiro (1996) prepararam filmes de PVC contendo ou não plastificantes pela técnica de *solution casting*, utilizando THF como solvente, e submeteram as amostras a ensaios de TGA. Segundo os autores, as perdas de massa entre 5 e 9 %, em temperaturas de até 150°C, caracterizaram a presença de solvente residual nos filmes.

Tabela 16 – Perdas de massa, em percentual, para as amostras dos filmes.

Sistema	Perda de massa relativa à eliminação do solvente residual (%)	Perda de massa relativa ao primeiro processo de degradação (%)	Perda de massa relativa ao segundo processo de degradação (%)
PVC/0 kGy	5,09	57,66	26,00
PVC/25 kGy	5,24	59,86	25,91
PVC/50 kGy	5,65	57,61	25,21
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	4,92	58,18	22,46
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	4,86	57,64	23,68
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	4,69	58,34	24,46
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	4,36	56,15	23,69
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	4,42	57,21	23,65
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	4,55	57,16	24,41
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	5,01	56,13	22,51
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	4,88	57,08	23,60
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	4,48	54,72	22,49

Elashmawi *et al.* (2010) prepararam filmes de PVC reforçados com nanopartículas de ZnO pela técnica de *solution casting*, também empregando THF como solvente. Com base nos resultados dos ensaios de TGA, em atmosfera inerte, os autores relataram uma perda de massa inicial, na faixa de 105 a 240°C, devida à eliminação da umidade e do solvente residual.

Neste trabalho, observou-se que as perdas de massa relativas ao primeiro e ao segundo processos de degradação do PVC em pó foram maiores do que as mesmas perdas referentes às amostras dos filmes. Esse fato está relacionado à presença de solvente residual nos filmes.

Para as amostras dos filmes, a perda de massa relativa ao primeiro processo de degradação foi, em média, de $(57 \pm 1) \%$ e ocorreu na faixa de (240 ± 6) a $(387 \pm 8)^\circ\text{C}$. Essa faixa de temperatura está de acordo com a observada por Hasan e Lee (2014), que foi de 250 a 360°C, para amostras de filmes de PVC e de nanocompósitos poliméricos de

PVC reforçados com nanotubos de carbono ou MWCNTs, preparados por *solution casting*, empregando THF como solvente.

Para as amostras dos filmes, a perda de massa devida ao segundo processo de degradação foi, em média, de $(24 \pm 1) \%$ e ocorreu na faixa de (387 ± 8) a $(530 \pm 5)^\circ\text{C}$. Essa faixa de temperatura está de acordo com as observadas por Elashmawi *et al.* (2010) e Zarrinkhameh, Zendehtnam e Hosseini (2015), que se situaram entre 350 e 550°C , para nanocompósitos poliméricos de PVC reforçados com nanopartículas de ZnO também preparados por *solution casting*, empregando THF como solvente.

Para o PVC em pó, o CR (%) obtido na temperatura de 650°C foi de $7,05 \%$, o que corresponde a um LOI igual a $20,3$. Esse CR (%) foi menor do que os obtidos por Carty, Grant e Metcalfe (1996) ($10,9 \%$, na temperatura de 600°C) e Farfán Del Carpio (2009) ($10,5 \%$, na temperatura de 700°C) e muito próximo ao obtido por Zarrinkhameh, Zendehtnam e Hosseini (2015) (7% , na temperatura de 700°C).

Na Tabela 17 constam, para as amostras dos filmes, os CR (%) obtidos na temperatura de 650°C e os respectivos valores de LOI.

Tabela 17 – CR (%), obtido na temperatura de 650°C , e LOI, para as amostras dos filmes.

Sistema	CR (%)	LOI
PVC/0 kGy	11,22	22,0
PVC/25 kGy	8,97	21,1
PVC/50 kGy	11,54	22,1
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	14,10	23,1
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	13,78	23,0
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	12,50	22,5
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	15,83	23,8
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	14,74	23,4
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	13,88	23,1
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	16,35	24,0
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	14,42	23,3
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	18,27	24,8

Primeiramente, foi observado que o CR (%) dos filmes foi maior do que o obtido para a amostra de PVC em pó. Também foi constatado que, na medida em que o percentual de Nb₂O₅ presente no sistema aumentou, houve um ligeiro aumento do valor do LOI, embora o óxido não tenha exercido a função de retardante de chama, já que todos os valores de LOI foram menores que 27.

Na Tabela 18 constam os valores de T_{máx,1} para as amostras dos filmes. No caso da amostra de PVC em pó, T_{máx,1} foi igual a 308°C.

Tabela 18 – T_{máx,1} para as amostras dos filmes.

Sistema	Dose (kGy)		
	0	25	50
PVC	292°C	294°C	293°C
PVC/1 % Nb ₂ O ₅	299°C	295°C	295°C
PVC/3 % Nb ₂ O ₅	301°C	299°C	296°C
PVC/5 % Nb ₂ O ₅	308°C	295°C	295°C

Apenas o valor de T_{máx,1} para a amostra do filme de PVC/5 % Nb₂O₅/0 kGy foi igual ao do PVC em pó. Para os demais filmes, essa temperatura variou de 292 a 301°C.

Não houve diferença significativa nos valores de T_{máx,1} dos materiais irradiados. Por outro lado, observou-se que, no caso dos materiais não irradiados, o valor de T_{máx,1} aumentou na medida em que o percentual de Nb₂O₅ também aumentou.

Na Tabela 19 são apresentados os valores de T_{máx,2} para as amostras dos filmes. No caso da amostra de PVC em pó, T_{máx,2} foi igual a 477°C.

Tabela 19 – T_{máx,2} para as amostras dos filmes.

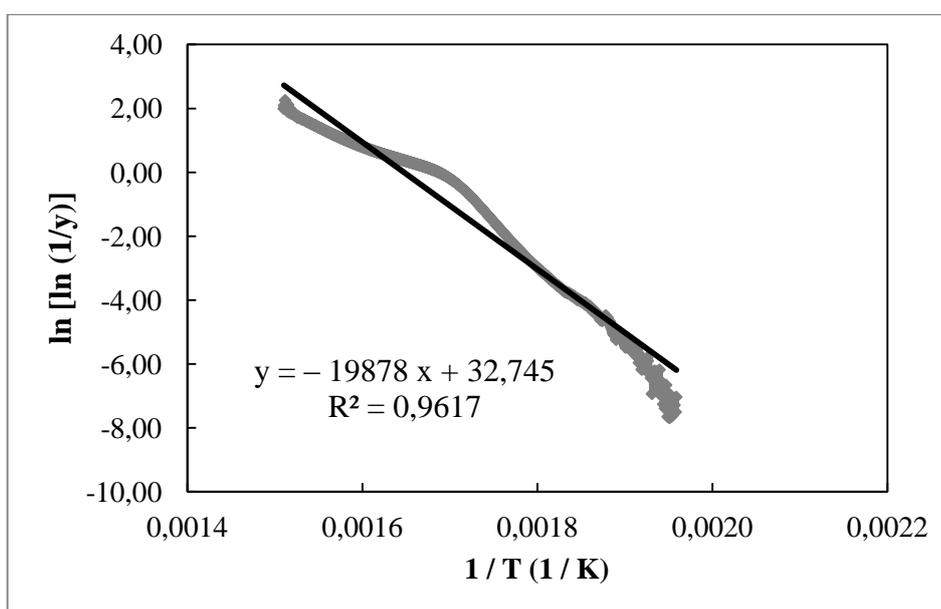
Sistema	Dose (kGy)		
	0	25	50
PVC	480°C	477°C	466°C
PVC/1 % Nb ₂ O ₅	481°C	472°C	470°C
PVC/3 % Nb ₂ O ₅	477°C	469°C	475°C
PVC/5 % Nb ₂ O ₅	479°C	480°C	469°C

Avaliando cada um dos quatro materiais preparados, em separado, os valores de T_{máx,2} foram maiores para os filmes não irradiados.

Os resultados mostraram que a radiação gama reduziu a estabilidade térmica dos materiais preparados. Por sua vez, a adição do Nb_2O_5 não alterou de forma significativa a estabilidade térmica da matriz polimérica.

A Figura 29 representa a curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra de PVC em pó. A energia de ativação calculada foi de 165 kJ/mol.

Figura 29 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra de PVC em pó.

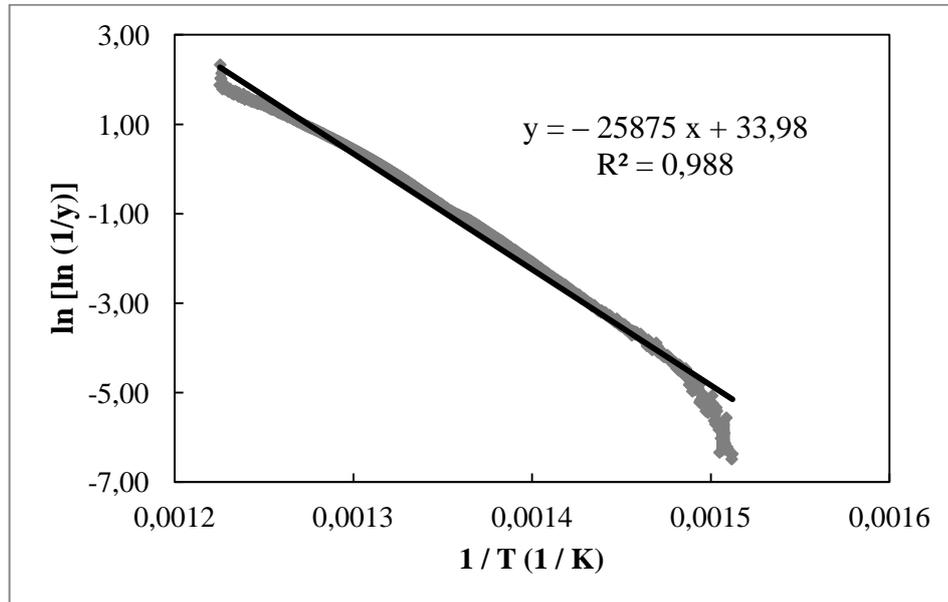


De acordo com Rodolfo Jr. e Mei (2007), a energia de ativação do processo de desidrocloração térmica do PVC se situa na faixa de 160 a 180 kJ/mol, dependendo da atmosfera na qual ele ocorre.

A Figura 30 representa a curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra de PVC em pó. A energia de ativação calculada foi de 215 kJ/mol.

Farfán Del Carpio (2009) avaliou a energia de ativação do segundo processo de degradação do PVC utilizando o método de Kissinger. O valor encontrado pelo autor foi de 250,6 kJ/mol, superior ao encontrado neste trabalho.

Figura 30 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra de PVC em pó.



As curvas obtidas através da aplicação do método de Broido aos dados dos dois processos de degradação das amostras dos filmes constam no Apêndice F. Para o primeiro processo de degradação, os valores de R^2 das regressões lineares variaram de 90,05 a 98,10 %. Trata-se de um resultado muito bom tendo em vista que o modelo empregado para a determinação da energia de ativação representa um processo descrito por duas reações paralelas e independentes como sendo uma transformação de uma única etapa. Já para o segundo processo de degradação, os valores de R^2 variaram de 98,37 a 99,47 %.

Freitas (2014) utilizou o método de Broido para determinar as energias de ativação dos processos de desidrocloração e de quebra das sequências de polienos em filmes de PVC e do nanocompósito de PVC reforçado com nanopartículas de CuS. A autora encontrou, para o primeiro processo de degradação, valores de R^2 que variaram de 90 a 92 %. Para o segundo processo, os valores de R^2 variaram de 96,1 a 97,9 %.

Na Tabela 20 são apresentadas as energias de ativação relativas aos dois processos de degradação, para as amostras dos filmes.

Observou-se que, a exposição dos filmes à radiação gama contribuiu para reduzir a energia de ativação do processo de desidrocloração. Este resultado corrobora os resultados obtidos através da viscosimetria de soluções diluídas porque, segundo Velásquez (1988), na medida em que há uma diminuição da massa molar média do PVC, ocorre também uma diminuição de sua estabilidade térmica.

Tabela 20 – Energias de ativação relativas ao primeiro e ao segundo processo de degradação, obtidas pelo método de Broido, para as amostras dos filmes.

Sistema	Energia de ativação relativa ao primeiro processo de degradação (kJ/mol)	Energia de ativação relativa ao segundo processo de degradação (kJ/mol)
PVC/0 kGy	158	192
PVC/25 kGy	145	223
PVC/50 kGy	134	233
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	165	211
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	152	218
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	131	245
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	167	226
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	142	221
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	132	227
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	174	217
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	137	239
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	120	248

Analisando apenas as amostras dos filmes que não foram irradiadas, observou-se que a energia de ativação do primeiro processo de degradação aumentou de 158 kJ/mol (filme de PVC/0 kGy) para 174 kJ/mol (filme de PVC/5 % Nb₂O₅/0 kGy). Isso mostra que, nesse caso, o óxido não catalisou a desidrocloração.

No caso da quebra das sequências de políenos, observou-se que a exposição dos filmes à radiação gama contribuiu para aumentar a energia de ativação desse processo, exceto para os filmes de PVC/3 % Nb₂O₅.

Em se tratando do segundo processo de degradação, observou-se que o Nb₂O₅ não catalisou a quebra das sequências de políenos, tendo em vista que a energia de ativação correspondente para a amostra do filme de PVC não irradiado foi a mais baixa de todas.

Campos *et al.* (2009) determinaram a energia de ativação da desidrocloração de amostras de PVC extrudado contendo estabilizantes térmicos à base de cálcio e zinco, que foi

de 152 kJ/mol. Esse valor é ligeiramente menor do que os encontrados para as amostras não irradiadas dos filmes contendo Nb₂O₅.

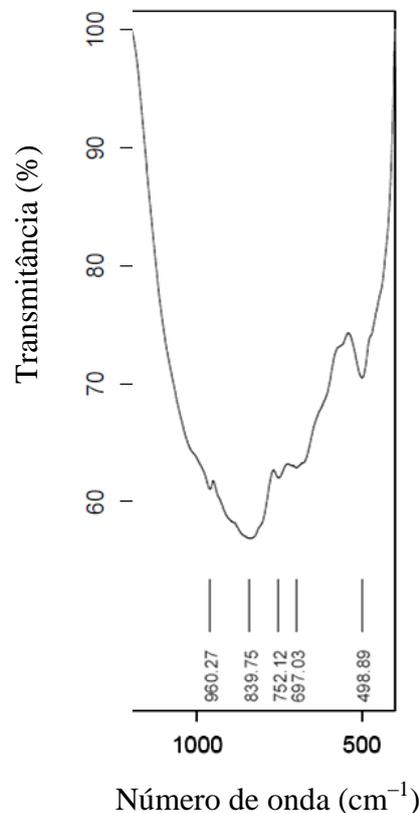
As energias de ativação, determinadas por Zulfiqar e Ahmad (1999), para o primeiro e o segundo processo da degradação térmica de filmes de PVC não expostos à radiação gama e obtidos pela técnica de *solution casting*, utilizando THF como solvente, foram iguais a 112,9 e 167,2 kJ/mol, respectivamente. Esses valores foram inferiores aos encontrados nesse trabalho.

6.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO

6.3.1 Espectros dos materiais em pó

O espectro de FT-MIR da amostra de Nb₂O₅ é apresentado na Figura 31, na qual foi destacada apenas a faixa espectral de 1200 a 400 cm⁻¹, que apresentou picos em torno de: 960, 840, 750, 700 e 500 cm⁻¹.

Figura 31 – Espectro FT-MIR da amostra de Nb₂O₅.



Segundo Graça *et al.* (2013), Ikeya e Senna (1987) e Madelung (1984), o espectro de infravermelho médio da fase α do Nb_2O_5 , em geral, apresenta picos nos seguintes números de onda: 995, 883, 850, 750, 670 e 490 cm^{-1} . Graça *et al.* (2013) reforçam que as posições desses picos variam em função do histórico térmico da amostra.

De acordo com Griesmar *et al.* (1991), esses picos na faixa de 1000 a 500 cm^{-1} são provenientes de diferentes modos vibracionais envolvendo as ligações entre os átomos de nióbio e oxigênio.

O pico em torno de 850 cm^{-1} é referente ao acoplamento dos estiramentos do grupo $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$. Esse grupo apresenta ligações colineares na matriz de unidades de NbO_6 (IKEYA; SENNA, 1987; MADELUNG, 1984; RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIĆ, 2004).

Os picos entre 740 e 580 cm^{-1} também são devidos ao grupo $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$. Já os picos entre 500 e 380 cm^{-1} são devidos à estrutura ONb_3 (IKEYA; SENNA, 1987).

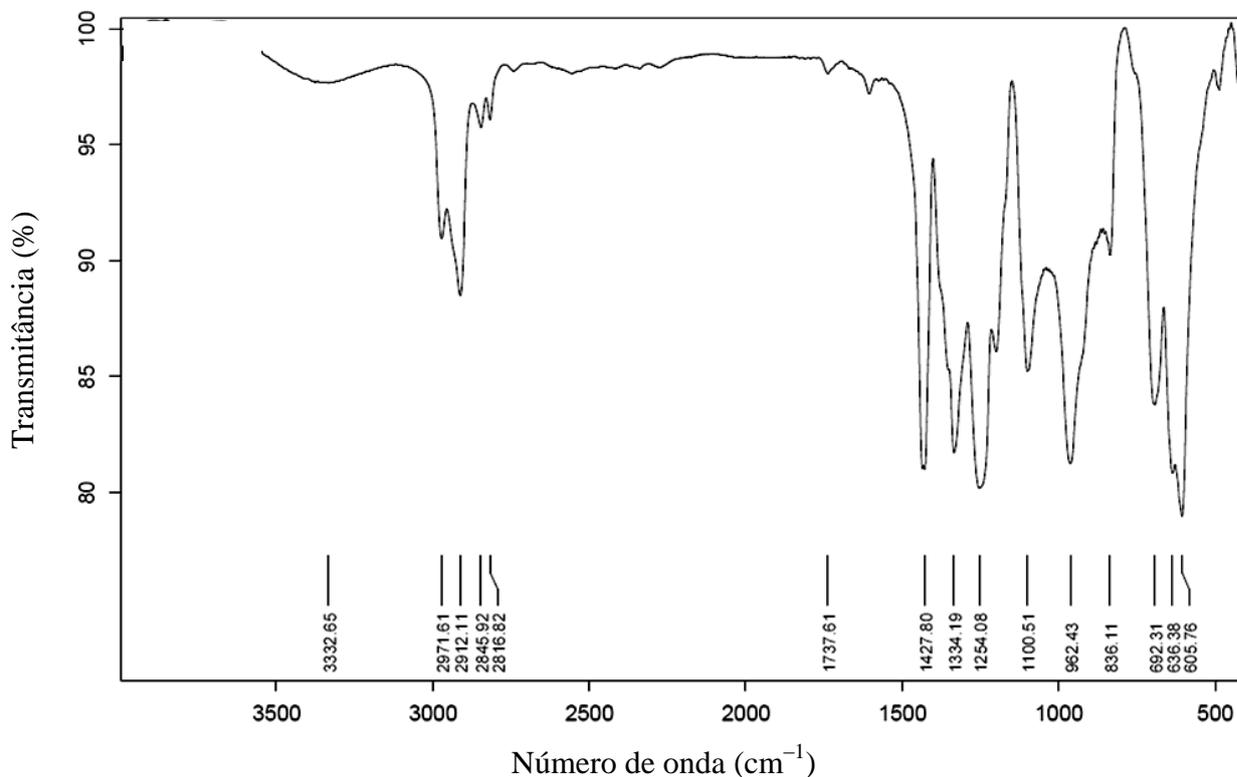
Os picos em 995 e 950 cm^{-1} são referentes ao estiramento de ligações terminais $\text{Nb}-\text{O}$ nas bordas do octaedro NbO_6 ou à existência de planos de cisalhamento (IKEYA; SENNA, 1987; MADELUNG, 1984).

Para a amostra de Nb_2O_5 , o resultado da espectroscopia FT-MIR corrobora o resultado do DRX, no que diz respeito ao fato da amostra apresentar uma estrutura monoclinica.

O espectro de FT-MIR da amostra de PVC em pó é apresentado na Figura 32, na qual foi observada uma pequena banda em $1737,61\text{ cm}^{-1}$ relativa ao estiramento do grupo carbonila, $\nu(\text{C}=\text{O})$. De acordo com Beltrán e Marcilla (1997), essa banda é comum nos espectros de resinas comerciais de PVC e pode ser oriunda de estruturas oxigenadas introduzidas na cadeia polimérica, durante o processo de polimerização ou na etapa de remoção de resíduos do monômero, ou de resíduos de iniciadores.

Ainda com relação à Figura 32, também foi observada uma banda larga em $3332,65\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento do grupo hidroxila, $\nu(\text{O}-\text{H})$. Essa banda pode ser oriunda de impurezas da resina que contenham esse grupo funcional ou de umidade presente na amostra (BELTRÁN; MARCILLA, 1997).

As atribuições das demais bandas desse espectro estão na Tabela 21 e foram feitas de acordo com o exposto por Beltrán e Marcilla (1997), Bower e Maddams (1989), Farfán Del Carpio (2009), Gonzalez, Mugica e Fernandez-Berridi (2006) e Krimm (1960).

Figura 32 – Espectro FT-MIR da amostra de PVC em pó.**Tabela 21** – Atribuições das bandas do espectro FT-MIR do PVC em pó.

Modo vibracional	Representação	Número de onda (cm ⁻¹)
Estiramento do grupo metina (fora de fase)	v (CH)	2971,61
Estiramento assimétrico do grupo metileno	v _a (CH ₂)	2912,11
Estiramento simétrico do grupo metileno	v _s (CH ₂)	2845,92
Estiramento do grupo metina (em fase)	v (CH)	2816,82
Dobramento simétrico no plano (<i>scissoring</i>) do grupo metileno	δ _s (CH ₂)	1427,80
Dobramento do grupo metina	δ (CH)	1334,19 e 1254,08
Estiramento da ligação C – C	v (C – C)	1100,51
Dobramento assimétrico no plano (<i>rocking</i>) do grupo metileno	ρ (CH ₂)	962,43 e 836,11
Estiramento da ligação C – Cl (conformacional)	v (C – Cl)	692,31
Estiramento da ligação C – Cl (tático)	v (C – Cl)	636,38
Estiramento da ligação C – Cl (atático)	v (C – Cl)	605,76

De acordo com Gonzalez, Mugica e Fernandez-Berridi (2006), existem três bandas relativas ao ν (C – Cl), na faixa de 800 a 500 cm^{-1} :

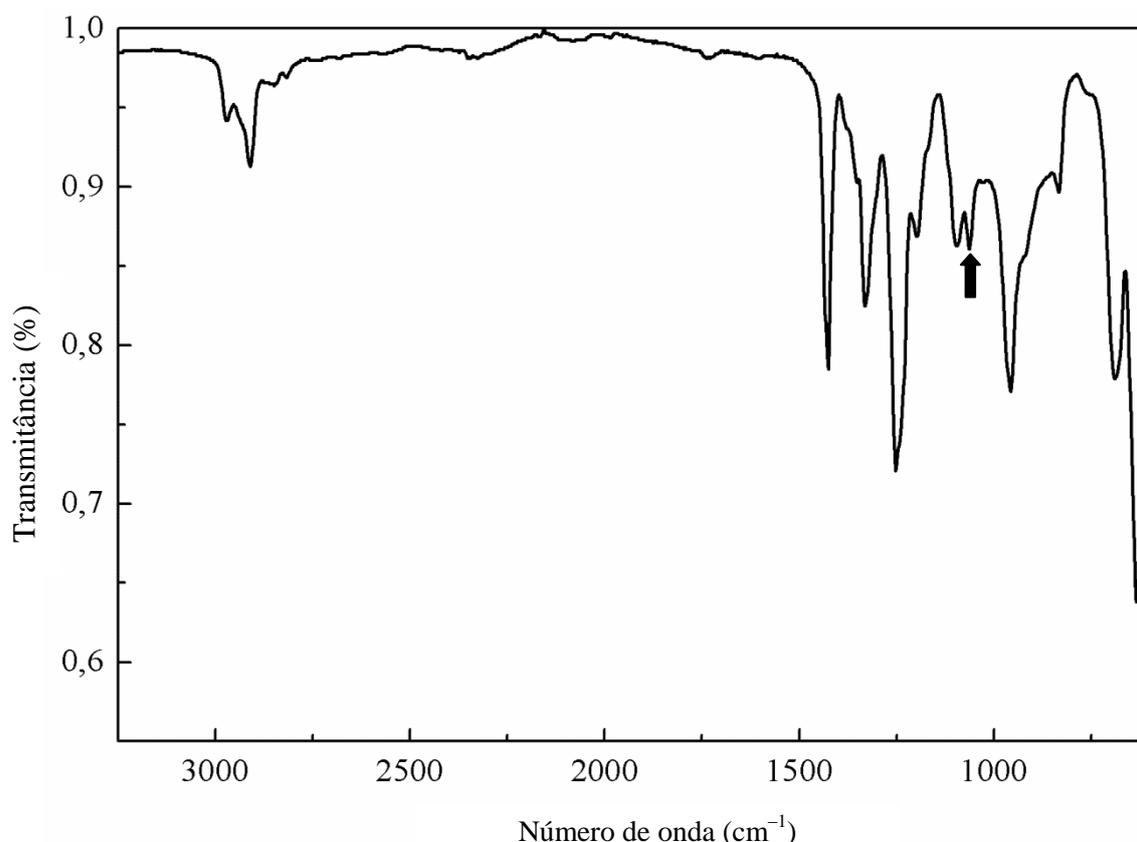
- Uma banda em torno de 690 cm^{-1} , conhecida como estiramento conformacional, sensível às variações conformacionais da cadeia polimérica.
- Uma banda em torno de 635 cm^{-1} , conhecida como estiramento tático, referente às longas sequências sindiotáticas na cadeia polimérica.
- Uma banda em torno de 615 cm^{-1} , conhecida como estiramento atático, referente às pequenas sequências sindiotáticas na cadeia polimérica.

Segundo Beltrán, García e Marcilla (1997), as bandas associadas à região cristalina do PVC são aquelas em 1427 e 637 cm^{-1} . Já as bandas relativas à região amorfa do polímero são aquelas em 1435 e 616 cm^{-1} . No espectro, não foram observadas bandas em 1435 e 635 cm^{-1} .

6.3.2 Espectros dos filmes

Na Figura 33 é apresentado o espectro FT-MIR médio dos filmes de PVC não irradiados. Embora a faixa espectral de aquisição desse espectro tenha sido de 4000 a 600 cm^{-1} , foi representada apenas a faixa de 3250 a 600 cm^{-1} , em razão de não terem sido observadas informações espectrais na região de 4000 a 3250 cm^{-1} . Esse fato se repetiu nos espectros médios dos demais filmes.

Ao comparar o espectro FT-MIR médio dos filmes de PVC não irradiados com o espectro da amostra de PVC em pó, não foi observado o pico em 3332,65 cm^{-1} . Por outro lado, houve o aparecimento de um pico em 1064 cm^{-1} (indicado na Figura 31 por uma seta), correspondente ao modo vibracional de estiramento da ligação C – O, ν (C – O), do THF. Amar e Parisi (2013) também detectaram o pico em 1064 cm^{-1} relativo ao solvente residual em filmes de PVC preparados pela técnica de *solution casting*.

Figura 33 – Espectro FT-MIR médio dos filmes de PVC/0 kGy.

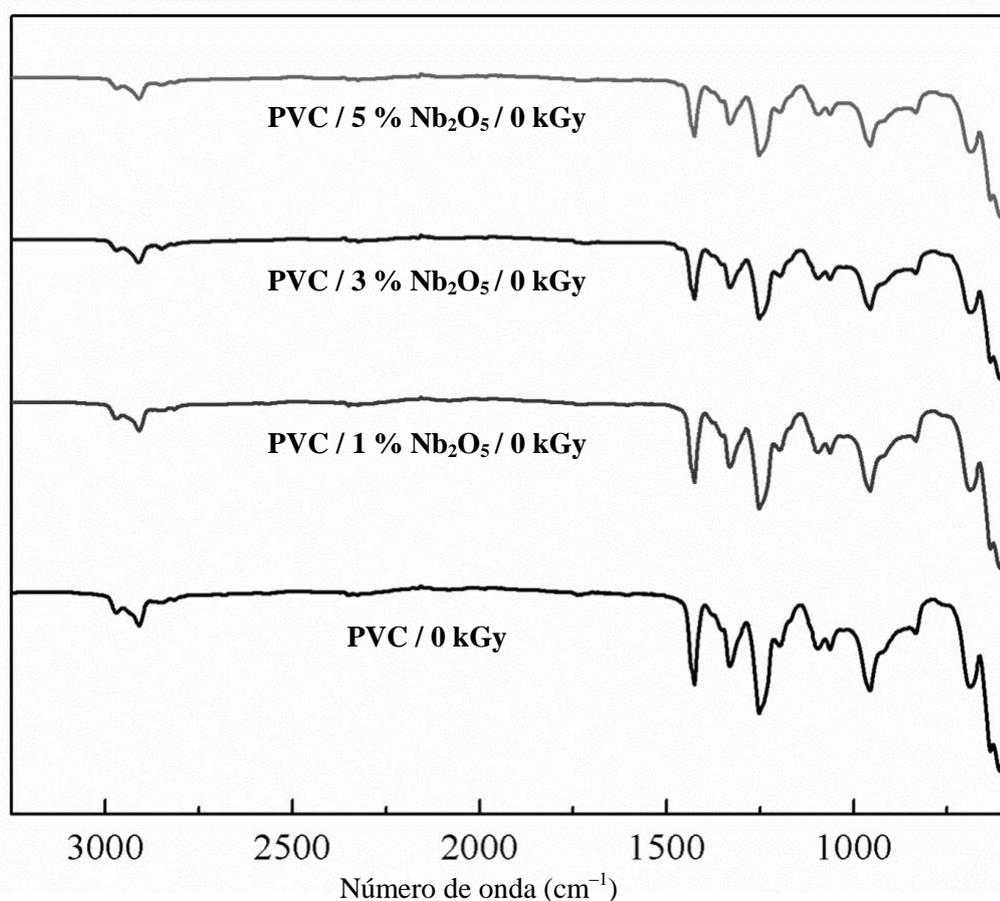
Na Figura 34 são apresentados, simultaneamente, os espectros FT-MIR médios dos filmes, não irradiados, dos quatro materiais preparados.

As informações espectrais características da fase α do Nb_2O_5 , na faixa de 600 a 100 cm^{-1} , não foram observadas nos espectros dos compósitos. Uma possível explicação para esse fato são os baixos percentuais de óxido misturados ao polímero, não detectáveis pela técnica espectroscópica empregada.

Zarrinkhameh, Zendeenam e Hosseini (2015) obtiveram um resultado semelhante ao registrarem espectros FT-MIR de filmes de PVC reforçados com nanopartículas de ZnO. Os autores concluíram que isso foi devido à inserção das nanopartículas na matriz polimérica.

O que se observou em relação aos espectros da Figura 34 foi um deslocamento de linha de base na medida em que o teor de óxido aumentou. Esse fato está relacionado ao espalhamento de radiação durante a aquisição dos espectros, ocasionado pela presença das partículas de Nb_2O_5 no interior da matriz polimérica.

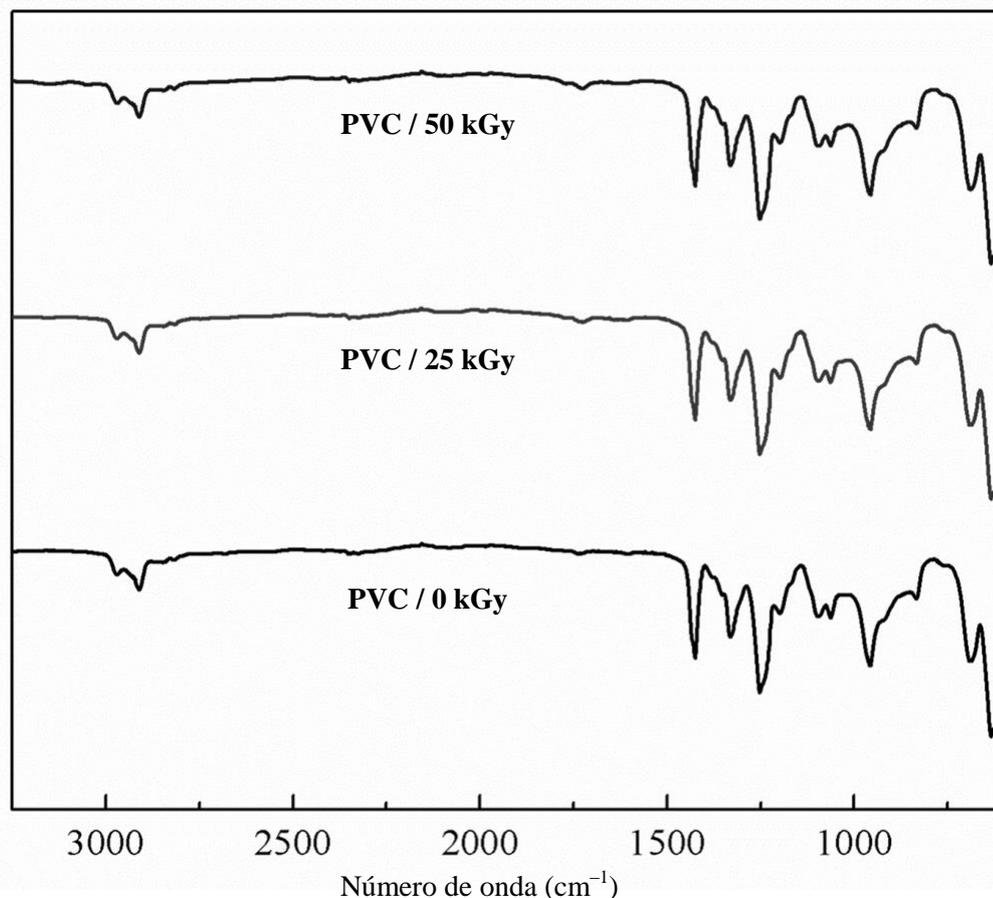
Figura 34 – Espectros FT-MIR médios dos filmes, não irradiados, dos quatro materiais preparados.



Na Figura 35 são apresentados, simultaneamente, os espectros FT-MIR médios dos filmes de PVC, irradiados e não irradiados. Nesse caso, a faixa espectral representada também foi de 600 a 3250 cm⁻¹, em razão de também não terem sido observadas informações espectrais na região de 4000 a 3250 cm⁻¹.

De acordo com Panzarini (2006), os álcoois, que apresentam uma larga banda de absorção na região em torno de 3460 cm⁻¹, correspondente ao ν (O – H), são um dos principais produtos da irradiação gama do PVC na presença de oxigênio. Entretanto, a autora só observou o aparecimento da referida banda quando irradiou filmes de PVC em doses superiores a 35 kGy. Clegg e Collyer (1991) também afirmam que as informações espectrais dos grupos álcool e hidroperóxido, na região em torno de 3500 cm⁻¹, são difíceis de serem observadas.

Figura 35 – Espectros FT-MIR médios dos filmes de PVC, irradiados e não irradiados.

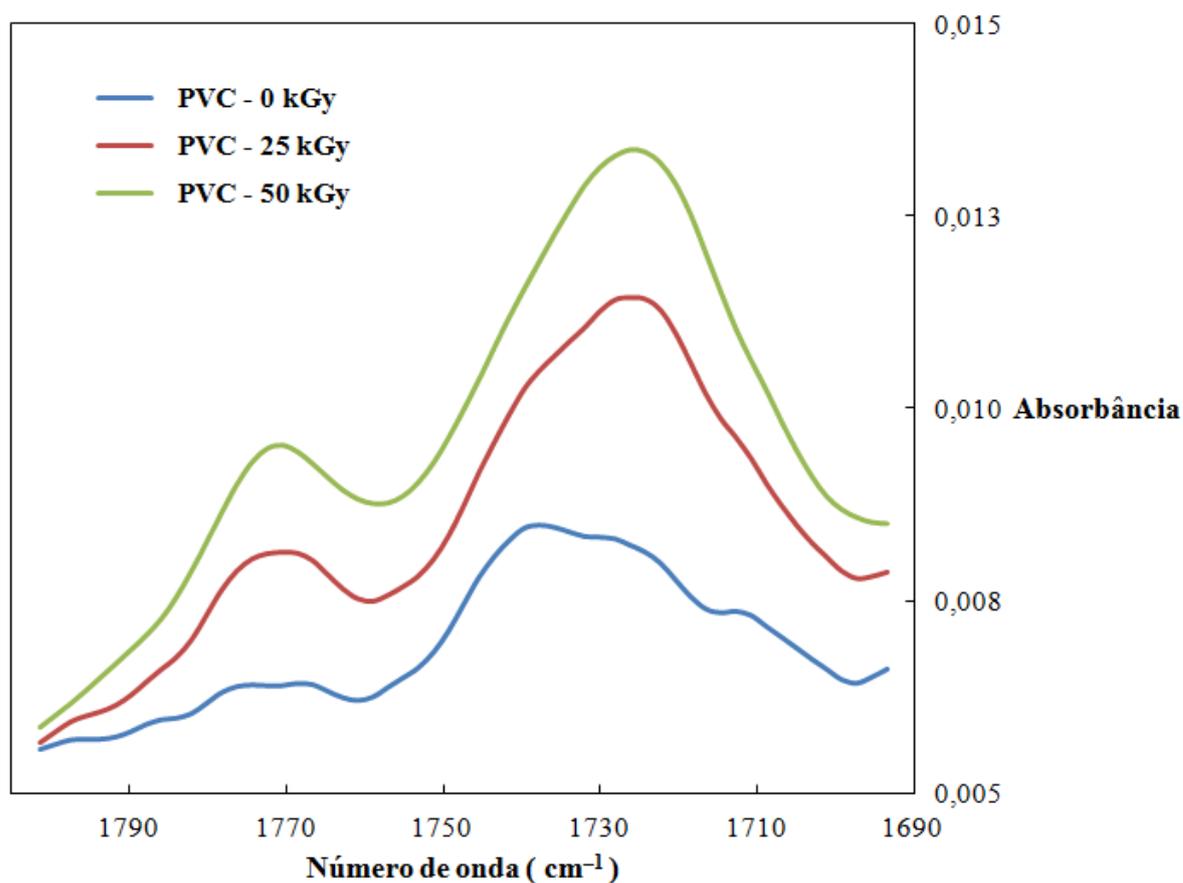


No que diz respeito aos espectros médios dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com as doses de 25 e 50 kGy, foram detectadas diferenças espectrais na faixa de 1801 a 1693 cm⁻¹, região correspondente ao modo vibracional de estiramento do grupo carbonila, conforme mostrado na Figura 36, com picos em 1770 e 1724 cm⁻¹.

Segundo Clegg e Collyer (1991), os grupos carbonílicos são produtos da irradiação gama do PVC na presença de oxigênio, cujo modo vibracional de estiramento das ligações C = O gera um pico bastante característico, em geral, na faixa de 1800 a 1600 cm⁻¹. Todavia, a detecção desse pico através da espectroscopia na região do MIR é bastante difícil, haja vista que nenhum dos produtos de oxidação formados (cetonas, aldeídos, ácidos, ésteres, etc.) é majoritário.

De acordo com Beltrán e Marcilla (1997), a localização das pequenas bandas referentes aos grupos carbonílicos é dificultada devido à oscilação da linha de base do espectro na região onde elas aparecem.

Figura 36 – Faixa de 1801 a 1693 cm^{-1} dos espectros FT-MIR médios dos filmes de PVC, irradiados e não irradiados.



As mesmas diferenças espectrais, nessa mesma faixa de 1801 a 1693 cm^{-1} , foram observadas para os demais sistemas estudados, quando se comparavam os sistemas não irradiados com os irradiados com as doses de 25 e 50 kGy. Os padrões obtidos também foram semelhantes aos registrados para a matriz polimérica.

A Tabela 22 apresenta os valores de absorvância dos picos em 1770 e 1724 cm^{-1} . Vale ressaltar que, para comparar os valores de absorvância, os espectros foram, primeiramente, pré-processados para eliminar os deslocamentos de linha de base existentes. O primeiro pré-processamento empregado foi a Correção de Espalhamento Multiplicativo (MSC²²). O segundo foi um alisamento dos dados espectrais utilizando um filtro de Savitzky-Golay, com janela de 7 pontos e ajustando os pontos a um polinômio de segunda ordem. Os pré-processamentos, feitos com o auxílio do *software* The Unscrambler versão 9.7, foram aplicados em todas as amostras e para toda a faixa espectral.

²² Acrônimo do inglês *Multiplicative Scatter Correction*.

Tabela 22 – Valores de absorvância dos picos em 1770 e 1724 cm^{-1} para as amostras dos filmes.

Sistema	Absorvância em 1770 cm^{-1}	Absorvância em 1724 cm^{-1}
PVC/0 kGy	0,00640	0,00814
PVC/25 kGy	0,00813	0,01142
PVC/50 kGy	0,00952	0,01333
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	0,00657	0,00812
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	0,00765	0,01021
PVC/1 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	0,00876	0,01241
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	0,00738	0,00975
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	0,00824	0,01103
PVC/3 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	0,00892	0,01231
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /0 kGy	0,00907	0,01113
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /25 kGy	0,00982	0,01245
PVC/5 % Nb ₂ O ₅ /50 kGy	0,01054	0,01334

De acordo com a Tabela 22, os maiores valores foram encontrados para o sistema PVC/5 % Nb₂O₅/50 kGy. Também foi constatado que, para os materiais de mesma composição, o valor da absorvância aumentou na medida em que houve um aumento da dose de irradiação, para os dois números de onda.

Esse resultado mostra que a técnica espectroscópica empregada foi capaz de identificar somente as modificações químicas provenientes do processo de irradiação, com radiação gama, dos filmes poliméricos e compósitos, que tiveram grupos carbonílicos como produtos.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados obtidos neste trabalho foi possível fazer algumas considerações, as quais são apresentadas a seguir.

As amostras de PVC em pó e de Nb_2O_5 foram caracterizadas de forma satisfatória pelas técnicas empregadas, revelando aspectos químicos, cristalográficos, morfologia, distribuição de tamanhos e o diâmetro volumétrico médio das partículas. Também foi constatado que a amostra de Nb_2O_5 não apresentou atividade antimicrobiana frente à bactéria *Escherichia coli*.

A técnica de *solution casting* se mostrou adequada para a preparação de filmes transparentes, finos e com uma boa distribuição do óxido na matriz polimérica. Por sua vez, foi detectada a presença de solvente residual nos corpos de prova, o que não era desejável.

Os filmes sofreram degradação quando foram irradiados nas doses de 25 e 50 kGy, na presença de oxigênio, o que foi confirmado pela viscosimetria de soluções diluídas, através da diminuição da massa molar média viscosimétrica dos sistemas, e pelo ensaio colorimétrico, uma vez que o amarelecimento dos filmes é um reflexo da formação de macrorradicais polienil, produzidos pelo processo de desidrocloração.

Todavia, foi observado que o percentual de 5 % (m/m) do óxido conferiu proteção radiolítica ao polímero, diminuindo os eventos de cisão das cadeias principais em relação à matriz de PVC.

Apesar da presença do Nb_2O_5 nos sistemas ter resultado na diminuição dos valores das propriedades mecânicas (tensão na força máxima, módulo de Young e alongamento percentual na força máxima) dos filmes em relação ao filme de PVC, as partículas do óxido contribuíram para que, em geral, não houvesse variação significativa nas mesmas após a irradiação dos materiais.

Os resultados da TGA mostraram que a radiação gama reduziu a estabilidade térmica dos materiais, enquanto que a presença do Nb_2O_5 não promoveu alterações significativas dessa natureza.

A exposição dos filmes à radiação contribuiu para reduzir a energia de ativação do processo de desidrocloração e aumentar a energia de ativação do processo de quebra das sequências de polienos. Por outro lado, foi demonstrado que o óxido não catalisou nenhum desses processos.

Por fim, somente as modificações químicas provocadas pela irradiação dos filmes e que deram origem a grupos carbonílicos foram detectadas pela espectroscopia FT-MIR, empregando a reflectância total atenuada para a aquisição dos espectros.

Diante das considerações apresentadas, alguns estudos podem ser realizados para dar continuidade a este trabalho:

- Avaliar a atividade antimicrobiana de compostos de nióbio solúveis em água para comprovar a ação oligodinâmica do cátion Nb^{5+} , frente a bactérias Gram-positivas e Gram-negativas;
- Empregar outras técnicas de preparação de corpos de prova, como a extrusão;
- Avaliar as características e propriedades dos sistemas contendo maiores percentuais de Nb_2O_5 e em doses de radiação gama mais elevadas;
- Quantificar a opacidade dos filmes;
- Avaliar a interação entre o reforço e a matriz através das técnicas de DRX e MEV;
- Empregar diferentes taxas de aquecimentos na TGA para determinar a energia de ativação e a ordem de reação dos processos de degradação dos compósitos;
- Utilizar outros métodos de aquisição de espectros FT-MIR, como a transmissão direta, colocando as amostras dos filmes entre placas de seleneto de zinco (ZnSe) ou KBr ;
- Utilizar a espectroscopia no infravermelho e o imageamento hiperespectral para estudar modificações químicas ocorridas em filmes de PVC devido à degradação por irradiação;
- Estudar o efeito do Nb_2O_5 nanoparticulado e do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ na matriz do PVC, irradiando os materiais também com radiação UV.

REFERÊNCIAS

- ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). **NBR 11348**: produtos líquidos de petróleo: determinação de água pelo reagente de Karl Fischer. Rio de Janeiro, 2005. 9 p.
- AGULYANSKY, A. **Chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds**. Amsterdam: Elsevier, 2004.
- ALBUQUERQUE, M. C. C. *et al.* Sonochemical synthesis of stibnite nanoparticles and their use as radiolytic stabilizer in polyvinyl chloride matrix. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 5., 2011, Belo Horizonte. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Energia Nuclear, 2011.
- ALFENAS, C. S. *et al.* Antibacterial activity of Nb-aluminum oxide prepared by non-hydrolytic sol-gel route. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 338, n. 1-2, p. 65-70, Mar. 2011.
- ALLEN, D. W.; LEATHARD, D. A.; SMITH, C. The effects of gamma irradiation on the fate of hindered phenol antioxidants in food contact polymers: analytical and ¹⁴C-labelling studies. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part C: Radiation Physics and Chemistry**, v. 38, n. 5, p. 461-465. 1991.
- AMAR, A.; PARISI, A. V. Spectral response of solvent-cast polyvinyl chloride (PVC) thin film used as a long-term UV dosimeter. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 125, p. 115-120, Aug. 2013.
- ANSANAY, Y. *et al.* Niobium oxide catalyst for delignification of switchgrass for fermentable sugar production. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 790-795, Jan. 2014.
- ARAÚJO, E. S.; GUEDES, S. M. L. Radiolytic degradation and stability of polycarbonate. **Polymer Preprints**, v. 34, n. 2, p. 205-206. 1993.
- ARAÚJO, L. C. A. **Avaliação da corrosão induzida microbiologicamente em aço carbono AISI 1020 revestido com tinta pigmentada com óxido de nióbio**. 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- 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: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 6, p. 839-843. 2013.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química**: volume 2. 7. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2004.
- AURI (AGRICULTURAL UTILIZATION RESEARCH INSTITUTE). **Marketplace opportunities for integration of biobased and conventional plastics**. 2014. Disponível em: <www.auri.org/assets/2014/09/AIC185.biobased1.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2015.

AZAM, A. *et al.* Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 6003-6009. 2012.

BALASUBRAMANIAN, M. **Composite materials and processing**. Florida: CRC Press, 2014.

BATAILLE, P.; MAHLOUS; M.; SCHREIBER, H. P. Some effects of irradiation on properties of filled PVC compounds. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, n. 12, p. 981-985, June. 1994.

BELTRÁN, M.; GARCÍA, J. C.; MARCILLA, A. Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion. **European Polymer Journal**, v. 33, n. 4, p. 453-462, Apr. 1997.

BELTRÁN, M.; MARCILLA, A. Fourier transform infrared spectroscopy applied to the study of PVC decomposition. **European Polymer Journal**, v. 33, n. 7, p. 1135-1142, July. 1997.

BENZLER, B. Thermal analysis of polyvinylchloride (PVC). In: METTLER-TOLEDO. **Thermal analysis UserCom 9**. Germany, 1999. Disponível em: <http://br.mt.com/br/pt/home/supportive_content/usercom/TA_UserCom9.html>. Acesso em: 12 abr. 2015.

BOWER, D. I.; MADDAMS, W. F. **The vibrational spectroscopy of polymers**. Cambridge University Press: New York, 1989.

BPSA (BIO-PROCESS SYSTEMS ALLIANCE). The Irradiation and Sterilization Subcommittee. Guide to irradiation and sterilization validation of single-use bioprocess systems. **BioProcess International**, v. 6, n. 3 (Supplement), p. 10-22, May. 2008.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. (Ed.). **Polymer handbook**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 3.089, de 11 de dezembro de 2013. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 13 dez. 2013. Seção 1, p. 153. Disponível em: <<http://portal.imprensanacional.gov.br/acervo-dou>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

_____. _____. Agência de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 185, de 22 de outubro de 2001. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 6 nov. 2001. Seção 1, p. 25-29. Disponível em: <<http://portal.imprensanacional.gov.br/acervo-dou>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

_____. _____. Fundação Nacional de Saúde. **Manual prático de análise de água**. 2. ed. rev. Brasília, 2006.

_____. _____.; Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Portaria interministerial MS/MDIC n° 692, de 8 de abril de 2009. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 9 abr. 2009. Seção 1, p. 39-40. Disponível em: <<http://portal.imprensanacional.gov.br/acervo-dou>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

BROIDO, A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. **Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics**, v. 7, n. 10, p. 1761-1773, Oct. 1969.

BROOKS, G. F.; BUTEL, J. S.; MORSE, S. A. **Microbiologia médica**. 21 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2000.

BRUNNER, A. J. X-ray diffraction pattern of poly(vinyl chloride). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 10, n. 5, p. 379-383, May. 1972.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAMPOS, L. M. A. *et al.* Estudo da influência de estabilizantes térmicos à base de Ca-Zn na minimização do processo de degradação termo-oxidativa do PVC com aproveitamento dos resíduos gerados na obtenção de insumos para indústrias petroquímicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 5., 2009, Fortaleza. **Livro de resumos...** Fortaleza: UFC, 2009.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CANEVAROLO JR., S. V. (Coord.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. reimp. São Paulo: Artliber, 2007.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. Biodegradação: uma alternativa para minimizar os impactos decorrentes dos resíduos plásticos. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 22, p. 17-21, nov. 2005.

CARTY, P.; GRANT, J.; METCALFE, E. Flame-retardancy and smoke-suppression studies on ferrocene derivatives in PVC. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 101-111, Mar. 1996.

CASTAÑEDA-FACIO, A.; BENAVIDES, R.; MARTÍNEZ-PARDO, M. E. Thermal stability of PVC formulations gamma irradiated at different dose rates. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 97, p. 75-80, Apr. 2014.

CBMM (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO). **Produtos [de nióbio]**. 2015. Disponível em: <<http://www.cbmm.com.br/br/p/68/produtos.aspx>>. Acesso em: 12 out. 2015.

CHENG, K. C. *et al.* Mechanical and flame retardant properties of polylactide composites with hyperbranched polymers. **Composites Science and Technology**, v. 118, p. 186-192, Oct. 2015.

- CHISCAN, O. *et al.* Electrospun PVC/Fe₃O₄ composite nanofibers for microwave absorption applications. **Materials Letters**, v. 68, p. 251-254, Feb. 2012.
- CHO, S.; CHOI, W. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO₂ polymer composites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 143, n. 2-3, p. 221-228, Sept. 2001.
- CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. (Ed.). **Irradiation effects on polymers**. Elsevier: London: New York, 1991.
- COAKER, A. W. Fire and flame retardants for PVC. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 9, n. 3, p. 108-115, Sept. 2003.
- CONRADI, M. *et al.* Effect of silica/PVC composite coatings on steel-substrate corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 392-397, Dec. 2012.
- ELASHMAWI, I. S. *et al.* Structure and performance of ZnO/PVC nanocomposites. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 19, p. 4163-4169, Oct. 2010.
- ERTL, J. *et al.* Back to square one: polyvinylchloride (PVC). **Kunststoffe International**, v. 2013, n. 10, p. 14-19, Oct. 2013.
- FACIO, A. C. *et al.* Radiation-induced modifications of PVC compounds stabilized with non-lead systems. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 71, n. 1-2, p. 245-250, Sept./Oct. 2004.
- FAGHIHI, K.; ASHOURI, M.; FEYZI, A. Synthesis and characterization of new polyimide/organoclay nanocomposites containing benzophenone moieties in the main chain. **Journal of Mexican Chemical Society**, v. 57, n. 2, p. 133-136, Apr./June. 2013.
- FANG, L. *et al.* Hydrangea-like zinc oxide superstructures for ferroelectric polymer composites with high thermal conductivity and high dielectric constant. **Composites Science and Technology**, v. 107, p. 67-74, Feb. 2015.
- FARFÁN DEL CARPIO, D. C. **Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo**. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- FDA (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION). **Updated 510(k) sterility review guidance K90-1**; guidance for industry and FDA. USA, 2002. Disponível em: <<http://www.fda.gov/downloads/MedicalDevices/DeviceRegulationandGuidance/GuidanceDocuments/ucm072790.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2015.
- FRANCO, F. D. *et al.* Light induced electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on niobium oxide. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 2, p. 737-744, Dec. 2010.
- FREITAS, D. M. S. **Estudo do uso de nanocargas de sulfeto de cobre II em composições de PVC expostas à radiação gama**. 2014. 92 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

FREITAS, D. M. S. *et al.* Sonochemical synthesis of copper II sulfide nanoparticles and their use as radiolytic stabilizer in polyvinyl chloride matrix. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 6., 2013, Recife. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Energia Nuclear, 2013.

GARCIA, O. P. *et al.* Use of lead (II) sulfide nanoparticles as stabilizer for PMMA exposed to gamma irradiation. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 365-372, Mar./Apr. 2015.

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: a review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 82-97, Apr. 2015.

GONZALEZ, N.; MUGICA, A.; FERNANDEZ-BERRIDI, J. Application of high resolution thermogravimetry to the study of thermal stability of poly(vinyl chloride) resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 4, p. 629-633, Apr. 2006.

GRAÇA, M. P. F. *et al.* Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel – structure, morphology and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 177-182, Mar. 2013.

GRASS, G.; RENSING, C.; SOLIOZ, M. Metallic copper as an antimicrobial surface. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, n. 5, p. 1541-1547, Mar. 2011.

GRIESMAR, P. *et al.* Sol-gel route to niobium pentoxide. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 2, p. 335-339, Mar. 1991.

GUILLET, J. **Polymer photophysics and photochemistry**: an introduction to the study of photoprocess in macromolecules. Cambridge: Cambridge University Press, 1987.

HASAN, M.; LEE, M. Enhancement of the thermo-mechanical properties and efficacy of mixing technique in the preparation of grapheme/PVC nanocomposites compared to carbon nanotubes/PVC. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 24, n. 6, p. 579-587, Dec. 2014.

HOHERČÁKOVÁ, S.; OPEKAR, F. Au/PVC composite – a new material for solid-state gas sensors detection of nitrogen dioxide in the air. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 97, n. 2-3, p. 379-386, Feb. 2004.

HORIBA SCIENTIFIC. **A guidebook to particle size analysis**. Califórnia: Horiba Instruments, 2014. Disponível em: <https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/eMag/PSA/Guidebook/pdf/PSA_Guidebook.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2015.

HULL, D.; CLYNE, T. W. **An introduction to composite materials**. 2nd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

IKEYA, T.; SENNA, M. Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 105, n. 3, p. 243-250, Nov. 1988.

INSTITUTO DO PVC. CARLOS, E. **Aplicação do PVC na construção civil**. 2015. Disponível em: <http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo_link&co_id=122>. Acesso em: 15 nov. 2015.

ICA (INTERNATIONAL COPPER ASSOCIATION). **Hospital chileno habilita unidades de emergência com cobre antimicrobiano**. 2012. Disponível em: <<http://procobre.org/pt/noticias/hospital-chileno>>. Acesso em: 24 nov. 2014.

ISO (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION). **ISO 11137-2:2013(E)**: sterilization of health care products – radiation – part 2: establishing the sterilization dose. 3. ed. Switzerland, 2013.

JESLINE, A. *et al.* Antimicrobial activity of zinc and titanium dioxide nanoparticles against biofilm-producing methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. **Applied Nanoscience**, v. 5, n. 2, p. 157-162, Feb. 2015.

JIN, T.; HE, Y. Antibacterial activities of magnesium oxide (MgO) nanoparticles against foodborne pathogens. **Journal of Nanoparticles Research**, v. 13, n. 12, p. 6877-6885, Dec. 2011.

JUIJN, J. A. **Crystallinity in atactic polyvinyl chloride**. 1972. 107 f. Tese (Doutorado em Ciências Técnicas) – Universidade de Tecnologia de Delft, Delft, 1972.

KANG, J. H. *et al.* Nb₂O₅ nanowire photoanode sensitized by a composition-tuned CdS_xSe_{1-x} shell. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 17, p. 8413-8419, May. 2012.

KRIMM, S. Infrared spectra of high polymers. In: FERRY, J. D. *et al.* (Org.). **Fortschritte der hochpolymeren-forschung**: Bd. 2. Springer: Berlin, 1960. cap. 3, p. 51-172.

LaVERNE, J. A. *et al.* Gas production in the radiolysis of poly(vinyl chloride). **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 15, p. 3345-3351, Apr. 2008.

LE VIET, A. **Niobium pentoxide polymorphs by electrospinning for energy conversion and storage**. 2010. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Nacional de Singapura, Kent Ridge, 2010.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LEITUNE, V. C. B. *et al.* Niobium pentoxide as a novel filler for dental adhesive resin. **Journal of Dentistry**, v. 41, n. 2, p. 106-113, Feb. 2013.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LIU, N. A.; FAN, W. C. The kinetic methods for which no assumption about the order of reaction is need. **Fire and Materials**, v. 22, n. 5, p. 219-220, Sept./Oct. 1998.

LOKENS GARD, E. **Plásticos industriais: teoria e aplicações**. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. Série Instituto de Macromoléculas.

LUTHER, D. W.; LINSKY, L. A. Improving gamma radiation resistance: medical grade, flexible clear PVC compounds. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 2 n. 3, p. 190-192, Sept. 1996.

MACHOVSKY, M. *et al.* Antibacterial performance of ZnO-based fillers with mesoscale structured morphology in model medical PVC composites. **Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications**, v. 41, p. 70-77, Aug. 2014.

MADELUNG, O. (Ed.). **Physics of non-tetrahedrally bonded binary compounds III**. Berlin: Springer, 1984.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Microbiologia de Brock**. 10. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2004.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Identificação de plásticos, borrachas e fibras**. São Paulo: Blücher, 2000.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. Thermogravimetric kinetic study of poly(vinyl chloride) pyrolysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 48, n. 2, p. 219-229. 1995.

MARIN, M. L. *et al.* Synthesis, acid properties and catalysis by niobium oxide nanostructured materials. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 9, p. 3044-3052, Sept. 2014.

MASCHIO, L. J.; PEREIRA, P. H. F.; SILVA, M. L. C. P. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 3, p. 992-996. July. 2012.

McKEEN, L. W. Plastics used in medical devices. In: MODJARRAD, K.; EBNESAJJAD, S. (Ed.). **Handbook of polymer applications in medicine and medical devices**. Oxford: California: William Andrew, 2014. cap. 3, p. 21-53.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos polímeros**. São Paulo: Polígono: Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

MILLER, A. A. Radiation chemistry of polyvinyl chloride. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 10, p. 1755-1759, Oct. 1959.

MIRANDA, R. *et al.* Vacuum pyrolysis of PVC I. kinetic study. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, n. 1, p. 127-144, Apr. 1999.

MOLINA, M. J. C. *et al.* Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. **Catalysis Today**, v. 254, p. 90-98, Oct. 2015.

- NAIMIAN, F. Effect of non-toxic stabilizers on the gamma stabilization of poly(vinyl chloride) at sterilizing doses. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 151, n. 1-4, p. 467-470, May. 1999.
- NAVARRO, R. F. **Fundamentos de reologia de polímeros**. Caxias do Sul: EDUCS, 1997.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, Nov. 1999.
- NUNES, L. R. (Org.). **Tecnologia do PVC**. 2. ed. rev. ampl. São Paulo: Braskem, 2006.
- ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- OLIVEIRA, Y. M. B. **Estudo do efeito de processos de esterilização sobre propriedades de interesse para compostos de PVC plastificado utilizados na confecção de bolsas para coleta e transfusão de sangue**. 1991. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.
- PAMIES, R. *et al.* Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles: comparison of single-point and dilution procedures. **Colloid and Polymer Science**, v. 286, n. 11, p. 1223-1231, Sept. 2008.
- PANZARINI, L. C. G. A. **Efeito da radiação ionizante no poli (cloreto de vinila) nacional**. 1996. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1996.
- PELCZAR JR., M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações: volume 1**. 2. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1997.
- PEPPERL, G. Molecular weight distribution of commercial PVC. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 6, n. 2, p. 88-92, June. 2000.
- PEREIRA JÚNIOR, R. F. Nióbio. In: BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. (Coord.). **Sumário mineral: 2014**. Brasília, 2014. cap. 36, p. 94-95. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 12 out. 2015.
- PEREIRA JÚNIOR, R. F. Nióbio. In: BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. RODRIGUES, A. F. S. (Coord.). **Economia mineral do Brasil**. Brasília, 2009. cap. 3, p. 129-147. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976>. Acesso em: 12 out. 2015.
- PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Maceió: EDUFAL, 2005.

PITA, V. J. R. R.; MONTEIRO, E. E. C. Estudos térmicos de misturas PVC/plastificantes: caracterização por DSC e TG. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 6, n. 1, p. 50-56, Jan./Mar. 1996.

PVC PLUS. **Everything about PVC**: from manufacturing to recycling. Bonn (Germany): 2012. Disponível em:
<http://www.renolit.com/fileadmin/renolit/corporate/images/Everything_about_PVC.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2015.

PVC MED ALLIANCE. **PVC medical devices**. 2015. Disponível em:
<<http://pvcmed.org/pvc-in-healthcare/pvc-medical-devices>>. Acesso em: 21 nov. 2015.

QIAN, S. *et al.* Effect of hydrothermal pretreatment on the properties of moso bamboo particles reinforced polyvinyl chloride composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 82, p. 23-29, Dec. 2015.

RABELLO, M.; PAOLI, M. A. **Aditivação de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2013.

RAFIEE, Z.; KESHAVARZ, V. Synthesis and characterization of polyurethane/microcrystalline cellulose bionanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, v. 86, p. 190-193, Sept. 2015.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 755-760, jul./ago. 2006.

RATNAM, C. T.; ZAMAN, K. Compounding of radiation stable PVC formulations. **Polymer Degradation and Stability**, v. 61, n. 1, p. 47-51. 1998.

RAVIKIRAN, Y. T. *et al.* Synthesis, characterization and low frequency AC conduction of polyaniline/niobium pentoxide composites. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 17, p. 1139-1147, Aug. 2006.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIC, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**, v. 58, n. 21, p. 2658-2663, Aug. 2004.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, n. 3, p. 263-275. 2007.

RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 11, p. 1180-1185, Nov. 1961.

SCHRÖDER, E.; MÜLLER, G.; ARNDT, K. F. **Polymer characterization**. New York: Hanser, 1988.

SILVA, F. F.; AQUINO, K. A. 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**, v. 93, n. 12, p. 2199-2203, Dec. 2008.

SILVA, I.; FREIRE JR., O. A descoberta do efeito Compton: de uma abordagem semiclássica a uma abordagem quântica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 1-14, jan./mar. 2014.

SILVA, L. A. *et al.* Influência do óleo extraído da borra do café no poli(cloreto de vinila). **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 16, n. 5, p. 206-212, sept. 2015.

SILVA, V. P. R.; CALIMAN, V.; SILVA, G. G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 249-255, 2005.

SILVA, W. B. *et al.* Influence of copper chloride and potassium iodide mixture in poly(vinyl chloride) exposed to gamma irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 1, p. 241-245, Jan. 2013.

SOUZA, D. **Uso do pentóxido de nióbio para aplicação como substrato de antenas de microfita**. 2015. 161 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Comunicação e Automação) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2015.

SOUZA JÚNIOR, J. G. **Revestimento à base de nióbio e nióbio-ferro obtido por aspensão térmica hipersônica sobre aço API 5L X70**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 65-72, jan./fev. 2005.

STUART, B. H. **Polymer analysis**. Chichester (England): John Wiley & Sons, 2002.

SUGANYA, A.; SHANMUGAVELAYUTHAM, G. Analysis of adhesive and surface properties on poly vinyl chloride (PVC) treated by DC glow discharge plasma. In: UGC SPONSORED NATIONAL SEMINAR ON EMERGING TRENDS IN PLASMA TECHNOLOGY AND ITS APPLICATIONS, 1., 2014, Erode. **Papers presented in ETPTA-2014**. Erode: International Journal of Science and Research, 2014. Disponível em: <http://www.ijsr.net/conf_etpta2014.php>. Acesso em: 28 out. 2015.

TANG, Z. X.; LV, B. F. MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 591-601, July/Sept. 2014.

TONG, L. *et al.* Novel high-temperature-resistant single-polymer composites based on self-reinforced phthalonitrile end-capped polyarylene ether nitrile. **Materials Letters**, v. 159, p. 337-340, Nov. 2015.

TORRES, J. D. *et al.* Preparation of photoactive chitosan-niobium (V) oxide composites for dye degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 182, n. 2, p. 202-206, Aug. 2006.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2002.

- VELÁSQUEZ, N. R. R. **Degradação térmica do poli(cloreto de vinila)**. 1988. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1988.
- VIEIRA, S. **Análise de variância: (Anova)**. São Paulo: Atlas, 2006.
- VINHAS, G. M. **Estabilidade à radiação gama do poli(cloreto de vinila) aditivado e do poli(cloreto de vinila) quimicamente modificado**. 2004. 200 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
- VINHAS, G. M.; MAIOR, R. M. S.; ALMEIDA, Y. M. B. Radiolytic degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stabilization**, v. 83, n. 3, p. 429-433, Mar. 2004.
- VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; ALMEIDA, Y. M. B. Estudo de propriedades de PVC modificado com grupos alquila e benzila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 3, p. 207-211. 2005.
- WANG, Q.; NAGY, S. Improving γ -radiation stability of PVC – a review. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 5, n. 1, p. 4-11, Mar. 1999.
- WISNIAK, J. Charles Hatchett: the discoverer of niobium. **Educación Química**, v. 26, n. 4, p. 346-355, Sept. 2015.
- WYPYCH, G. **PVC: degradation & stabilization**. 2nd ed. ChemTec Publishing: Toronto, 2008.
- YAZDANI, H. *et al.* Strain-sensitive conductivity of carbon black-filled PVC composites subjected to cyclic loading. **Carbon**, v. 79, p. 393-405, Nov. 2014.
- YU, J. H.; CENNINI, G. Improving thermal conductivity of polymer composites in embedded LEDs systems. **Microelectronics Journal**, v. 45, n. 12, p. 1829-1833, Dec. 2014.
- ZAHRAN, A. H.; HEGAZY, E. A.; ELDIN, F. M. E. Radiation effects on poly (vinyl chloride) – I: gas evolution and physical properties of rigid PVC films. **Radiation Physics Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 25-32. 1985.
- ZARRINKHAMEH, M.; ZENDEHNAM, A.; HOSSEINI, S. M. Fabrication of polyvinylchloride based nanocomposite thin film filled with zinc oxide nanoparticles: morphological, thermal and optical characteristics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 30, p. 295-301, Oct. 2015.
- ZHANG, L. *et al.* A new HDPE/BST polymer-ceramic composite for wireless temperature sensing. **Ceramics International**, v. 41, Suppl. 1, p. S471-S475, July. 2015.
- ZHAO, L. *et al.* Controlled synthesis, characterization and application of hydrophobic calcium carbonate nanoparticles in PVC. **Powder Technology**, v. 288, p. 184-190, Jan. 2016.
- ZHAO, Y. *et al.* Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews**, v. 3, p. 1-11, Aug. 2012. Disponível em: <<http://www.nano-reviews.net/index.php/nano/article/view/17631>>. Acesso em: 01 Oct. 2015.

ZULFIQAR, S.; AHMAD, S. Thermal degradation of blends of PVC with polysiloxane—1. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, n. 2, p. 243-247, Aug. 1999.

APÊNDICE A – MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA MÉDIA

Tabela 1 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra de PVC particulado.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,87009	1,61709	0,61709	0,51	1,702	196605
	2	0,87176	1,62019	0,62019	0,51	1,707	197335
	3	0,87851	1,63274	0,63274	0,51	1,726	200277
	4	0,87866	1,63301	0,63301	0,51	1,727	200342
B	1	0,87194	1,62053	0,62053	0,50	1,742	202584
	2	0,87174	1,62015	0,62015	0,50	1,741	202494
	3	0,87234	1,62127	0,62127	0,50	1,743	202763
	4	0,87609	1,62824	0,62824	0,50	1,754	204441

Resultado: $\overline{M}_v = (201 \pm 3)$ kg/mol.

Tabela 2 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC não irradiado.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,86933	1,61567	0,61567	0,53	1,636	186660
	2	0,86918	1,61540	0,61540	0,53	1,635	186598
	3	0,86902	1,61510	0,61510	0,53	1,635	186531
	4	0,86934	1,61569	0,61569	0,53	1,636	186664
B	1	0,85803	1,59467	0,59467	0,52	1,635	186521
	2	0,85774	1,59413	0,59413	0,52	1,634	186397
	3	0,85805	1,59471	0,59471	0,52	1,635	186530
	4	0,85778	1,59421	0,59421	0,52	1,634	186414

Resultado: $\overline{M}_v = (186,5 \pm 0,1)$ kg/mol.

Tabela 3 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC irradiado com a dose de 25 kGy.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,85023	1,58018	0,58018	0,53	1,582	178661
	2	0,85027	1,58025	0,58025	0,53	1,582	178677
	3	0,85034	1,58038	0,58038	0,53	1,582	178707
	4	0,85062	1,58090	0,58090	0,53	1,583	178825
B	1	0,83878	1,55890	0,55890	0,52	1,579	178190
	2	0,83885	1,55903	0,55903	0,52	1,579	178220
	3	0,83883	1,55899	0,55899	0,52	1,579	178211
	4	0,83915	1,55958	0,55958	0,52	1,580	178351

Resultado: $\overline{M}_v = (178,5 \pm 0,3)$ kg/mol.

Tabela 4 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC irradiado com a dose de 50 kGy.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,80159	1,48978	0,48978	0,51	1,494	165899
	2	0,80159	1,48978	0,48978	0,51	1,494	165899
	3	0,80170	1,48998	0,48998	0,51	1,495	165950
	4	0,80138	1,48939	0,48939	0,51	1,494	165802
B	1	0,81575	1,51609	0,51609	0,52	1,509	168064
	2	0,81585	1,51628	0,51628	0,52	1,510	168109
	3	0,81609	1,51673	0,51673	0,52	1,510	168215
	4	0,81604	1,51663	0,51663	0,52	1,510	168193

Resultado: $\overline{M}_v = (167 \pm 1)$ kg/mol.

Tabela 5 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC com 1 % (m/m) de Nb₂O₅ não irradiado.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,85889	1,59627	0,59627	0,51	1,669	191689
	2	0,85876	1,59603	0,59603	0,51	1,669	191632
	3	0,85877	1,59605	0,59605	0,51	1,669	191636
	4	0,85862	1,59577	0,59577	0,51	1,669	191570
B	1	0,86533	1,60824	0,60824	0,52	1,656	189651
	2	0,86528	1,60815	0,60815	0,52	1,656	189630
	3	0,86538	1,60833	0,60833	0,52	1,656	189673
	4	0,86542	1,60841	0,60841	0,52	1,656	189690

Resultado: $\overline{M}_v = (190 \pm 1)$ kg/mol.

Tabela 6 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC com 1 % (m/m) de Nb₂O₅ irradiado com a dose de 25 kGy.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,84731	1,57475	0,57475	0,54	1,544	173151
	2	0,84722	1,57458	0,57458	0,54	1,544	173114
	3	0,84722	1,57458	0,57458	0,54	1,544	173114
	4	0,84721	1,57456	0,57456	0,54	1,544	173110
B	1	0,84076	1,56258	0,56258	0,54	1,526	170444
	2	0,84069	1,56245	0,56245	0,54	1,526	170415
	3	0,84068	1,56243	0,56243	0,54	1,526	170411
	4	0,84080	1,56265	0,56265	0,54	1,526	170460

Resultado: $\overline{M}_v = (172 \pm 1)$ kg/mol.

Tabela 7 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC com 1 % (m/m) de Nb₂O₅ irradiado com a dose de 50 kGy.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,80696	1,49976	0,49976	0,52	1,482	164151
	2	0,80688	1,49961	0,49961	0,52	1,482	164115
	3	0,80725	1,50030	0,50030	0,52	1,483	164280
	4	0,80713	1,50007	0,50007	0,52	1,483	164227
B	1	0,79483	1,47721	0,47721	0,51	1,473	162778
	2	0,79490	1,47734	0,47734	0,51	1,473	162810
	3	0,79488	1,47731	0,47731	0,51	1,473	162801
	4	0,79478	1,47712	0,47712	0,51	1,473	162755

Resultado: $\overline{M}_v = (163,5 \pm 0,8)$ kg/mol.

Tabela 8 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC com 3 % (m/m) de Nb₂O₅ não irradiado.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,85964	1,59767	0,59767	0,52	1,639	187213
	2	0,86024	1,59878	0,59878	0,52	1,641	187470
	3	0,86023	1,59876	0,59876	0,52	1,641	187466
	4	0,86015	1,59861	0,59861	0,52	1,641	187432
B	1	0,86006	1,59845	0,59845	0,52	1,641	187393
	2	0,86035	1,59899	0,59899	0,52	1,642	187518
	3	0,86027	1,59884	0,59884	0,52	1,641	187483
	4	0,86033	1,59895	0,59895	0,52	1,641	187509

Resultado: $\overline{M}_v = (187,4 \pm 0,1)$ kg/mol.

Tabela 9 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC com 3 % (m/m) de Nb₂O₅ irradiado com a dose de 25 kGy.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,80923	1,50398	0,50398	0,50	1,549	173841
	2	0,80928	1,50407	0,50407	0,50	1,549	173865
	3	0,80921	1,50394	0,50394	0,50	1,549	173832
	4	0,80938	1,50426	0,50426	0,50	1,549	173912
B	1	0,81448	1,51373	0,51373	0,51	1,535	171801
	2	0,81448	1,51373	0,51373	0,51	1,535	171801
	3	0,81458	1,51392	0,51392	0,51	1,535	171846
	4	0,81457	1,51390	0,51390	0,51	1,535	171842

Resultado: $\overline{M}_v = (173 \pm 1)$ kg/mol.

Tabela 10 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC com 3 % (m/m) de Nb₂O₅ irradiado com a dose de 50 kGy.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,79557	1,47859	0,47859	0,50	1,505	167392
	2	0,79558	1,47861	0,47861	0,50	1,505	167397
	3	0,79553	1,47852	0,47852	0,50	1,505	167374
	4	0,79574	1,47891	0,47891	0,50	1,505	167473
B	1	0,79036	1,46891	0,46891	0,50	1,488	164913
	2	0,79026	1,46872	0,46872	0,50	1,487	164865
	3	0,79031	1,46881	0,46881	0,50	1,488	164889
	4	0,79027	1,46874	0,46874	0,50	1,487	164870

Resultado: $\overline{M}_v = (166 \pm 1)$ kg/mol.

Tabela 11 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC com 5 % (m/m) de Nb₂O₅ não irradiado.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,84679	1,57378	0,57378	0,51	1,634	186335
	2	0,84703	1,57423	0,57423	0,51	1,634	186441
	3	0,84711	1,57438	0,57438	0,51	1,635	186477
	4	0,84703	1,57423	0,57423	0,51	1,634	186441
B	1	0,86512	1,60785	0,60785	0,53	1,624	184906
	2	0,86575	1,60902	0,60902	0,53	1,626	185169
	3	0,86562	1,60878	0,60878	0,53	1,625	185114
	4	0,86563	1,60880	0,60880	0,53	1,625	185119

Resultado: $\overline{M}_v = (185,8 \pm 0,7)$ kg/mol.

Tabela 12 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC com 5 % (m/m) de Nb₂O₅ irradiado com a dose de 25 kGy.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
A	1	0,82622	1,53555	0,53555	0,51	1,571	177123
	2	0,82616	1,53544	0,53544	0,51	1,571	177096
	3	0,82622	1,53555	0,53555	0,51	1,571	177123
	4	0,82614	1,53540	0,53540	0,51	1,571	177087
B	1	0,82641	1,53591	0,53591	0,51	1,572	177209
	2	0,82665	1,53635	0,53635	0,51	1,573	177317
	3	0,82668	1,53641	0,53641	0,51	1,573	177331
	4	0,82662	1,53630	0,53630	0,51	1,573	177304

Resultado: $\overline{M}_v = (177 \pm 0,1)$ kg/mol.

Tabela 13 – Dados experimentais e resultados dos cálculos da viscosimetria de soluções diluídas para a amostra do filme de PVC com 5 % (m/m) de Nb₂O₅ irradiado com a dose de 50 kGy.

Amostra	Medição	η (mm ² /s)	η_{rel}	η_{esp}	C (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)	\bar{M}_v (g/mol)
A	1	0,81879	1,52174	0,52174	0,52	1,519	169411
	2	0,81868	1,52154	0,52154	0,52	1,518	169362
	3	0,81866	1,52150	0,52150	0,52	1,518	169354
	4	0,81880	1,52176	0,52176	0,52	1,519	169416
B	1	0,80905	1,50364	0,50364	0,51	1,518	169322
	2	0,80912	1,50377	0,50377	0,51	1,518	169354
	3	0,80894	1,50344	0,50344	0,51	1,518	169272
	4	0,80889	1,50335	0,50335	0,51	1,518	169249

Resultado: $\bar{M}_v = (169,34 \pm 0,06)$ kg/mol.

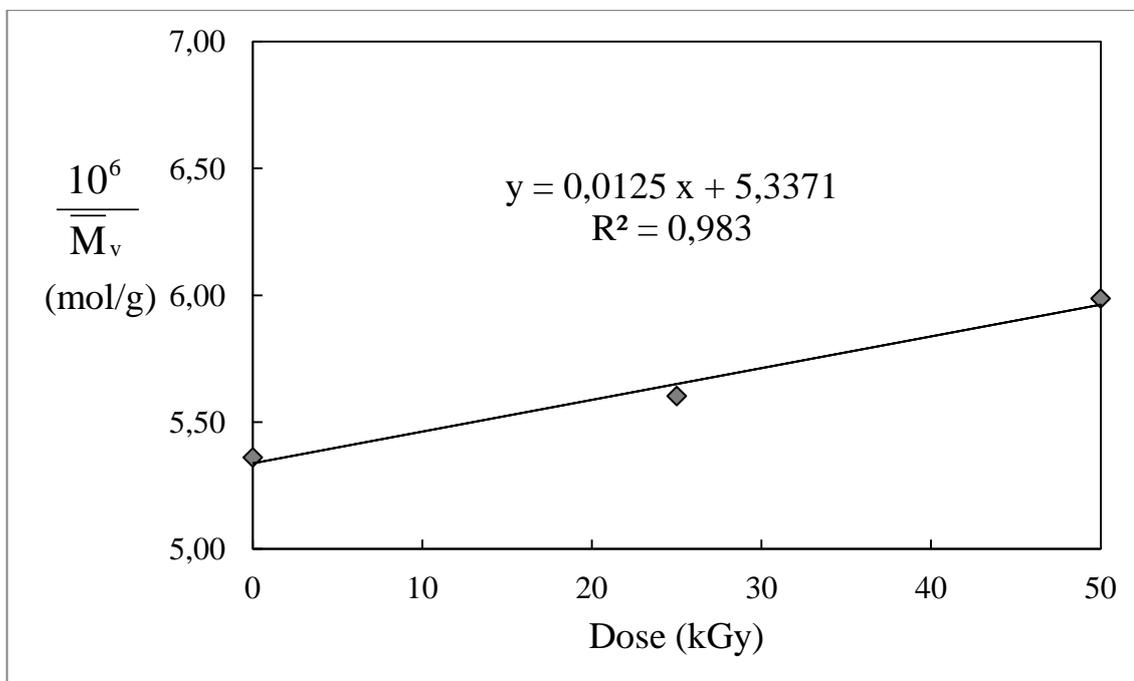
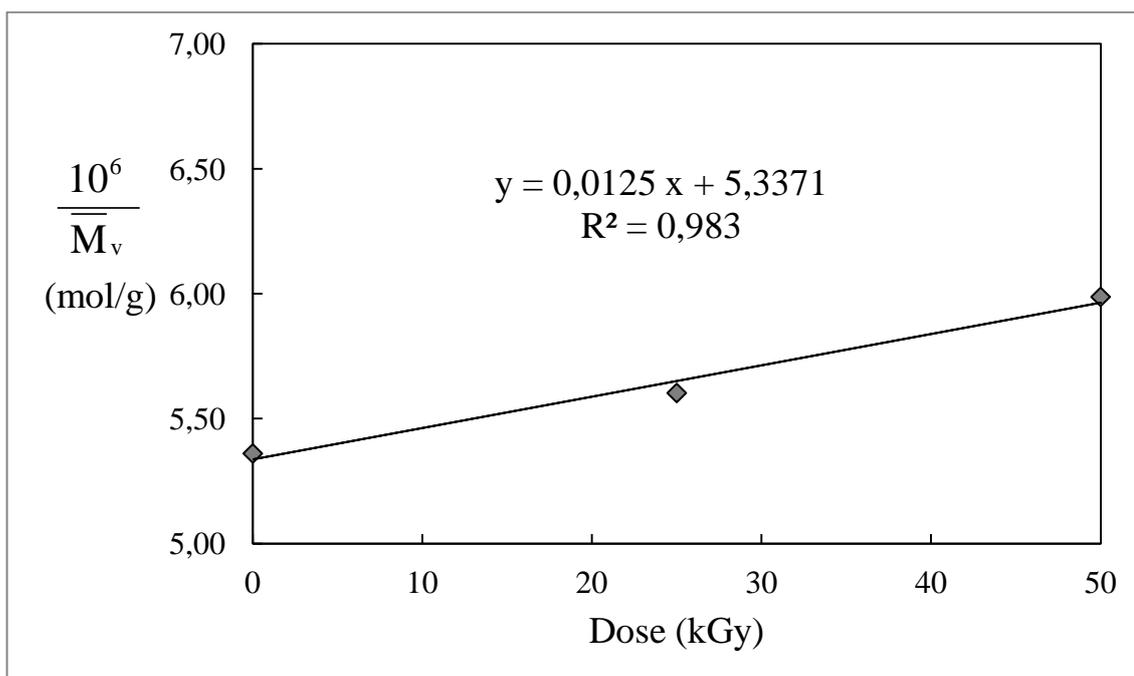
APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DO FATOR DE PROTEÇÃO**Figura 1** – Recíproco da massa molar média viscosimétrica (multiplicado por 1000000) do filme de PVC *versus* a dose absorvida.**Figura 2** – Recíproco da massa molar média viscosimétrica (multiplicado por 1000000) do filme de PVC com 1 % (m/m) de Nb₂O₅ *versus* a dose absorvida.

Figura 3 – Recíproco da massa molar média viscosimétrica (multiplicado por 1000000) do filme de PVC com 3 % (m/m) de Nb₂O₅ versus a dose absorvida.

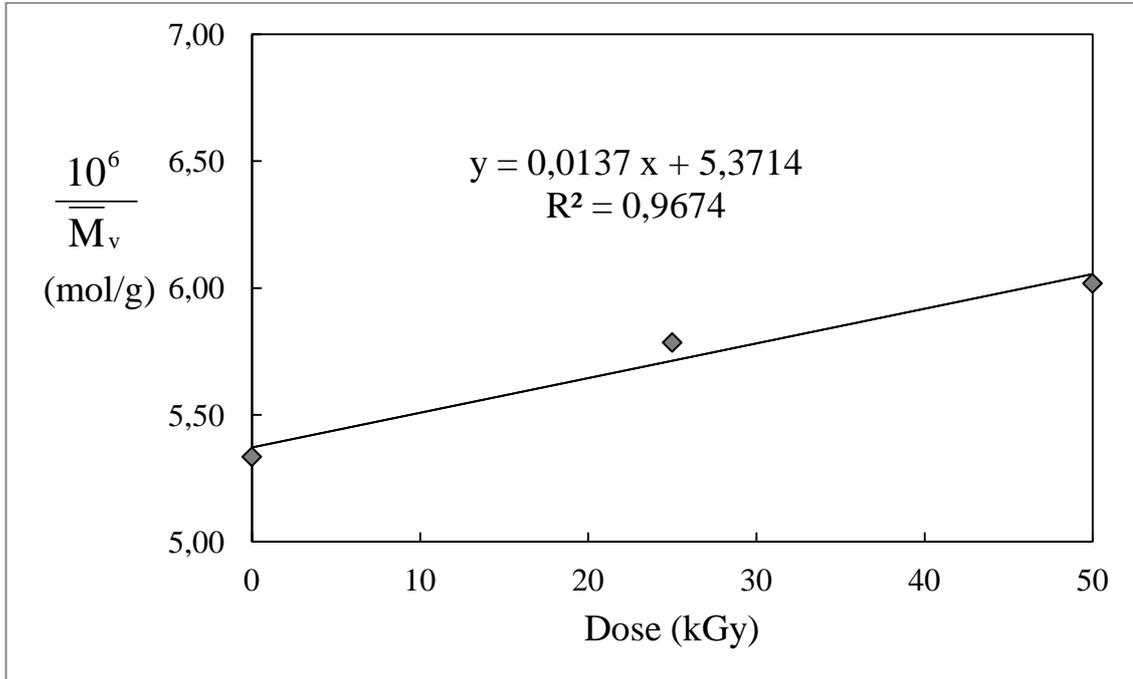
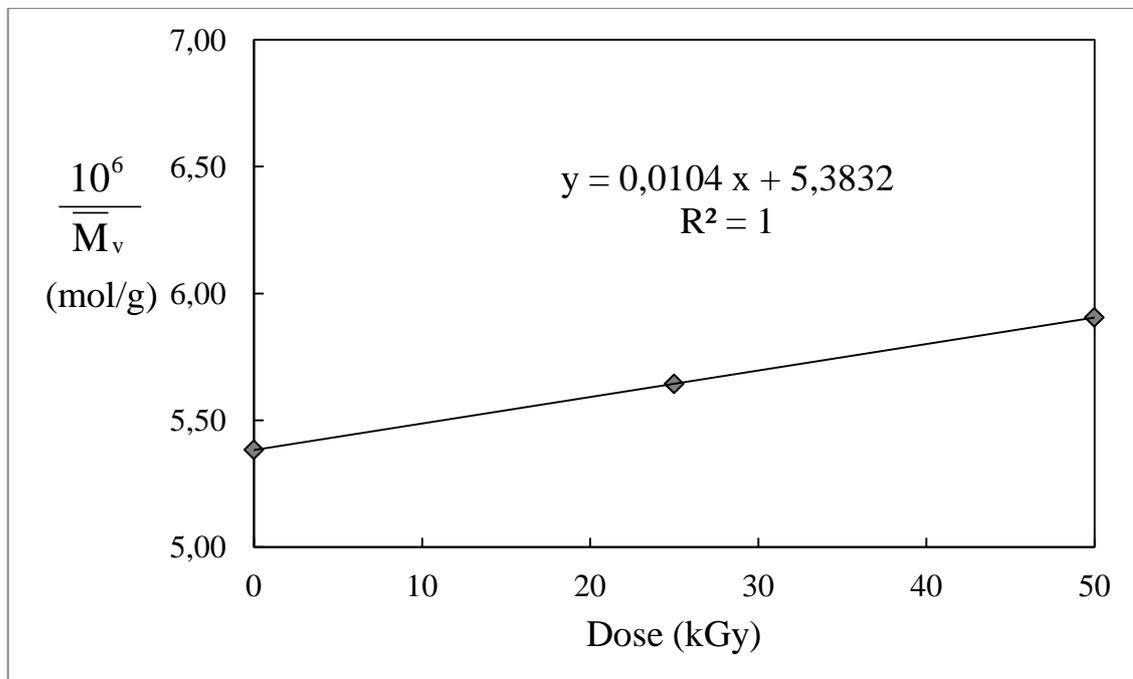


Figura 4 – Recíproco da massa molar média viscosimétrica (multiplicado por 1000000) do filme de PVC com 5 % (m/m) de Nb₂O₅ versus a dose absorvida.



APÊNDICE C – RESULTADOS DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

Tabela 1 – Resultados dos ensaios mecânicos para os filmes de PVC.

Sistema	Tensão na força máxima (MPa)	Alongamento percentual na força máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
	42,51	10,040	874,7
PVC/ 0 kGy	40,56	9,884	750,2
	39,98	7,722	739,4
	39,66	7,548	739,0
	38,12	9,570	788,9
PVC/ 25 kGy	35,83	8,252	788,7
	35,11	7,878	777,8
	32,88	7,805	729,5
	39,91	10,700	814,8
PVC/ 50 kGy	36,72	10,020	809,9
	35,68	9,612	789,7
	32,22	8,013	734,8

Tabela 2 – Resultados dos ensaios mecânicos para os filmes de PVC/1 % Nb₂O₅ e PVC/3 % Nb₂O₅.

Sistema	Tensão na força máxima (MPa)	Alongamento percentual na força máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
PVC/ 1 % Nb ₂ O ₅ / 0 kGy	34,30	9,099	775,1
	31,62	8,557	757,3
	31,36	8,456	671,5
	28,91	7,922	641,6
PVC/ 1 % Nb ₂ O ₅ / 25 kGy	35,37	8,629	781,0
	34,69	7,320	691,6
	28,24	6,987	689,8
	27,82	6,955	670,9
PVC/ 1 % Nb ₂ O ₅ / 50 kGy	32,67	7,511	698,3
	32,31	6,876	683,0
	30,83	6,724	619,1
	30,53	6,448	578,7
PVC/ 3 % Nb ₂ O ₅ / 0 kGy	33,96	8,062	717,6
	33,24	6,951	709,2
	29,85	6,774	694,7
	27,43	6,693	676,4
PVC/ 3 % Nb ₂ O ₅ / 25 kGy	31,41	7,676	594,1
	30,58	6,919	584,4
	30,34	6,673	537,2
	28,71	6,294	517,2
PVC/ 3 % Nb ₂ O ₅ / 50 kGy	36,72	7,149	728,8
	36,03	6,477	703,2
	29,53	6,457	603,4
	27,21	6,438	584,8

Tabela 3 – Resultados dos ensaios mecânicos para os filmes de PVC/5 % Nb₂O₅.

Sistema	Tensão na força máxima (MPa)	Alongamento percentual na força máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
PVC/ 5 % Nb ₂ O ₅ / 0 kGy	34,29	8,189	765,8
	30,50	8,186	731,0
	30,23	7,476	714,9
	29,88	7,318	636,3
PVC/ 5 % Nb ₂ O ₅ / 25 kGy	32,09	7,342	733,1
	29,07	7,063	729,0
	28,90	6,673	707,2
	28,25	6,408	686,0
PVC/ 5 % Nb ₂ O ₅ / 50 kGy	31,78	6,997	707,5
	28,61	6,944	704,7
	28,49	6,929	678,8
	26,30	6,663	671,0

APÊNDICE D – COMPARAÇÕES ENTRE MÉDIAS DO TESTE DE TUKEY

Tabela 1 – Diferenças de médias para as tensões na força máxima, duas a duas.

	PVC/ 25 kGy	PVC/ 50 kGy	1 %/ 0 kGy	1 %/ 25 kGy	1 %/ 50 kGy	3 %/ 0 kGy	3 %/ 25 kGy	3 %/ 50 kGy	5 %/ 0 kGy	5 %/ 25 kGy	5 %/ 50 kGy
PVC/ 0 kGy	5,19	4,54	9,13*	9,15*	9,09*	9,56*	10,42*	8,30*	9,45*	11,10*	11,88*
PVC/ 25 kGy	—	0,65	3,94	3,96	3,90	4,36	5,23	3,11	4,26	5,91	6,69*
PVC/ 50 kGy	—	—	4,59	4,60	4,55	5,01	5,87	3,76	4,91	6,56*	7,34*
1 %/ 0 kGy	—	—	—	0,02	0,04	0,43	1,29	0,83	0,32	1,97	2,75
1 %/ 25 kGy	—	—	—	—	0,06	0,41	1,27	0,84	0,31	1,95	2,74
1 %/ 50 kGy	—	—	—	—	—	0,46	1,33	0,79	0,36	2,01	2,79
3 %/ 0 kGy	—	—	—	—	—	—	0,86	1,25	0,10	1,54	2,33
3 %/ 25 kGy	—	—	—	—	—	—	—	2,11	0,97	0,68	1,47
3 %/ 50 kGy	—	—	—	—	—	—	—	—	1,15	2,80	3,58
5 %/ 0 kGy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,65	2,43
5 %/ 25 kGy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,78

Obs.: * diferença estatisticamente significativa entre as médias.

Tabela 2 – Diferenças de médias para os módulos de Young, duas a duas.

	PVC/ 25 kGy	PVC/ 50 kGy	1 %/ 0 kGy	1 %/ 25 kGy	1 %/ 50 kGy	3 %/ 0 kGy	3 %/ 25 kGy	3 %/ 50 kGy	5 %/ 0 kGy	5 %/ 25 kGy	5 %/ 50 kGy
PVC/ 0 kGy	4,60	11,47	64,45	67,50	131,05*	76,35	217,60*	120,78*	63,83	62,00	85,33
PVC/ 25 kGy	—	16,07	59,85	62,90	126,45*	71,75	213,00*	116,18	59,23	57,40	80,73
PVC/ 50 kGy	—	—	75,93	78,97	142,53*	87,83	229,08*	132,25*	75,30	73,47	96,80
1 %/ 0 kGy	—	—	—	3,05	66,60	11,90	153,15*	56,33	0,63	2,45	20,88
1 %/ 25 kGy	—	—	—	—	63,55	8,85	150,10*	53,28	3,67	5,50	17,83
1 %/ 50 kGy	—	—	—	—	—	54,70	86,55	10,27	67,22	69,05	45,72
3 %/ 0 kGy	—	—	—	—	—	—	141,25*	44,43	12,53	14,35	8,97
3 %/ 25 kGy	—	—	—	—	—	—	—	96,82	153,78*	155,60*	132,28*
3 %/ 50 kGy	—	—	—	—	—	—	—	—	56,95	58,78	35,45
5 %/ 0 kGy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,83	21,50
5 %/ 25 kGy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23,33

Obs.: * diferença estatisticamente significativa entre as médias.

Tabela 3 – Diferenças de médias para os alongamentos percentuais na força máxima, duas a duas.

	PVC/ 25 kGy	PVC/ 50 kGy	1 %/ 0 kGy	1 %/ 25 kGy	1 %/ 50 kGy	3 %/ 0 kGy	3 %/ 25 kGy	3 %/ 50 kGy	5 %/ 0 kGy	5 %/ 25 kGy	5 %/ 50 kGy
PVC/ 0 kGy	0,42	0,79	0,29	1,33	1,91*	1,68	1,91*	2,17*	1,01	1,93*	1,92*
PVC/ 25 kGy	—	1,21	0,13	0,90	1,49	1,26	1,49	1,75	0,58	1,50	1,49
PVC/ 50 kGy	—	—	1,08	2,11*	2,70*	2,47*	2,70*	2,96*	1,79*	2,71*	2,70*
1 %/ 0 kGy	—	—	—	1,04	1,62	1,39	1,62	1,88*	0,72	1,64	1,63
1 %/ 25 kGy	—	—	—	—	0,58	0,35	0,58	0,84	0,32	0,60	0,59
1 %/ 50 kGy	—	—	—	—	—	0,23	0,00	0,26	0,90	0,02	0,01
3 %/ 0 kGy	—	—	—	—	—	—	0,23	0,49	0,67	0,25	0,24
3 %/ 25 kGy	—	—	—	—	—	—	—	0,26	0,90	0,02	0,01
3 %/ 50 kGy	—	—	—	—	—	—	—	—	1,16	0,24	0,25
5 %/ 0 kGy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,92	0,91
5 %/ 25 kGy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01

Obs.: * diferença estatisticamente significativa entre as médias.

APÊNDICE E – CURVAS DE TGA E DTG

Figura 1 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/0 kGy.

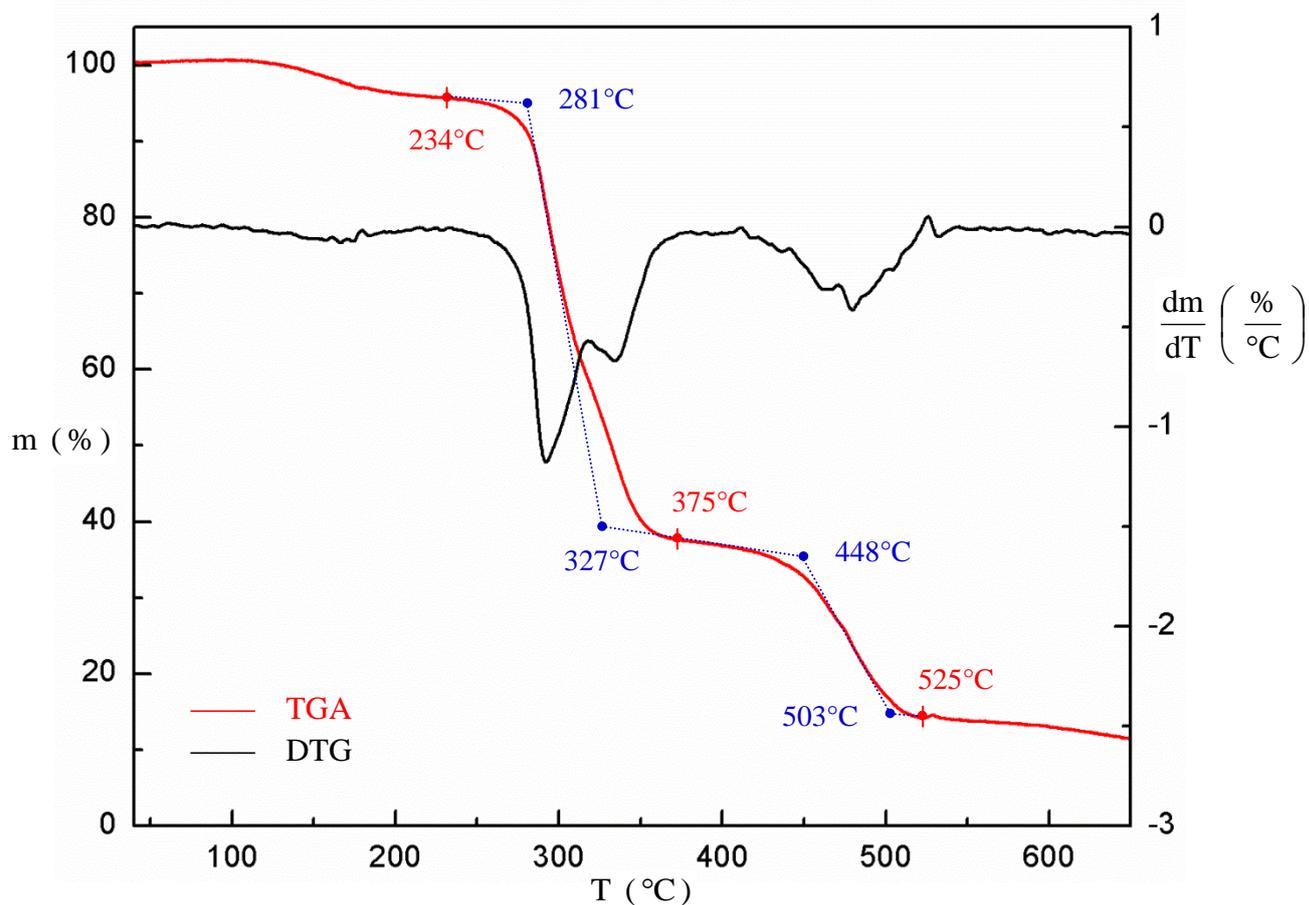
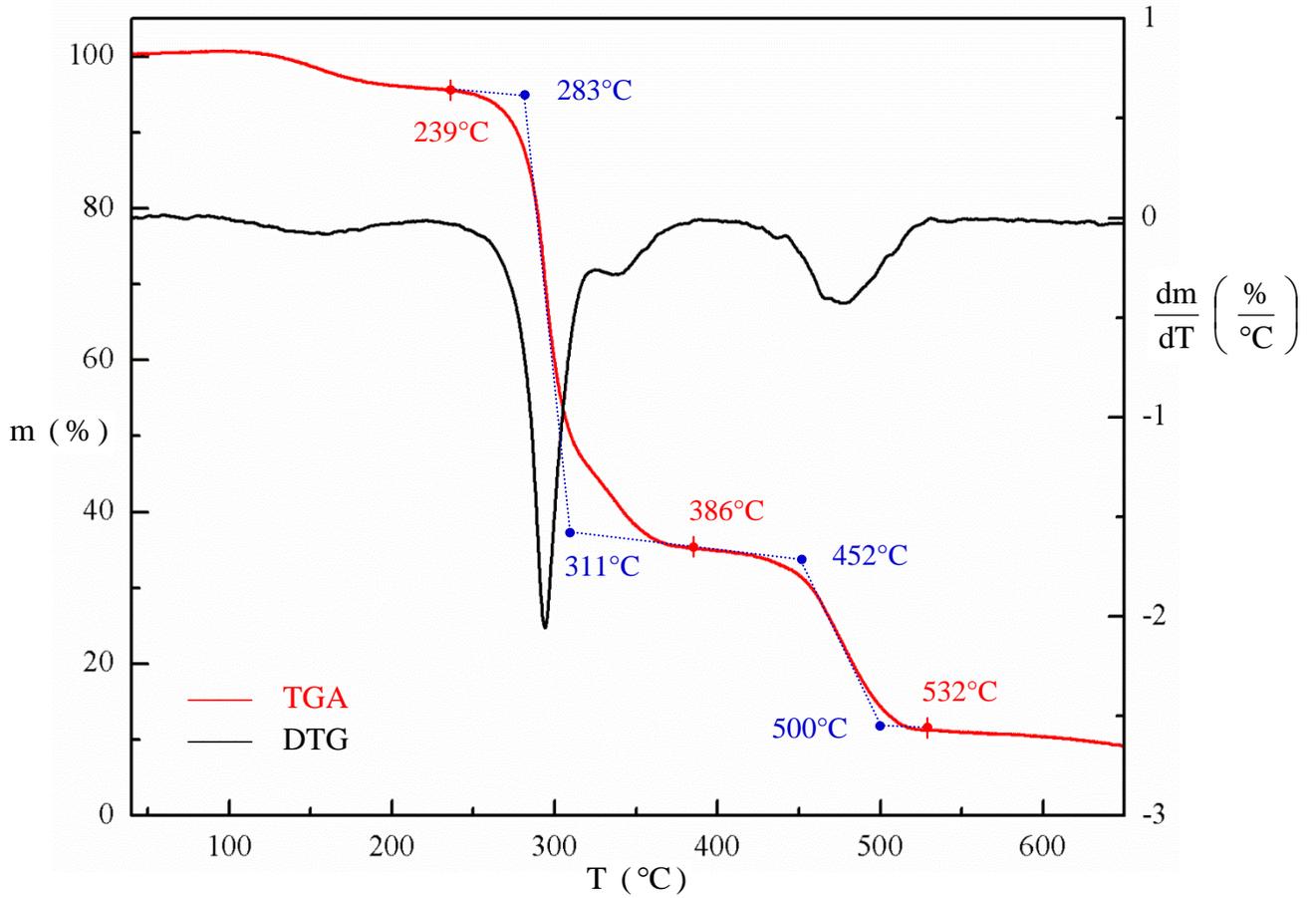
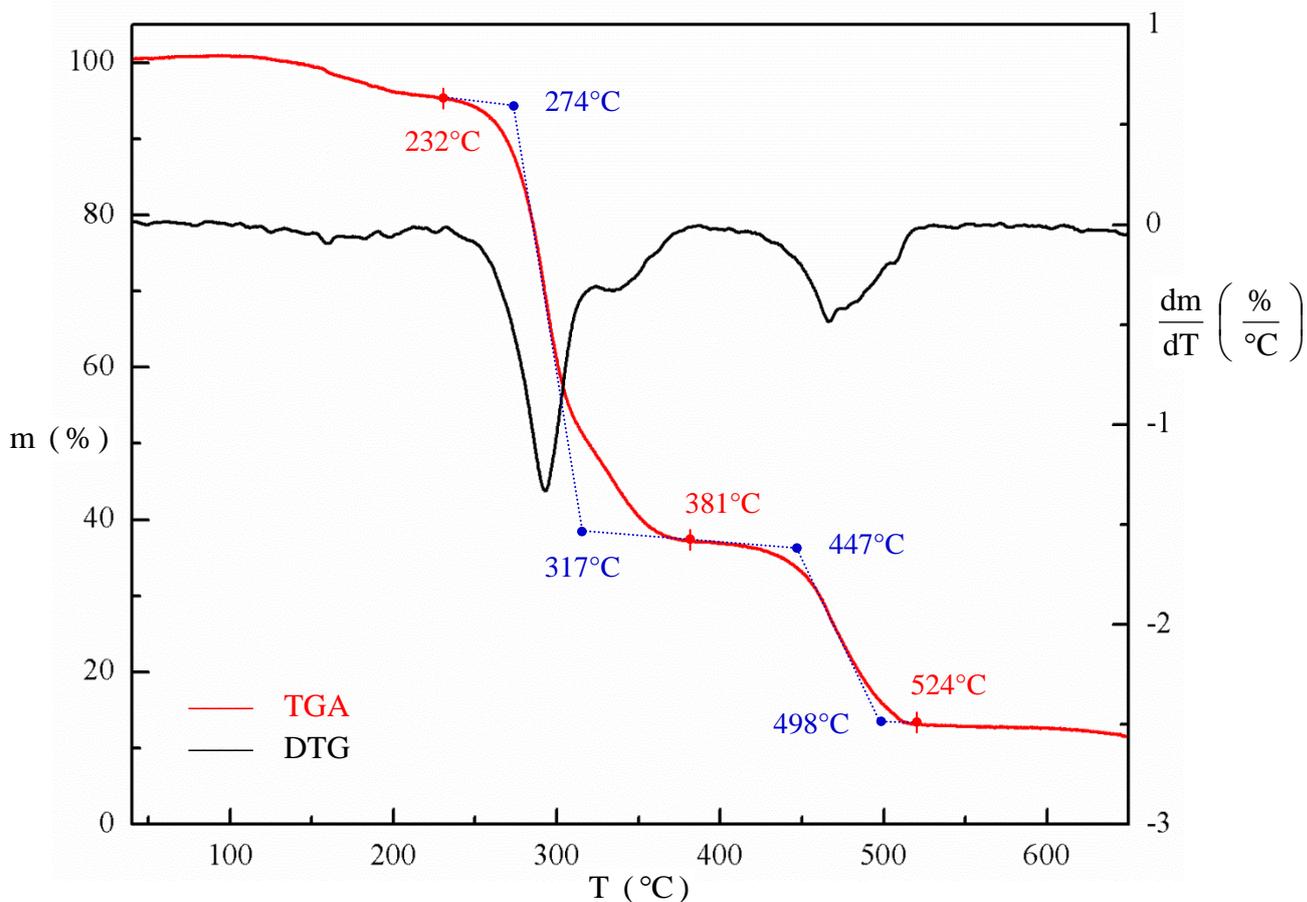


Tabela 1 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 2.

T (°C)	Discriminação
234	Temperatura do início do 1º processo de degradação
281	T_{onset} do 1º processo de degradação
327	T_{endset} do 1º processo de degradação
375	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
448	T_{onset} do 2º processo de degradação
503	T_{endset} do 2º processo de degradação
525	Temperatura do término do 2º processo de degradação

Figura 2 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/25 kGy.**Tabela 2** – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 3.

T (°C)	Discriminação
239	Temperatura do início do 1º processo de degradação
283	T_{onset} do 1º processo de degradação
311	T_{endset} do 1º processo de degradação
386	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
452	T_{onset} do 2º processo de degradação
500	T_{endset} do 2º processo de degradação
532	Temperatura do término do 2º processo de degradação

Figura 3 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/50 kGy.**Tabela 3** – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 4.

T (°C)	Discriminação
232	Temperatura do início do 1º processo de degradação
274	T_{onset} do 1º processo de degradação
317	T_{endset} do 1º processo de degradação
381	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
447	T_{onset} do 2º processo de degradação
498	T_{endset} do 2º processo de degradação
524	Temperatura do término do 2º processo de degradação

Figura 4 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/1 % (m/m) Nb₂O₅/0 kGy.

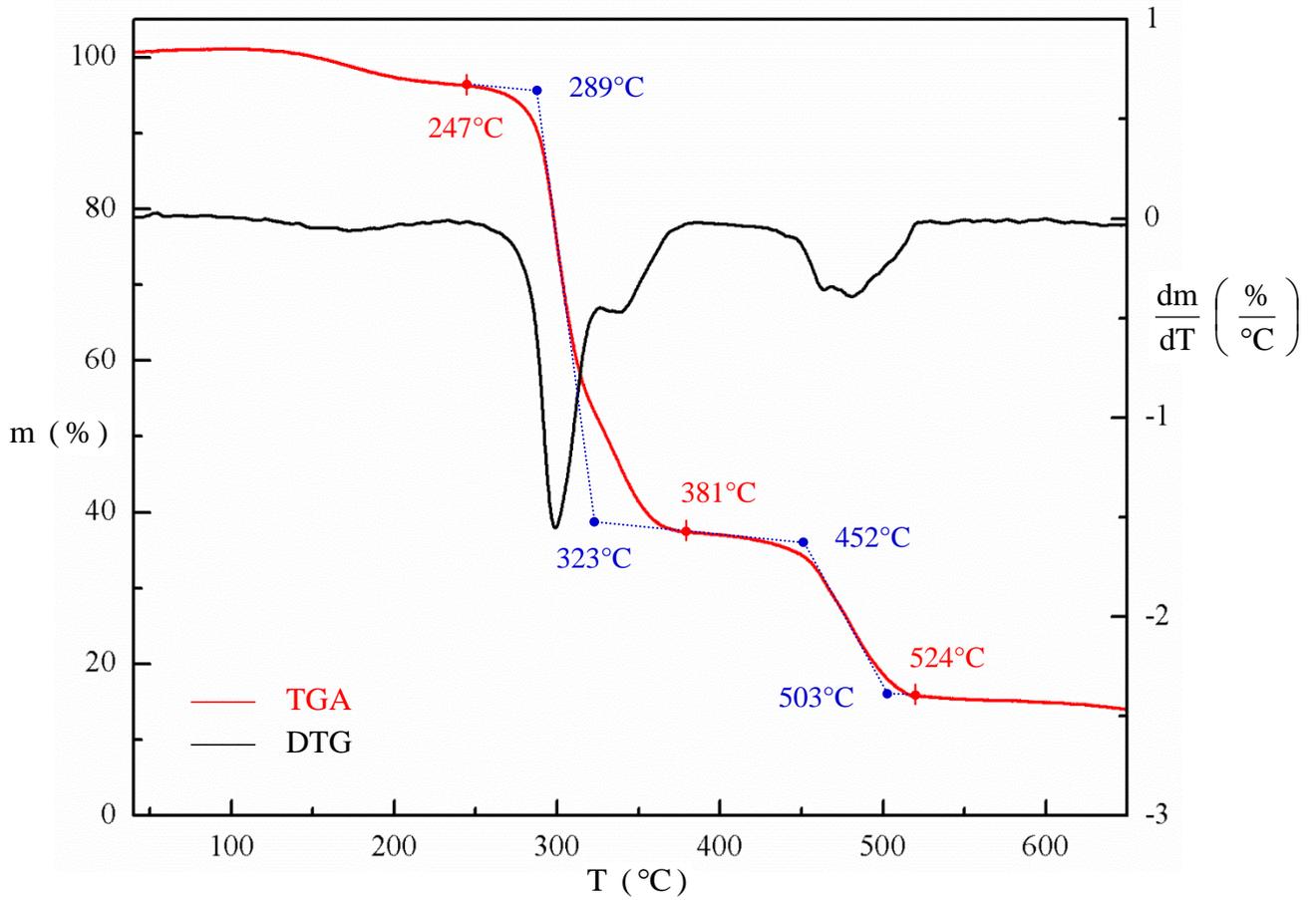


Tabela 4 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 5.

T (°C)	Discriminação
247	Temperatura do início do 1º processo de degradação
289	T _{onset} do 1º processo de degradação
323	T _{endset} do 1º processo de degradação
381	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
452	T _{onset} do 2º processo de degradação
503	T _{endset} do 2º processo de degradação
524	Temperatura do término do 2º processo de degradação

Figura 5 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/1 % (m/m) Nb₂O₅/25 kGy.

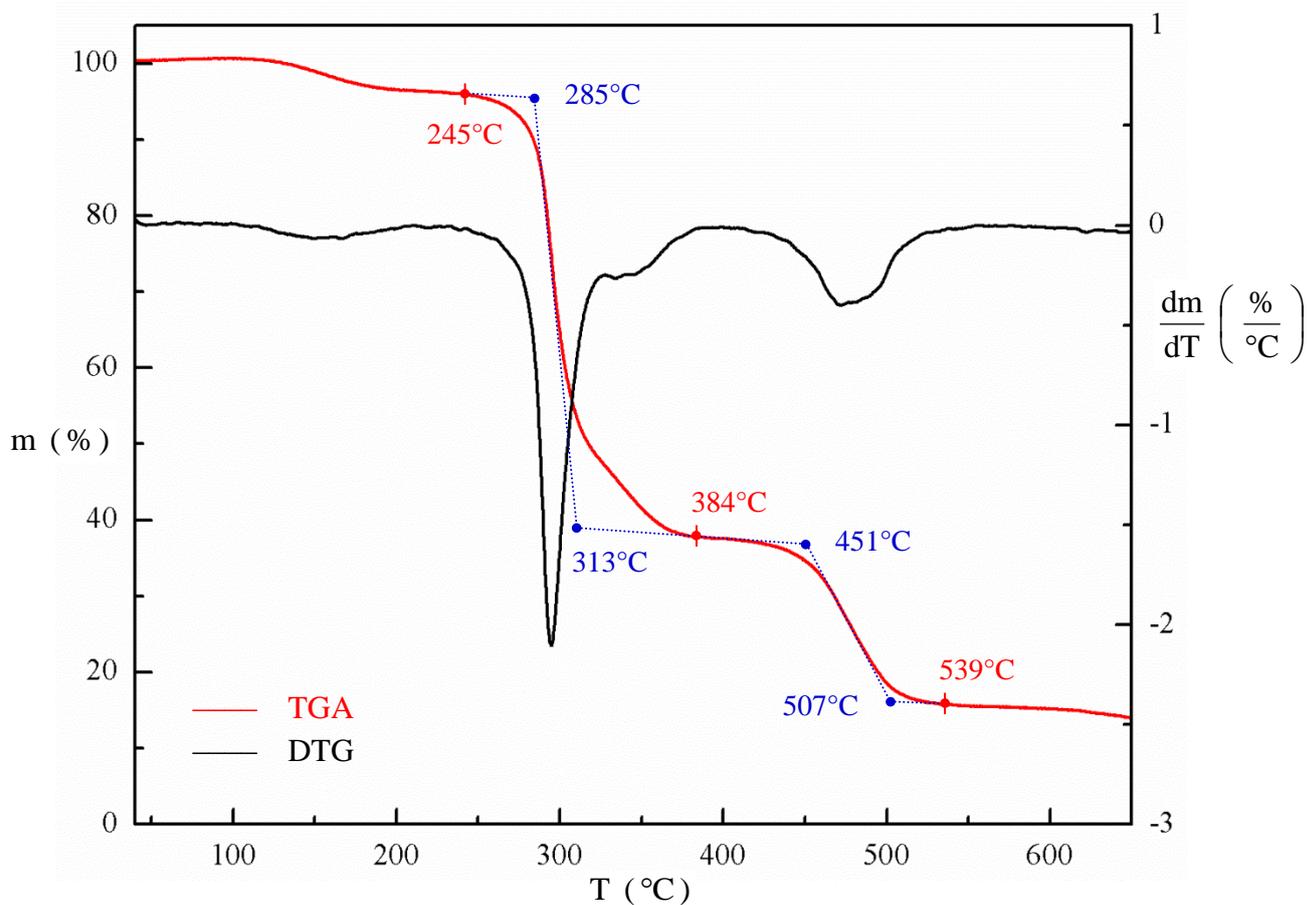


Tabela 5 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 6.

T (°C)	Discriminação
245	Temperatura do início do 1º processo de degradação
285	T _{onset} do 1º processo de degradação
313	T _{endset} do 1º processo de degradação
384	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
451	T _{onset} do 2º processo de degradação
507	T _{endset} do 2º processo de degradação
539	Temperatura do término do 2º processo de degradação

Figura 6 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/1 % (m/m) Nb₂O₅/50 kGy.

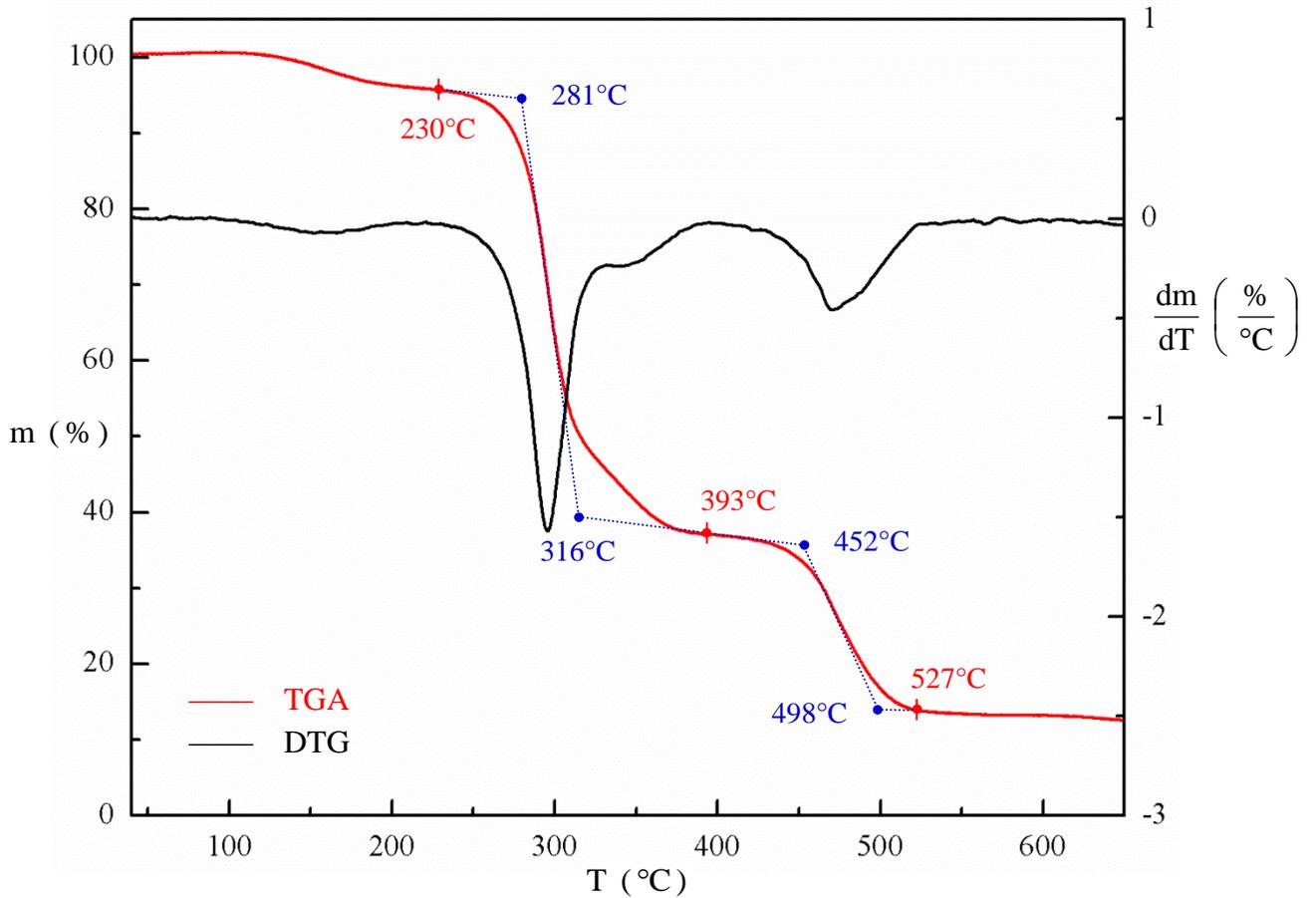


Tabela 6 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 7.

T (°C)	Discriminação
230	Temperatura do início do 1º processo de degradação
281	T _{onset} do 1º processo de degradação
316	T _{endset} do 1º processo de degradação
393	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
452	T _{onset} do 2º processo de degradação
498	T _{endset} do 2º processo de degradação
527	Temperatura do término do 2º processo de degradação

Figura 7 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/3 % (m/m) Nb₂O₅/0 kGy.

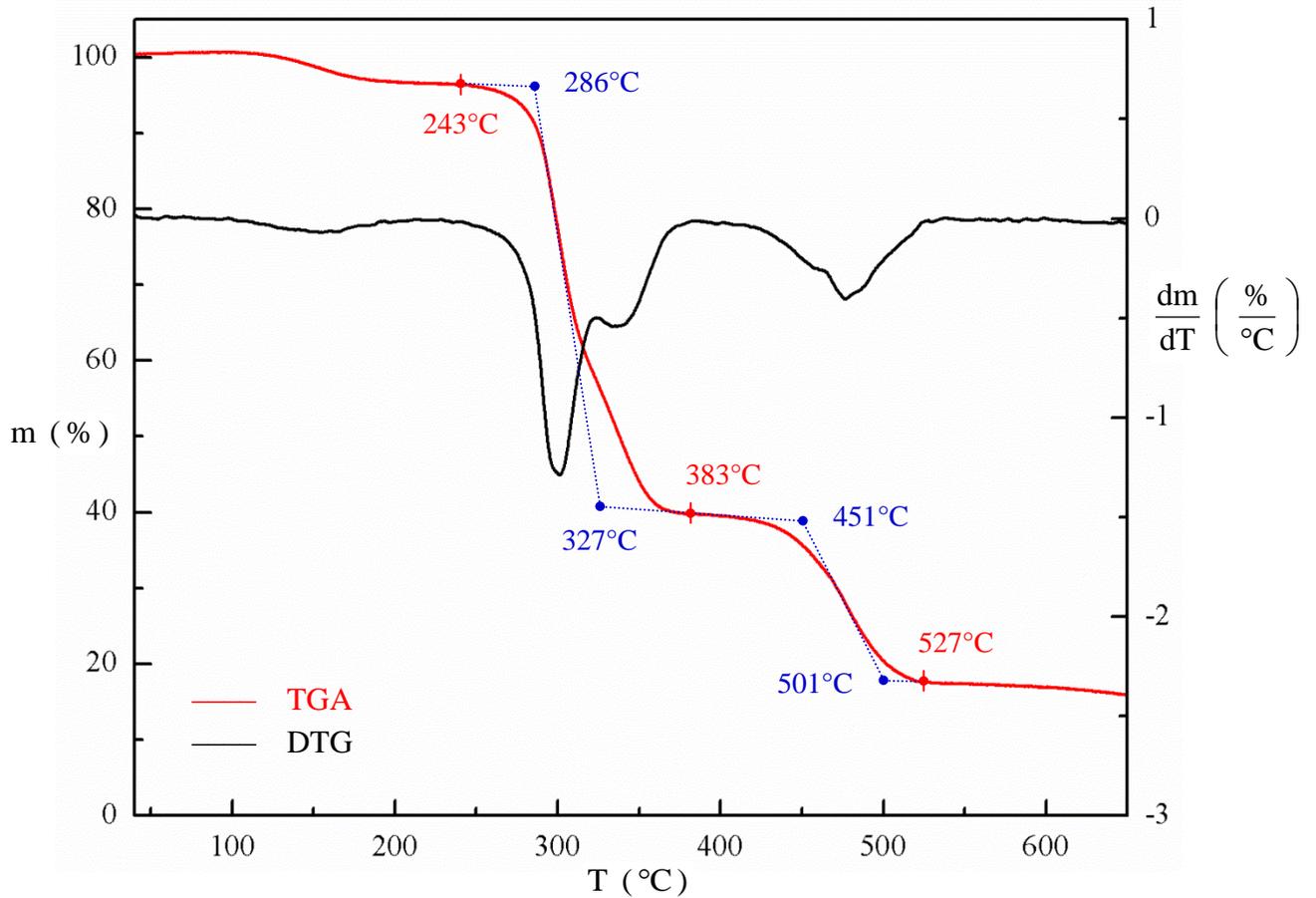


Tabela 7 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 8.

T (°C)	Discriminação
243	Temperatura do início do 1º processo de degradação
286	T _{onset} do 1º processo de degradação
327	T _{endset} do 1º processo de degradação
383	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
451	T _{onset} do 2º processo de degradação
501	T _{endset} do 2º processo de degradação
527	Temperatura do término do 2º processo de degradação

Figura 8 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/3 % (m/m) Nb₂O₅/25 kGy.

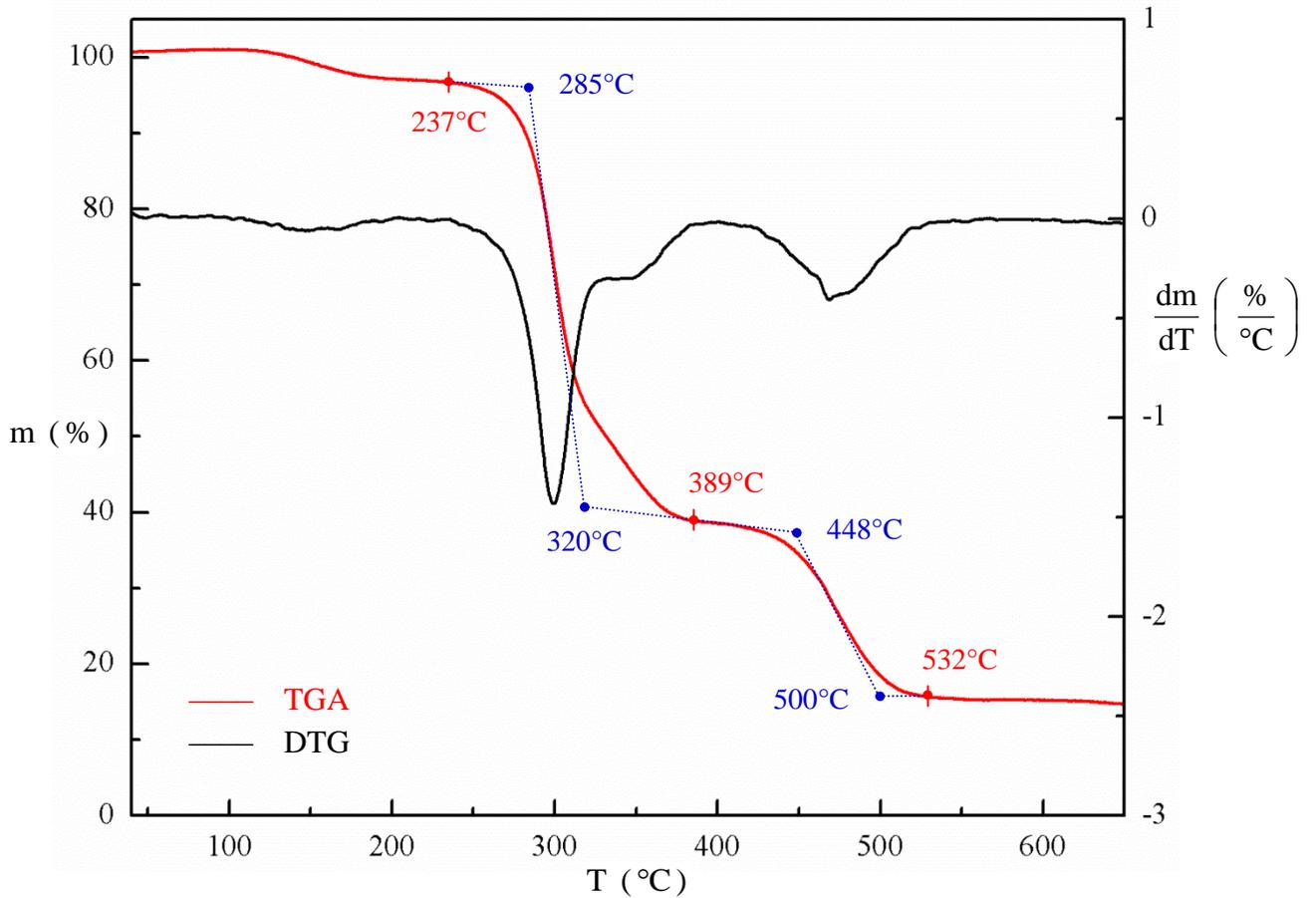


Tabela 8 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 9.

T (°C)	Discriminação
237	Temperatura do início do 1º processo de degradação
285	T _{onset} do 1º processo de degradação
320	T _{endset} do 1º processo de degradação
389	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
448	T _{onset} do 2º processo de degradação
500	T _{endset} do 2º processo de degradação
532	Temperatura do término do 2º processo de degradação

Figura 9 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/3 % (m/m) Nb₂O₅/50 kGy.

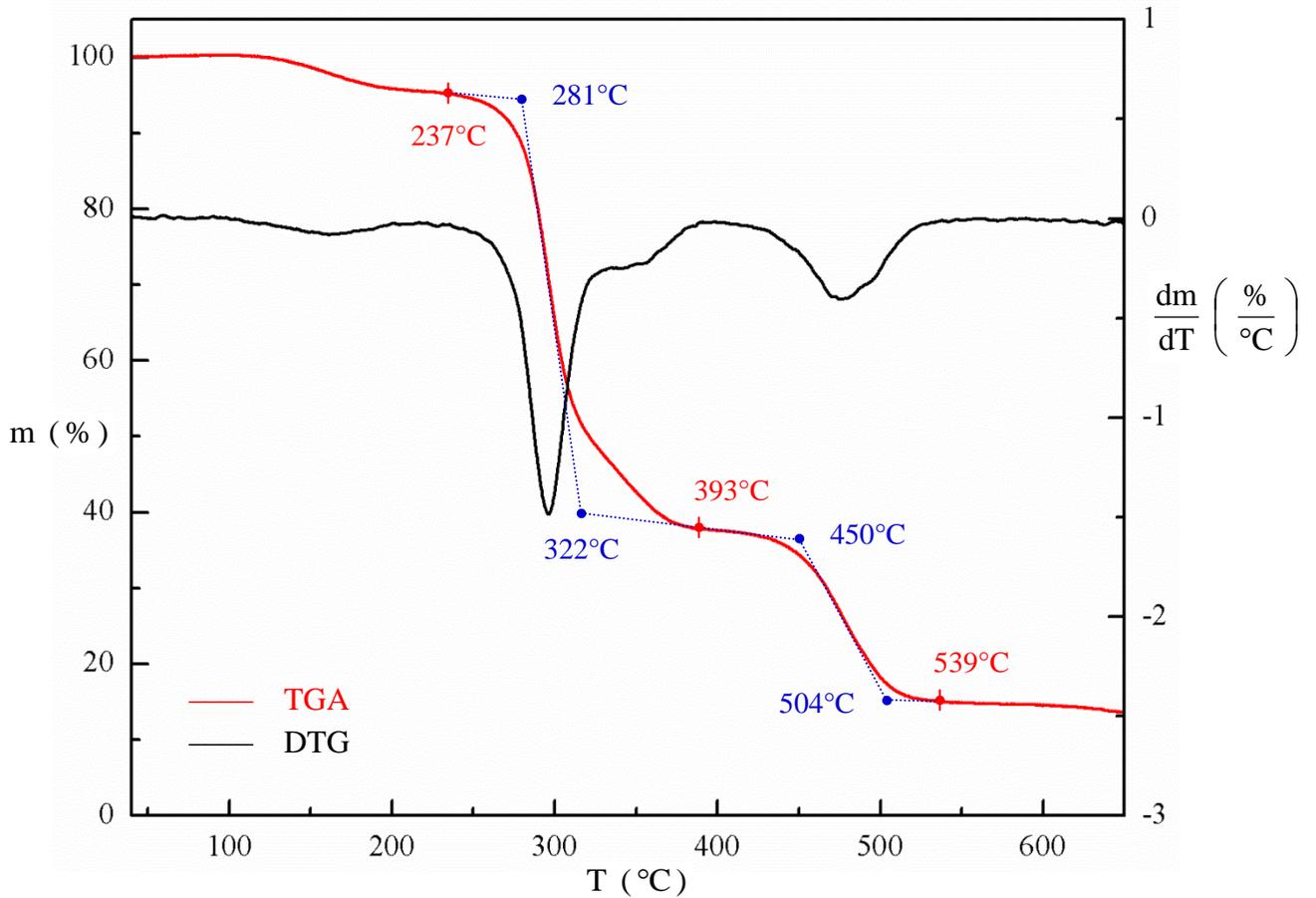


Tabela 9 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 10.

T (°C)	Discriminação
237	Temperatura do início do 1º processo de degradação
281	T _{onset} do 1º processo de degradação
322	T _{endset} do 1º processo de degradação
393	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
450	T _{onset} do 2º processo de degradação
504	T _{endset} do 2º processo de degradação
539	Temperatura do término do 2º processo de degradação

Figura 10 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/5 % (m/m) Nb₂O₅/0 kGy.

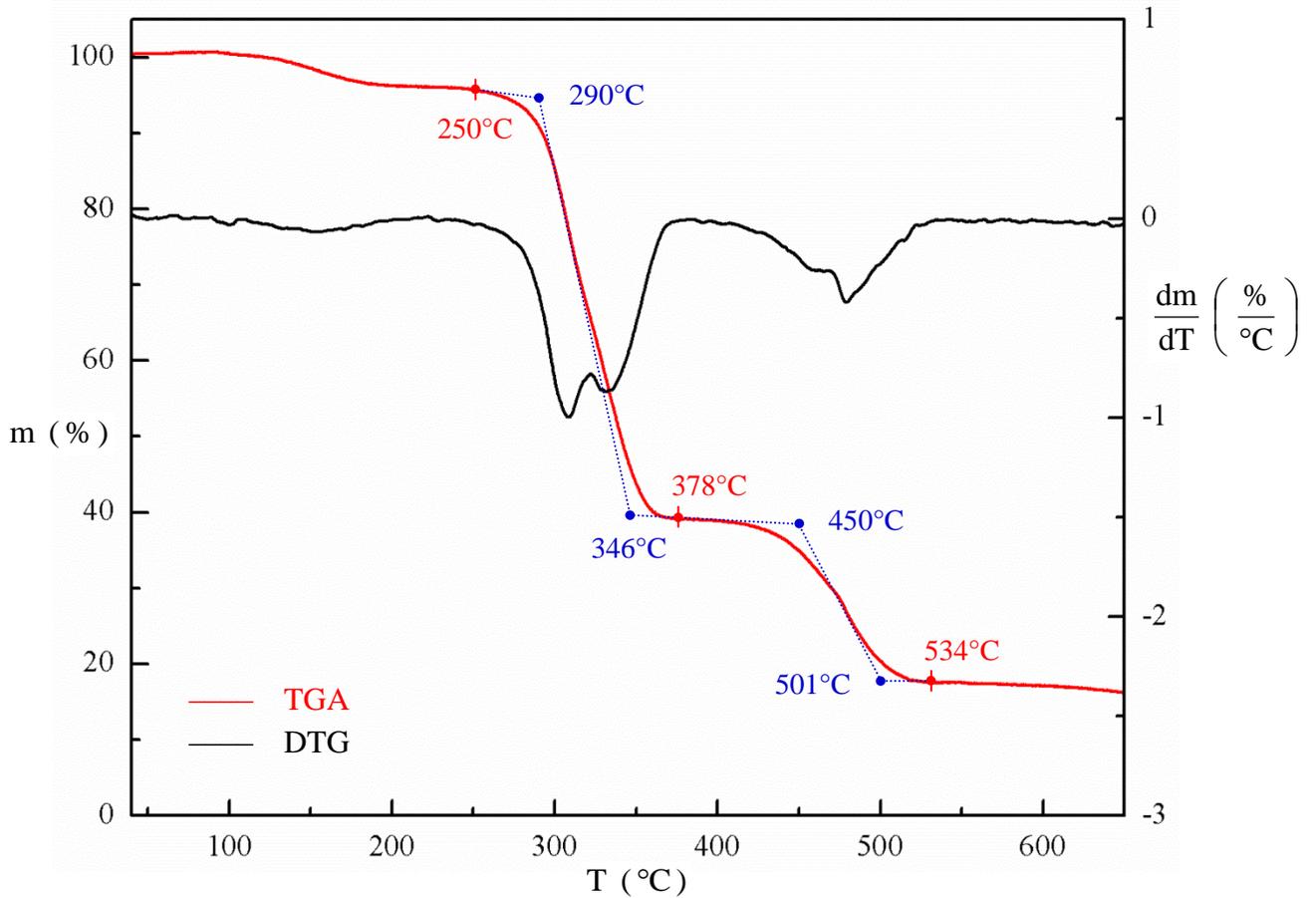


Tabela 10 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 11.

T (°C)	Discriminação
250	Temperatura do início do 1º processo de degradação
290	T _{onset} do 1º processo de degradação
346	T _{endset} do 1º processo de degradação
378	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
450	T _{onset} do 2º processo de degradação
501	T _{endset} do 2º processo de degradação
534	Temperatura do término do 2º processo de degradação

Figura 11 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/5 % (m/m) Nb₂O₅/25 kGy.

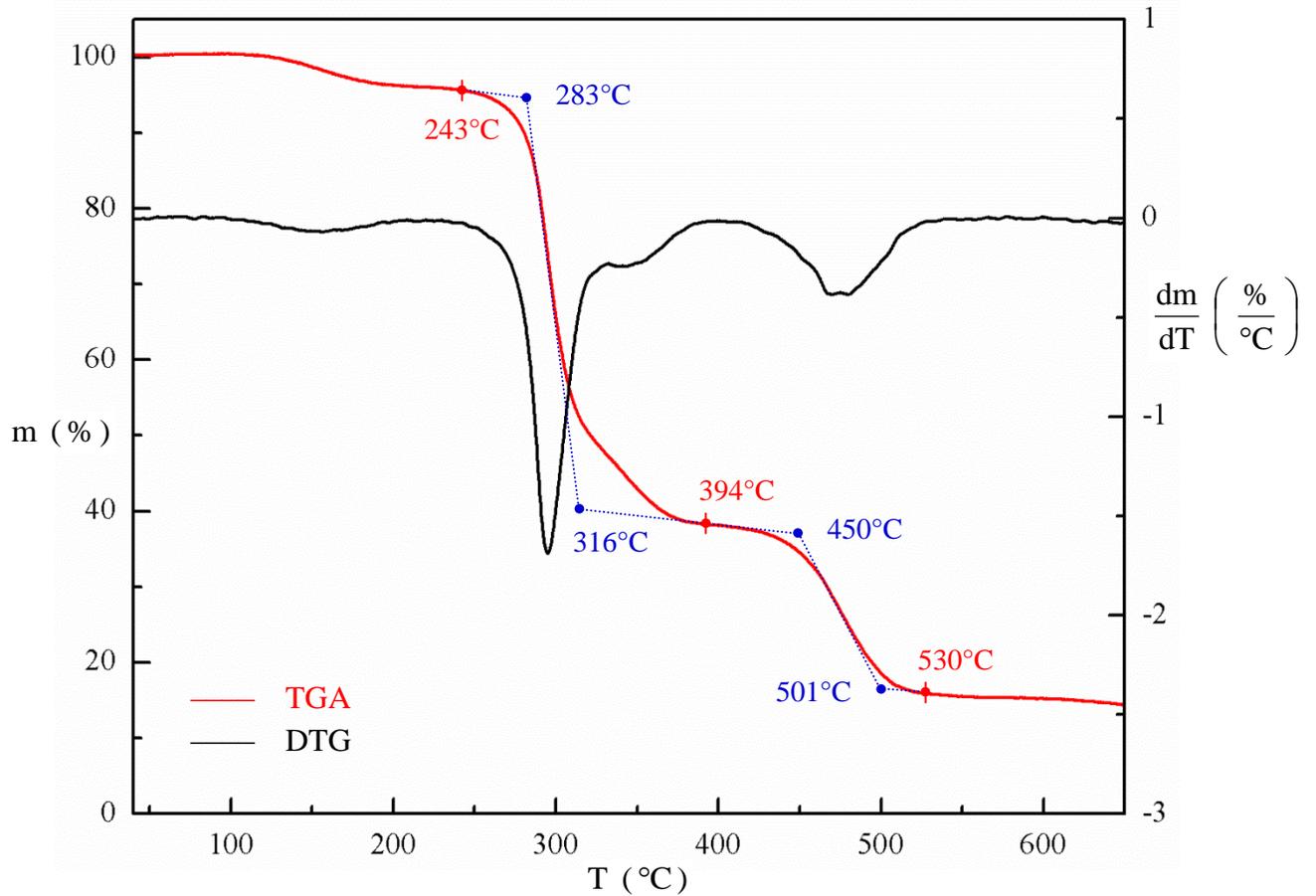


Tabela 11 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 12.

T (°C)	Discriminação
243	Temperatura do início do 1º processo de degradação
283	T _{onset} do 1º processo de degradação
316	T _{endset} do 1º processo de degradação
394	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
450	T _{onset} do 2º processo de degradação
501	T _{endset} do 2º processo de degradação
530	Temperatura do término do 2º processo de degradação

Figura 12 – Curvas de TGA e de DTG referentes à análise térmica da amostra de PVC/5 % (m/m) Nb₂O₅/50 kGy.

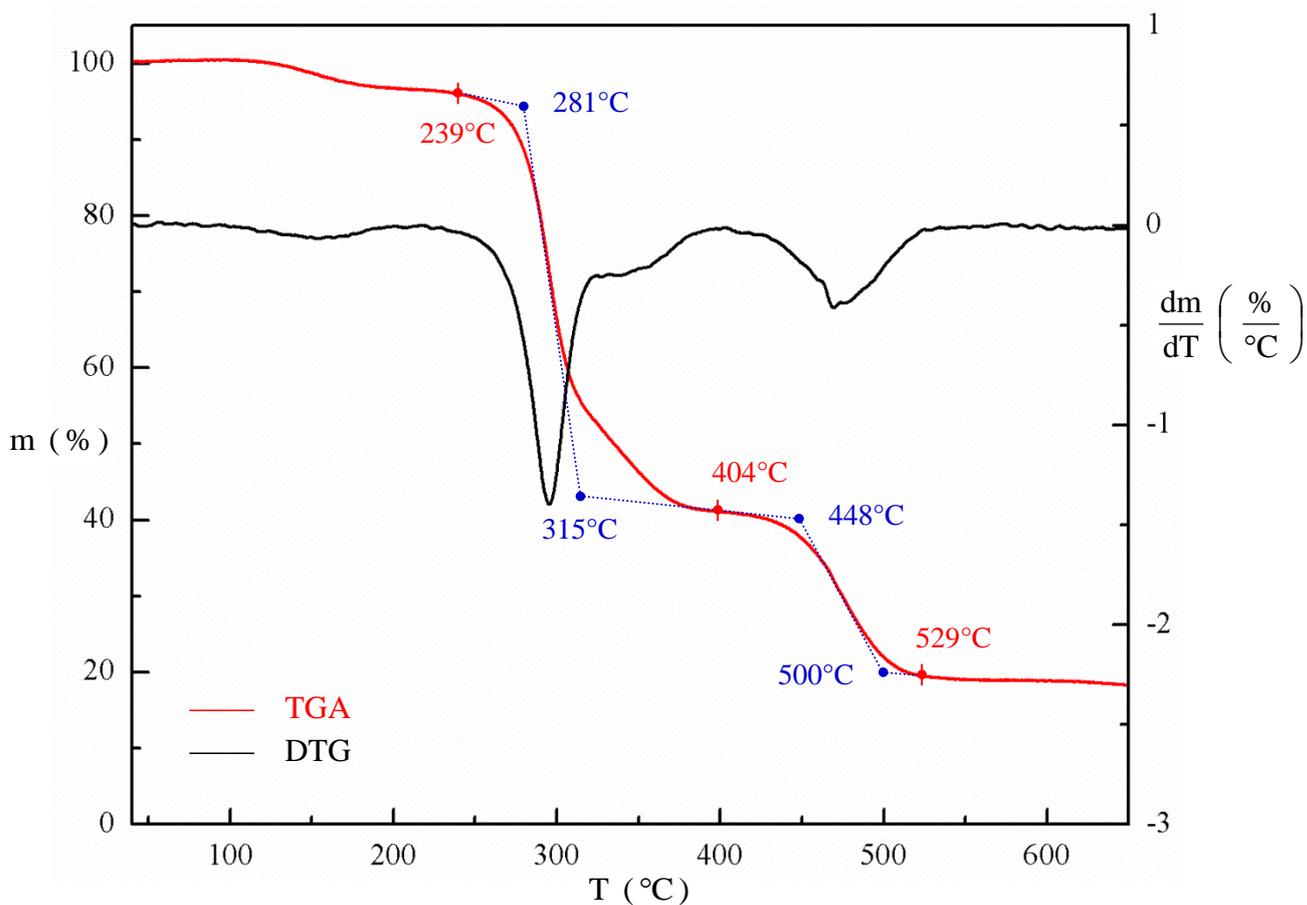


Tabela 12 – Discriminação das temperaturas indicadas na Figura 13.

T (°C)	Discriminação
239	Temperatura do início do 1º processo de degradação
281	T _{onset} do 1º processo de degradação
315	T _{endset} do 1º processo de degradação
404	Temperatura do término do 1º e do início do 2º processo de degradação
448	T _{onset} do 2º processo de degradação
500	T _{endset} do 2º processo de degradação
529	Temperatura do término do 2º processo de degradação

APÊNDICE F – DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Figura 1 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/0 kGy.

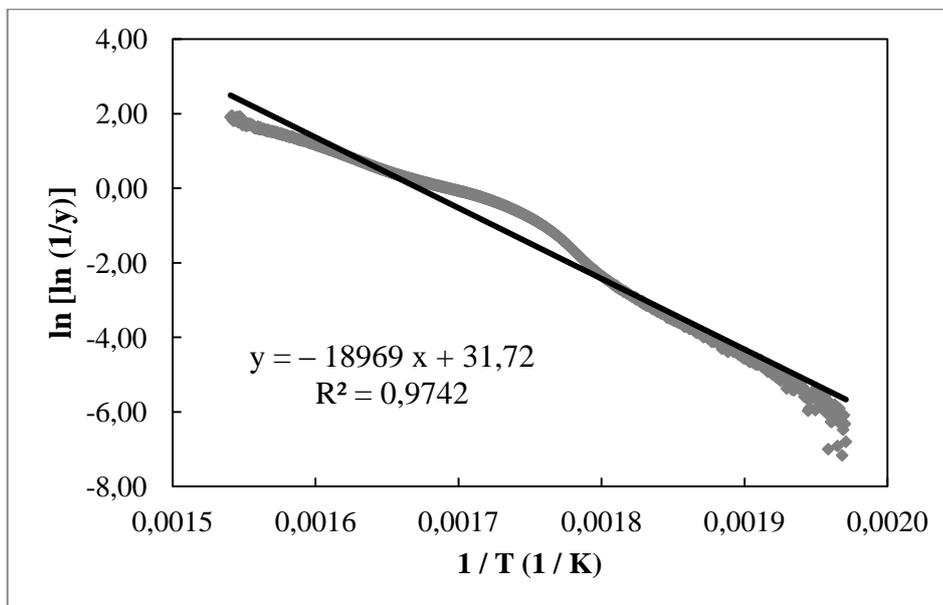


Figura 2 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/0 kGy.

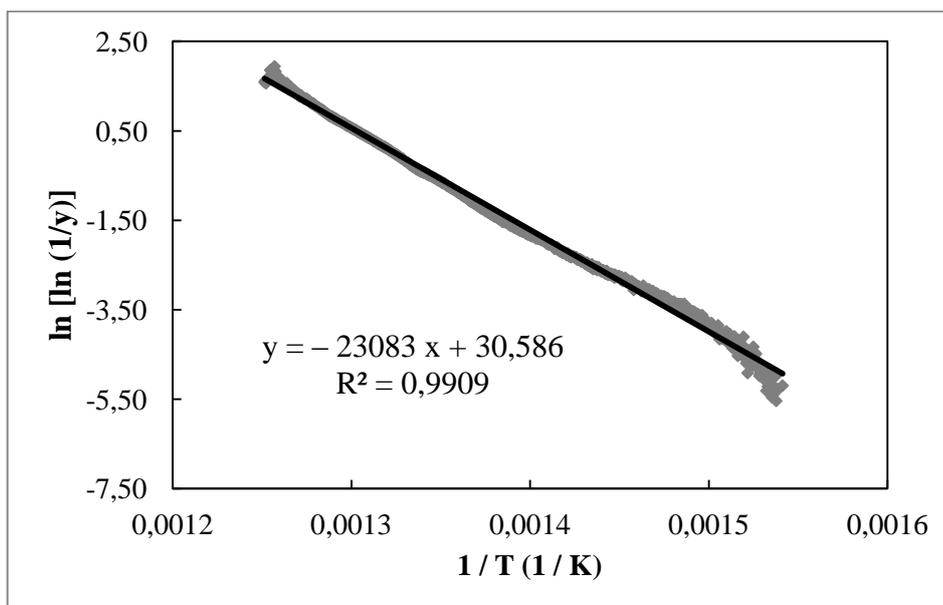


Figura 3 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/25 kGy.

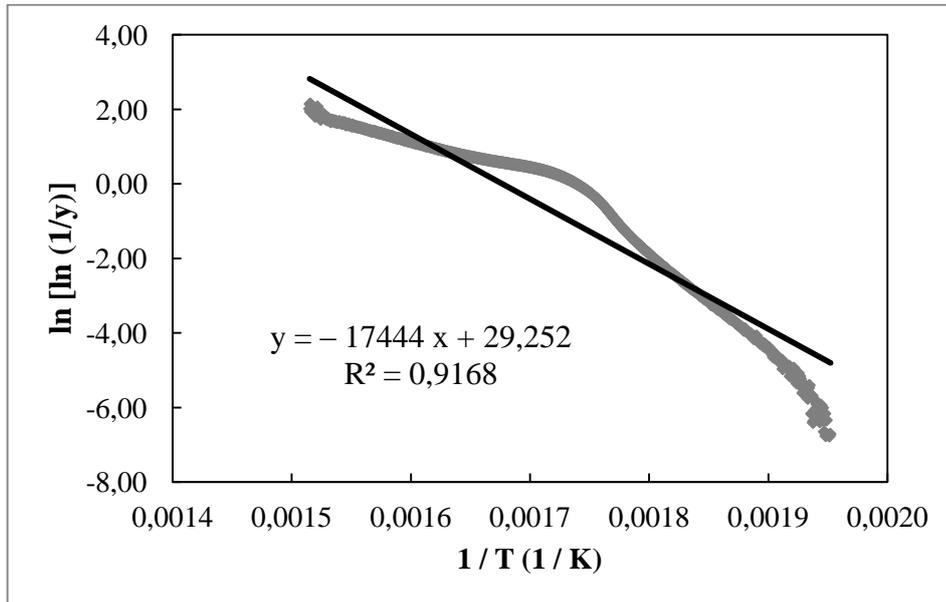


Figura 4 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/25 kGy.

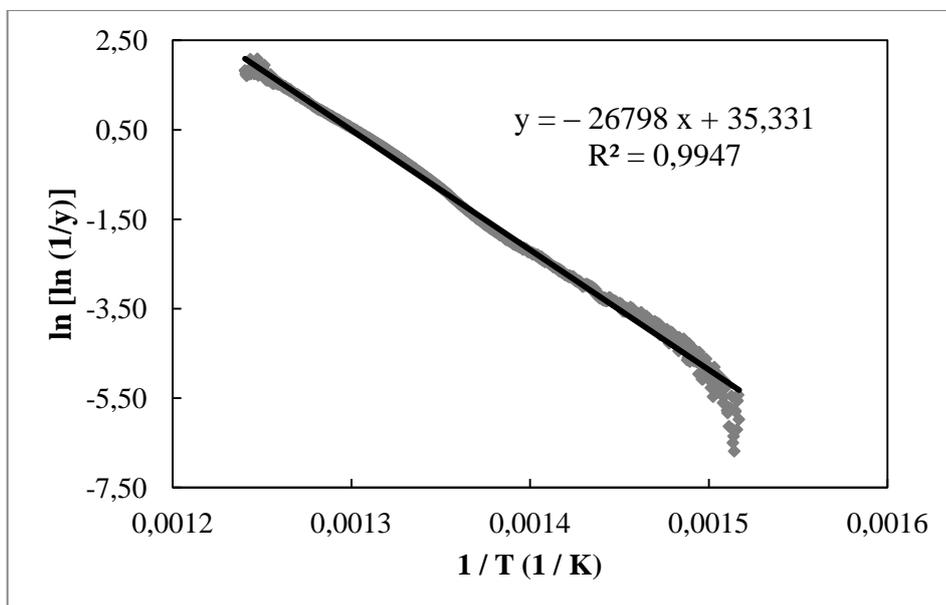


Figura 5 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/50 kGy.

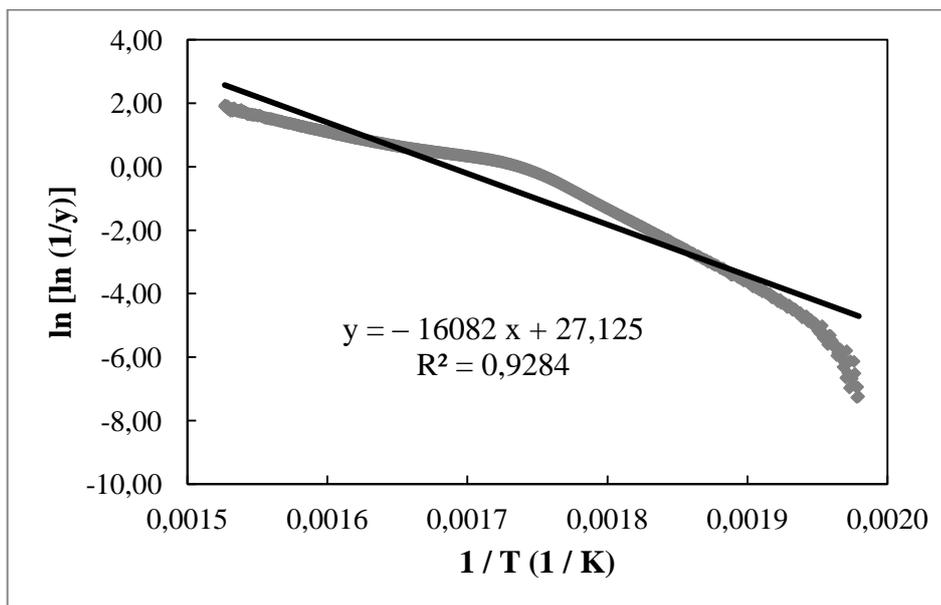


Figura 6 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/50 kGy.

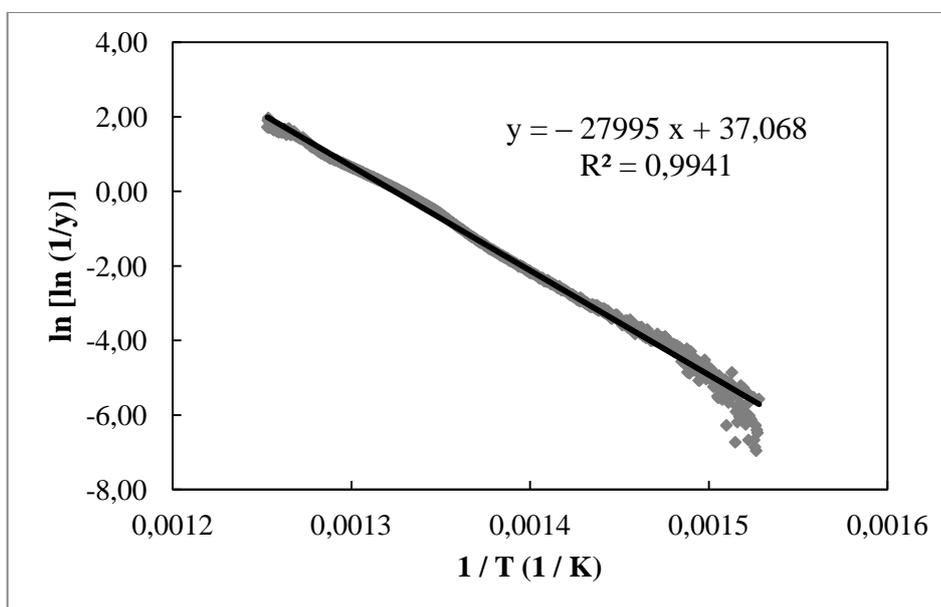


Figura 7 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/1 % Nb₂O₅/0 kGy.

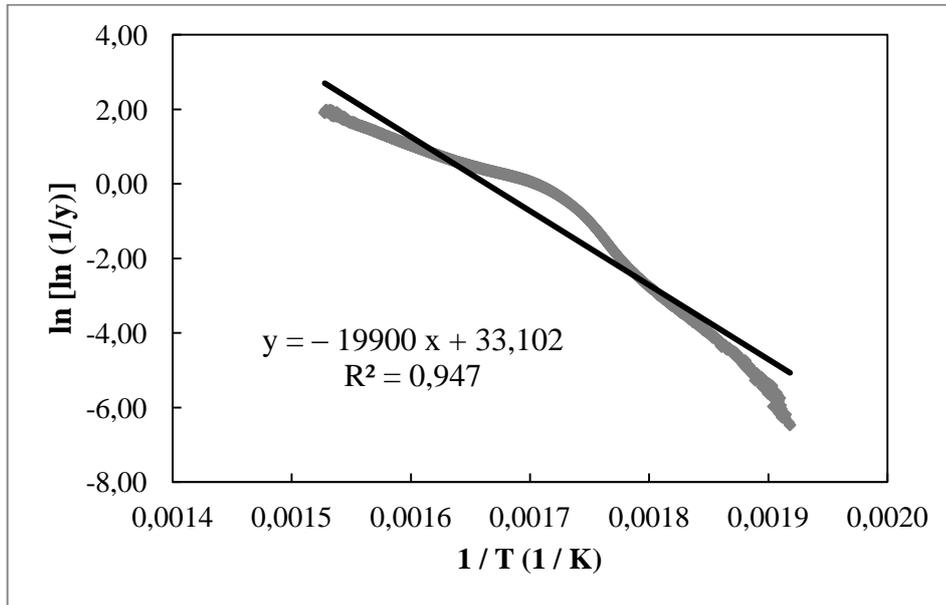


Figura 8 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/1 % Nb₂O₅/0 kGy.

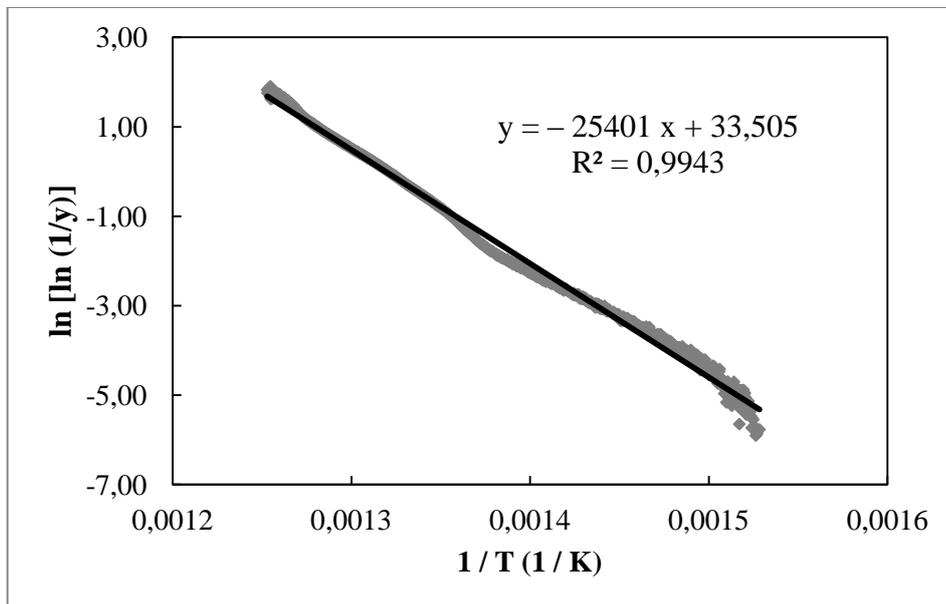


Figura 9 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/1 % Nb₂O₅/25 kGy.

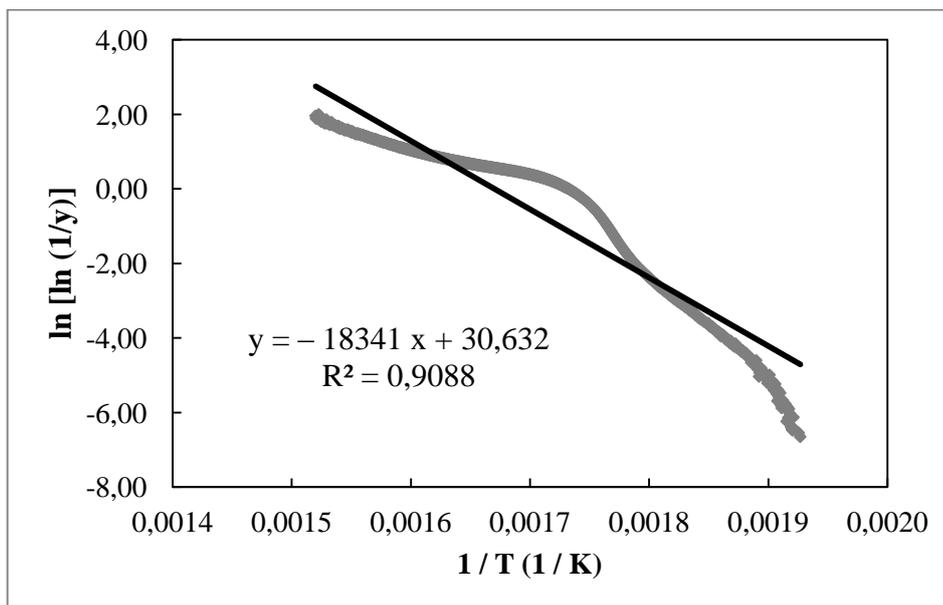


Figura 10 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/1 % Nb₂O₅/25 kGy.

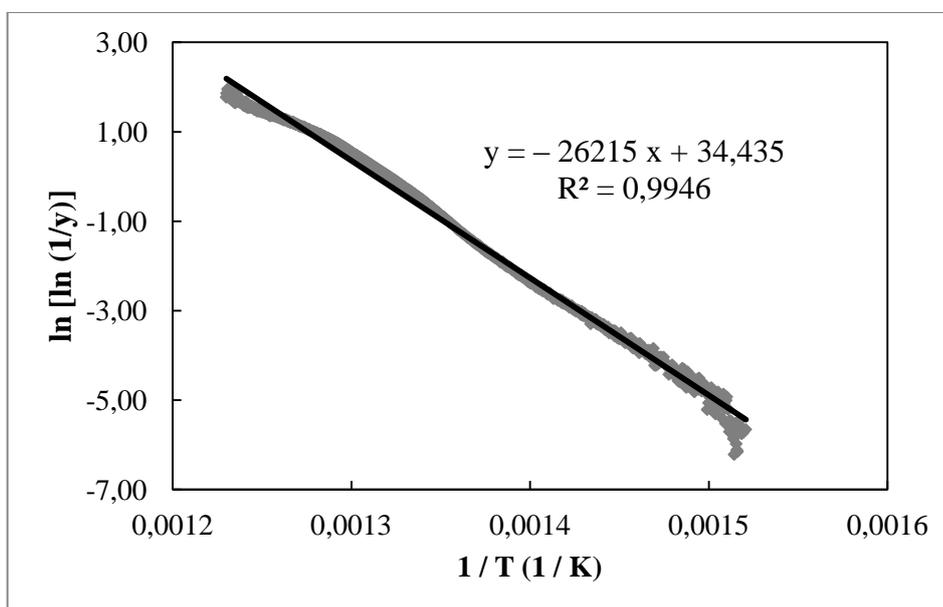


Figura 11 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/1 % Nb₂O₅/50 kGy.

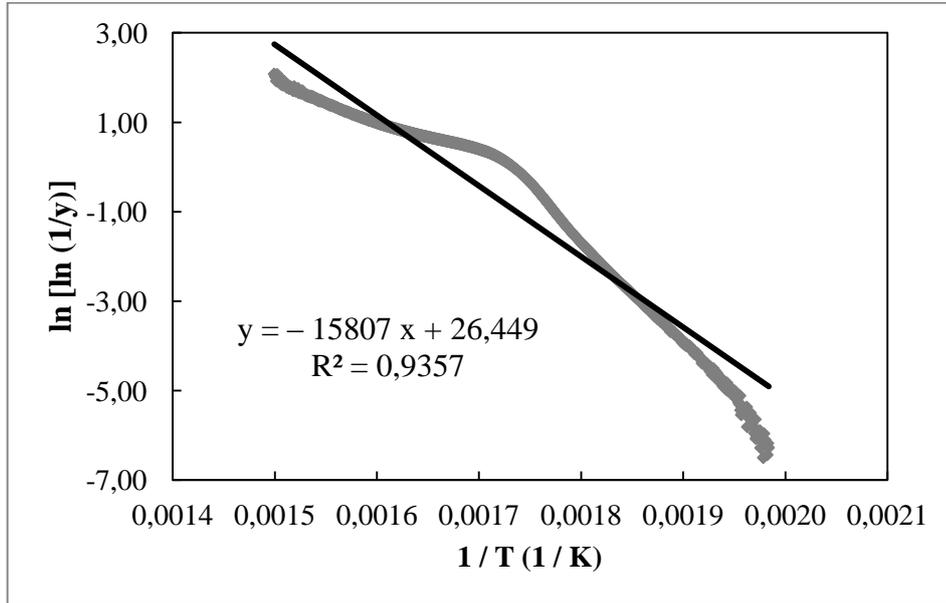


Figura 12 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/1 % Nb₂O₅/50 kGy.

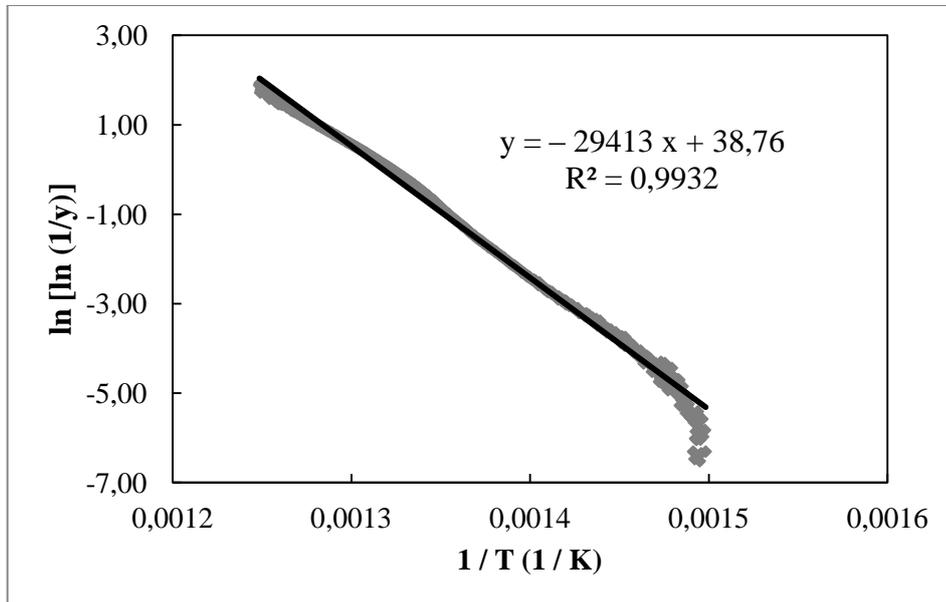


Figura 13 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/3 % Nb₂O₅/0 kGy.

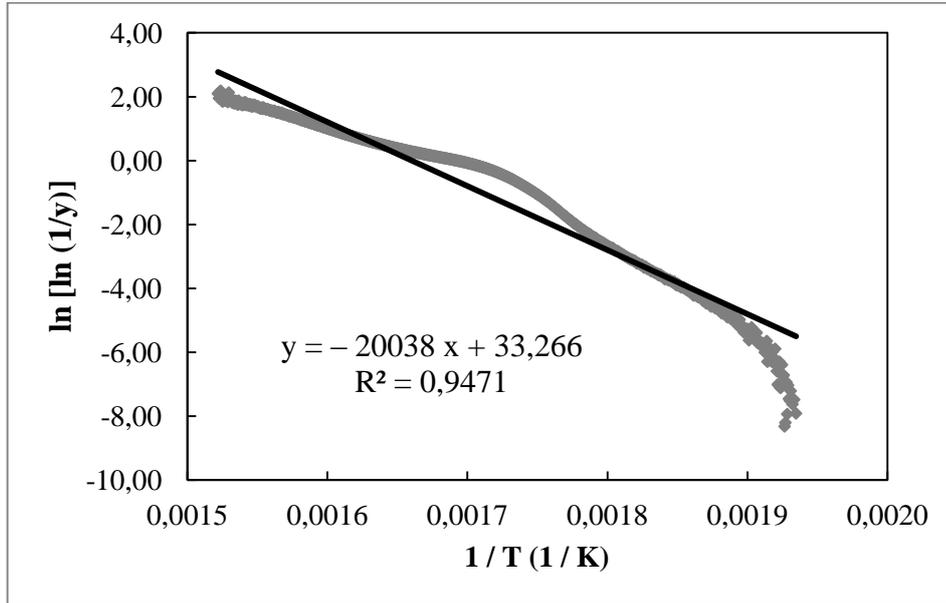


Figura 14 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/3 % Nb₂O₅/0 kGy.

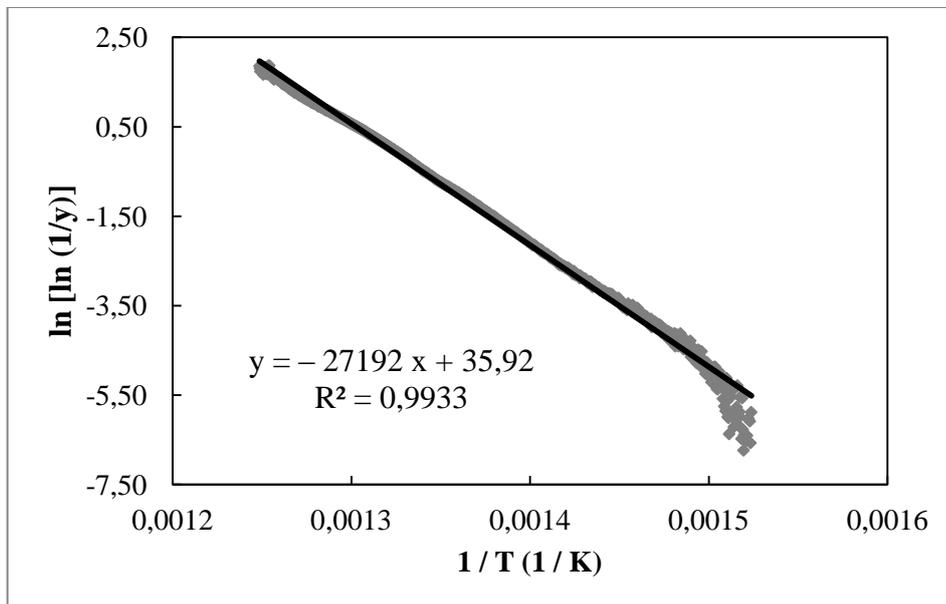


Figura 15 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/3 % Nb₂O₅/25 kGy.

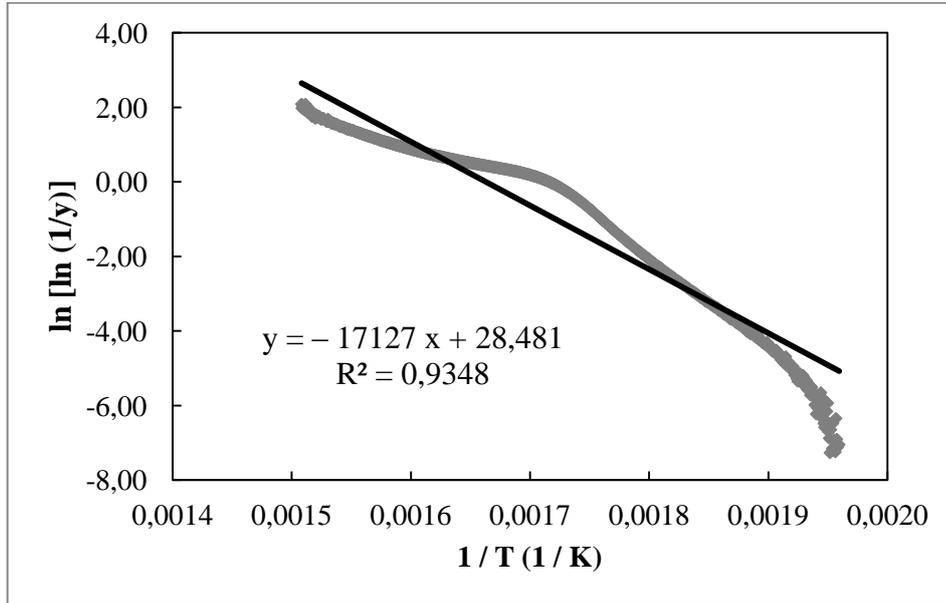


Figura 16 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/3 % Nb₂O₅/25 kGy.

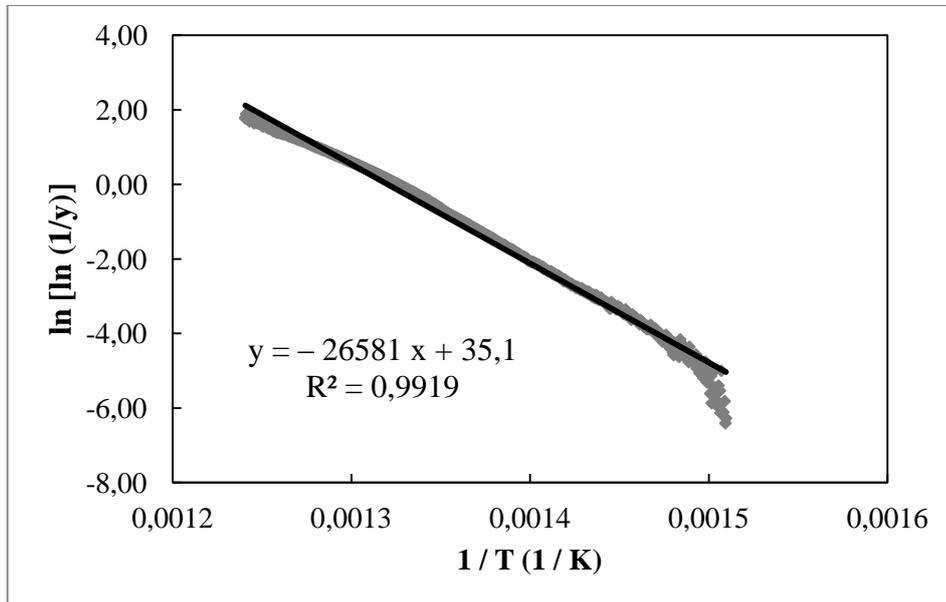


Figura 17 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/3 % Nb₂O₅/50 kGy.

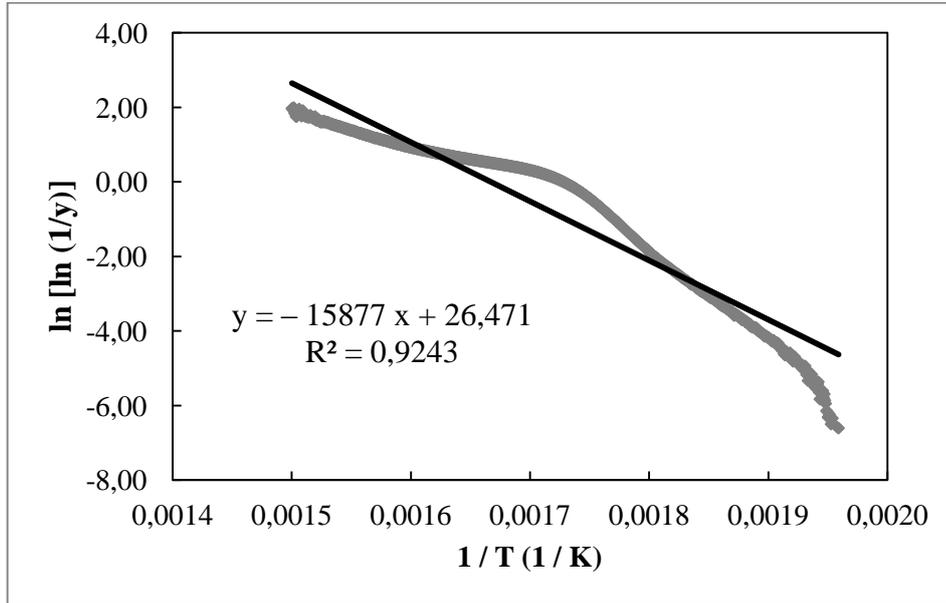


Figura 18 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/3 % Nb₂O₅/50 kGy.

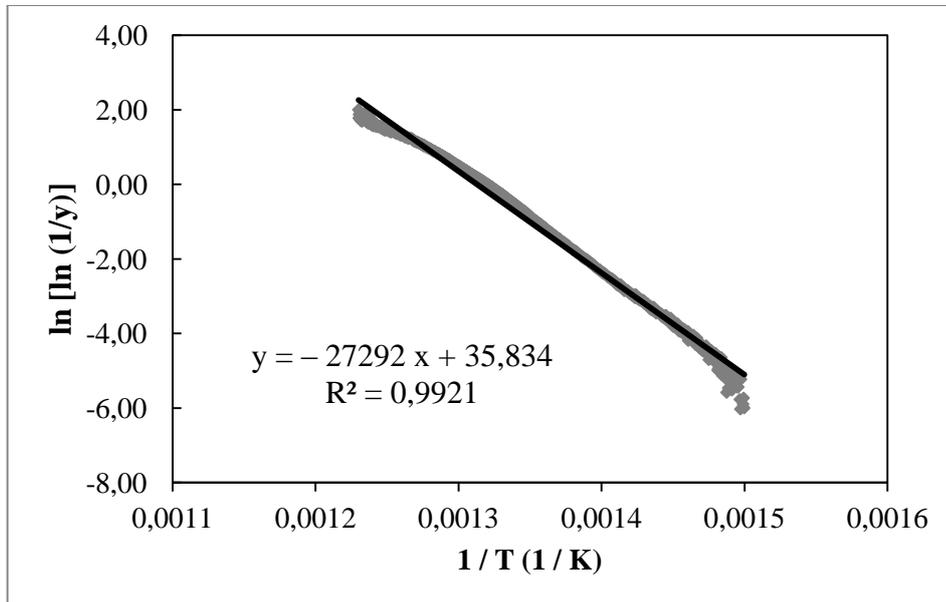


Figura 19 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/5 % Nb₂O₅/0 kGy.

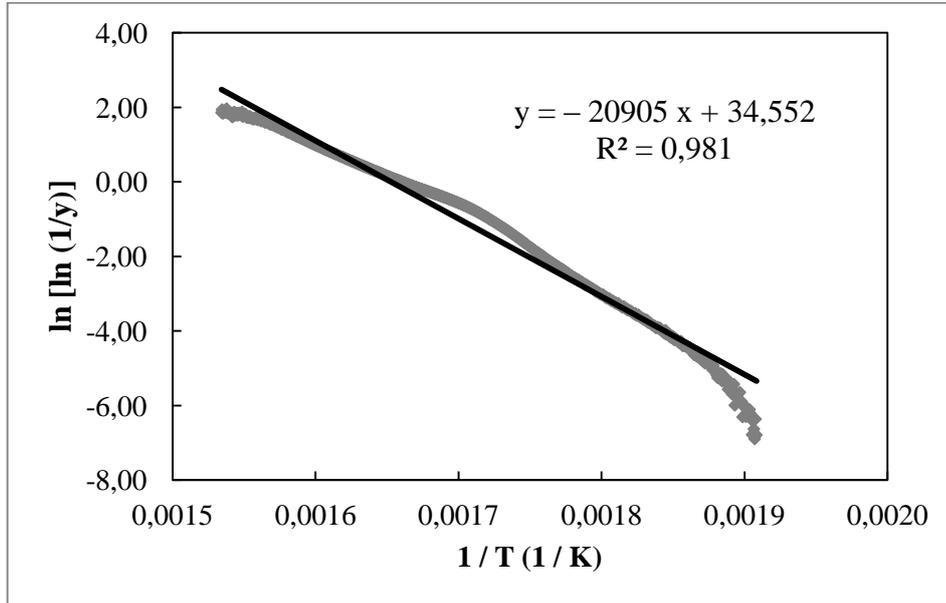


Figura 20 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/5 % Nb₂O₅/0 kGy.

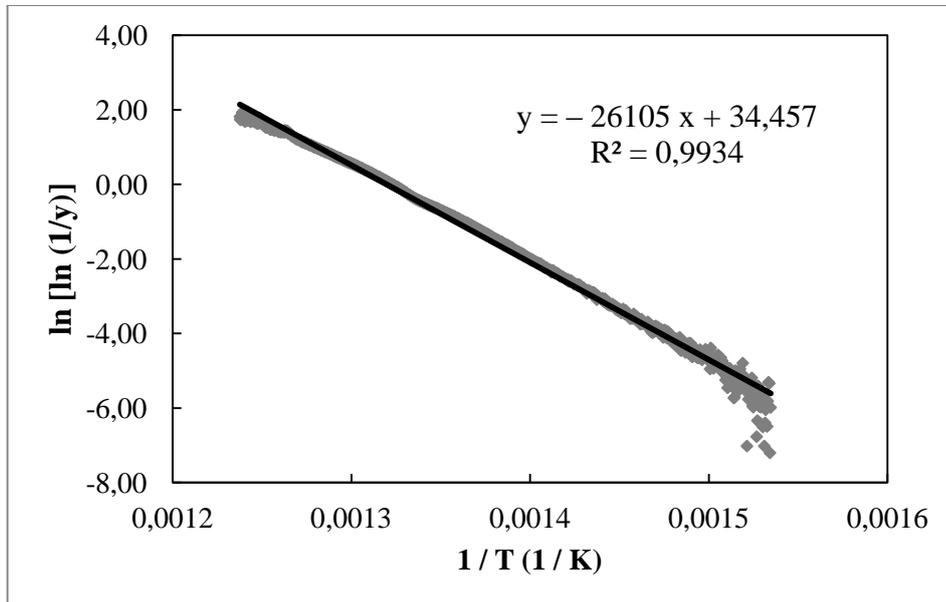


Figura 21 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/5 % Nb₂O₅/25 kGy.

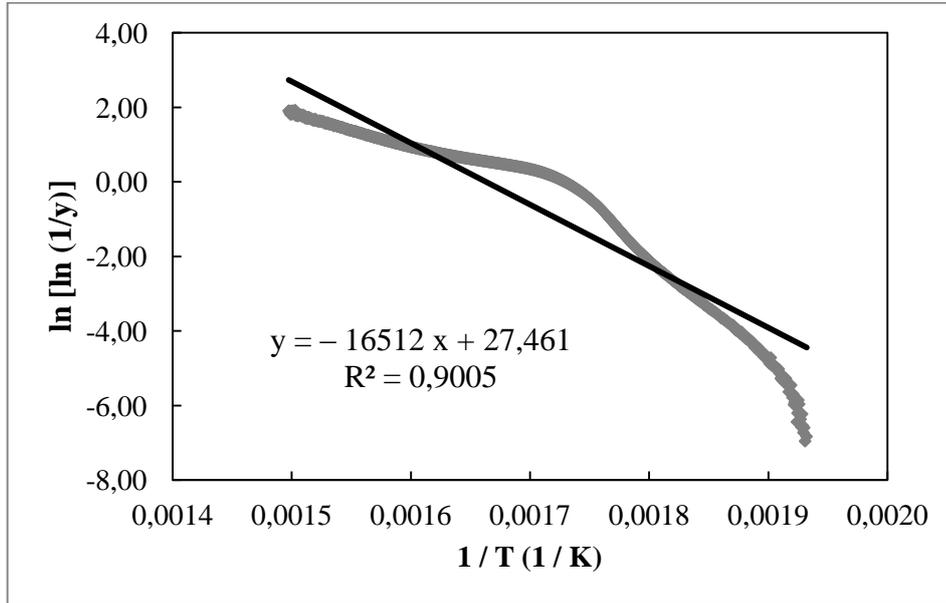


Figura 22 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/5 % Nb₂O₅/25 kGy.

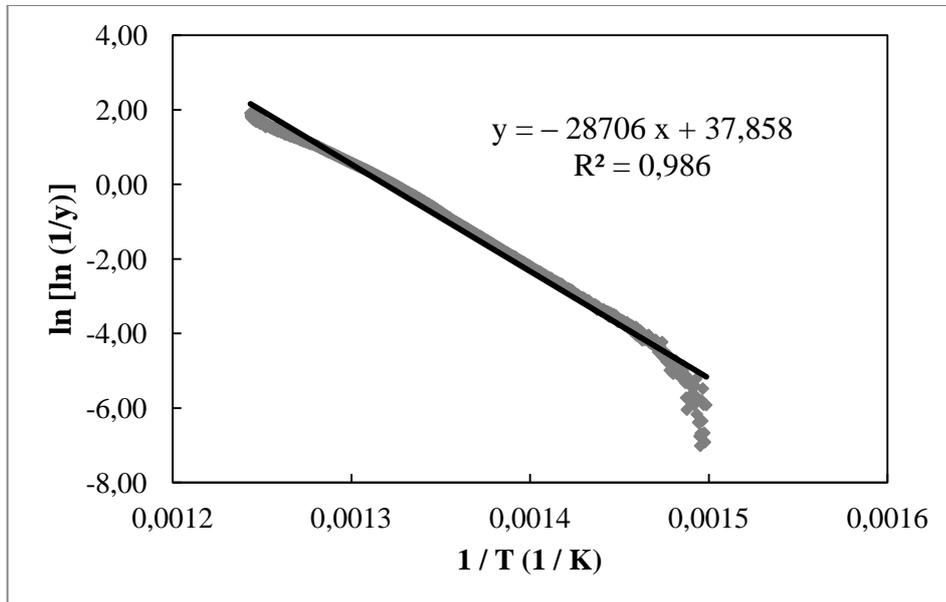


Figura 23 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do primeiro processo de degradação da amostra do filme de PVC/5 % Nb₂O₅/50 kGy.

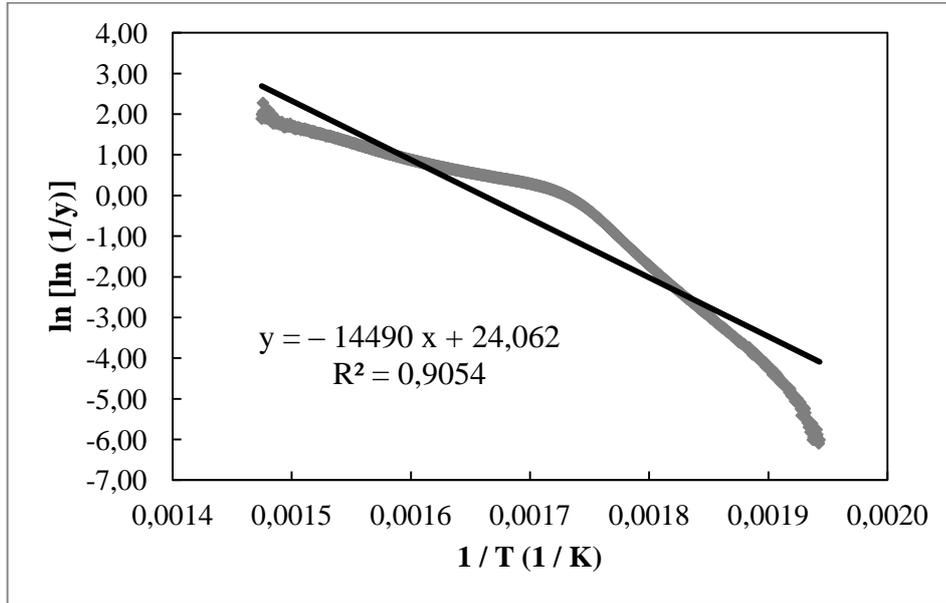


Figura 24 – Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do segundo processo de degradação da amostra do filme de PVC/5 % Nb₂O₅/50 kGy.

