UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS RADIOLÍTICOS NO POLI (ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) (EVA)

MARIA THALITA SIQUEIRA DE MEDEIROS

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo
Co-orientadora: Profa. Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo

Recife, PE
Março, 2016

MARIA THALITA SIQUEIRA DE MEDEIROS

INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS RADIOLÍTICOS NO POLI (ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) (EVA)

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares, área de Concentração: aplicação de radioisotópicos.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo
Co-orientadora: Profa. Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo

Recife, PE
Março, 2016

Catalogação na fonte

Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

M488i Medeiros, Maria Thalita Siqueira de.

Investigação dos efeitos radiolíticos no Poli (etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA). / Maria Thalita Siqueira de Medeiros. - Recife: O Autor, 2016.

84 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo.

Coorientadora: Prof. Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.

Inclui referências bibliográficas, apêndices e anexos.

1. EVA. 2. Irradiação gama. 3. Irradiação de alimentos. 4. Cabos elétricos. I. Araújo, Elmo Silvano de, orientador. II. Araújo, Patrícia Lopes Barros de, coorientadora. III. Título.

UFPE

CDD 621.48 (21. ed.) BDEN/2016-164. Cabos elétricos. I. Araújo, Elmo Silvano de, orientador. II. Araújo, Patrícia Lopes Barros de, coorientadora. III. Título.

UFPE

CDD 621.48 (21. ed.) BDEN/2016-16

Investigação do Efeitos Radiolíticos no Poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA)

Maria Thalita Siqueira de Medeiros

APROVADA EM: 04.03.2016

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Renata Francisca da Silva Santos – DEN/UFPE

Profa. Dra. Juliana de Almeida Yanaguizawa Lucena – IFPE/Ipojuca

---

Prof. Dr. Pietro Paolo Jorge Corrêa Greco P. Oliveira e Silva – IFPE/Ipojuca

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

AGRADECIMENTOS

Gratidão à *Nhanderú* (Deus em Tupi-Guarani), por todas as coisas acontecerem nos momentos certos e nas horas certas.

Aos meus familiares Sônia Amorim, Polyana Siqueira e Thaísa Medeiros, pelo carinho, conselho e afeto.

Ao meu namorado Bruno José, pelo amor, carinho, compreensão, paciência e cuidado.

Aos meus orientadores, professor Dr. Elmo Silvano de Araújo e à professora Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo, pelas orientações, apoio e paciência durante as pesquisas.

Às professoras Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino e Dra. Renata Francisca da Silva Santos, pelas contribuições para o desenvolvimento dos experimentos.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas: Eduardo Abath, Ingrid Melo, Lindomar Avelino, Luiz Gustavo, Natércia Antunes, Pietro Paolo, Roberta Cristina e Valdilene Oliveira, pela torcida, convívio e amizade sincera.

Ao amigo Me. Paulo Correia, pela amizade sincera, orientação e paciência diante das dúvidas e medos que lhe confessei.

Aos amigos Tiago Lopes e Reginaldo Lima, do Departamento de Engenharia Química da UFPE pela contribuição e orientação dos experimentos.

Aos amigos Dr. Jairo Dias, Zacarias, Maria Araújo e Josenildo, do Departamento de Energia Nuclear da UFPE, por acreditarem que conseguiria chegar até o final.

Aos amigos George Cavalcanti e João Pacífico, que contribuíram muito para as interpretações e conclusões deste trabalho.

À FACEPE, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro ao Projeto

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Seja humilde, e permanecerás íntegro.
Curva-te, e permanecerás ereto.
Esvazia-te, e permanecerás repleto.
Gasta-te, e permanecerás novo.
O sábio não se exibe, por isso brilha.
Ele não se faz notar, e por isso é notado.
Ele não se elogia, e por isso tem mérito.
E, porque não está competindo,
ninguém no mundo pode competir com ele.”
Lao Zi

RESUMO

O Poli (etileno-*co*-acetato de vinila), EVA, é um copolímero da família das olefinas. É obtido por meio da polimerização em cadeia via radical livre, usualmente utilizando oxigênio e/ ou peróxidos orgânicos para a geração de radicais iniciadores da polimerização do etileno e do acetato de vinila, à alta temperatura e pressão. Seu uso varia de acordo com o teor de acetato de vinila na sua composição e entre suas utilidades estão o seu uso na composição de embalagens plásticas flexíveis para alimentos irradiados e revestimento para cabos elétricos. Diante disso, é importante analisar os efeitos causados pela radiação gama nestas embalagens e nos revestimentos destes cabos. Neste trabalho, a investigação dos efeitos da irradiação gama no EVA foi dividida em duas partes: a primeira para doses mais baixas, entre 5 e 30kGy, utilizadas na irradiação de alimentos e radioesterilização de artefatos médicos, utilizando filmes de EVA com 25% e 40% de acetato de vinila em sua composição. E a segunda para doses mais altas, (doses de 250 -1000kGy), nas quais os cabos elétricos utilizados em usinas nucleares são expostos, utilizando o EVA a 12%, 25% e 40% em formato de *pellets*. Para a primeira parte foram preparados 12 filmes de EVA a 25% e 18 filmes de EVA a 40% pelo método *casting film* sendo, para o EVA a 40% foram preparados três filmes para cada doses: 5kGy, 10kGy, 15kGy, 20kGy e 30kGy. Para o EVA a 25% foram preparados 3 filmes para cada dose: 10kGy, 20kGy e 30kGy. Os três filmes restantes, de cada amostra sem irradiação, foram separados para serem amostras de referência. Nos ensaios de viscosidade foi observado que a massa molar viscosimétrica média aumentou para todas as amostras, tanto do EVA a 25% quanto do EVA a 40%, evidenciando a predominância do efeito de reticulação das macromoléculas. As propriedades de degradação térmica e de índice de refração não sofreram mudanças significativas após a irradiação. Na análise de molhabilidade, o ângulo de contato apresentou ligeiro decréscimo no EVA a 40% para a dose de 20kGy. Na análise de FT-IR o pico de absorção atribuído ao grupo metileno sofreu modificações marcantes decorrente da radiólise no copolímero para o EVA a 40% e para o EVA a 25% houve mudanças em todos os picos. Para a segunda parte, as amostras em *pellets* foram irradiadas a 250kGy, 500kGy e 1000kGy. Foram analisadas as propriedades de degradação térmica em atmosferas diferentes e foram observadas mudanças significativas quando as amostras foram expostas à atmosfera de oxigênio. Para as análises de FT-IR foram observadas poucas modificações nos picos para todas as amostras. Os resultados mostraram que é mais favorável o uso do EVA como uma camada intermediária na composição de embalagens de alimentos por conta da sua boa propriedade de barreira. E para o uso do EVA em revestimento de cabos elétricos é interessante incorporar ao polímero produtos que aumentem sua resistência à degradação térmica e a radiação.

Palavras-chave: EVA; irradiação gama; irradiação de alimentos; cabos elétricos

ABSTRACT

Poly (ethylene-co-vinyl acetate), EVA, is a copolymer of olefins family. It is obtained by chain polymerization by free radical, usually using oxygen and/or organic peroxides to generate radical initiators of ethylene polymerization and vinyl acetate, under high temperature and pressure. Its use varies depending on the vinyl acetate content in its composition and among its utilities are the use in composition of flexible plastic packaging for irradiated foods and coating for electrical cables. Therefore, it is important to analyze the gamma radiation effects in these packages. In this study, the investigation of gamma irradiation effects on EVA was divided into two parts: the first one for lower doses between 5 and 30kGy, used in food irradiation and medical devices radiosterilization, using EVA films with 25% and 40% of vinyl acetate in its composition. And the second to highest dose (dose between 250 - 1000kGy), in which the electric cables used in nuclear power plants are exposed, using EVA with 12%, 25% and 40% in pellet form. For the first part were prepared 12 EVA films at 25% and 18 EVA films at 40% by casting film method, being for EVA of 40% prepared three films for each dose: 5kGy, 10kGy, 15kGy, 20 kGy and 30kGy. For the EVA at 25% were prepared three films for each dose: 10 kGy, 20 kGy and 30kGy. The remaining three films of each sample without irradiation were separated for reference samples. In viscosity experiments it was observed that average viscosimetric molecular weight increased for all samples, EVA at 25% and 40%, indicating the predominance of macromolecule reticulation effect. The properties of thermal degradation and refractive index did not change significantly after irradiation. At the wettability analysis, the contact angle showed slight decrease in EVA to 40% at the dose of 20 kGy. In the FT-IR analysis, the absorption peak assigned to methylene group undergoes remarkable changes resulting from copolymer radiolysis for EVA at 40%; for EVA at 25% were no changes at all peaks. For the second part, the pellets samples were irradiated with 250kGy, and 500kGy 1000kGy. The thermal degradation properties were examined in different atmosphere and significant changes were observed when the samples were exposed to an oxygen atmosphere. For the FT-IR analyzes were observed few changes in peak for all samples. The results showed that it is more favorable to use EVA as an intermediate layer in the composition of food packaging because of their good barrier property. And the use of EVA in electrical cable sheathing is interesting to incorporate into the product polymer to increase its resistance to thermal degradation and radiation.

Keywords: EVA; gamma irradiation; food irradiation; electric wires

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química do: Etileno (Et), Acetato de vinila (Av) e do Poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA)..... 15
Figura 2 – Etapas da polimerização em cadeia do EVA via radical livre..... 16
Figura 3 – Estrutura morfológica do EVA..... 17
Figura 4 – Mecanismos de permeabilidade em embalagens alimentícias..... 20
Figura 5 – Principais componentes de um fio ou cabo elétrico..... 21
Figura 6 – Exemplos de fio condutor elétrico (a) e cabo condutor elétrico (b)..... 22
Figura 7 – Curva de distribuição de massa molar em um polímero..... 25
Figura 8 – Possíveis reações das interações do polímero com a radiação ionizante..... 28
Figura 9 - Processo de reticulação por irradiação ionizante..... 29
Figura 10 – Processo de cisão na cadeia principal por irradiação ionizante..... 29
Figura 11 – Ciclo completo de reações de auto-oxidação polimérica..... 31
Figura 12 - Comportamento de um fluido escoando em um tubo capilar..... 33
Figura 13 - Ilustração do ângulo de contato de uma superfície com (a) alta molhabilidade, (b) molhabilidade parcial e (c) baixa molhabilidade. 36
Figura 14 – Viscosidade reduzida em função da concentração do EVA40f..... 43
Figura 15 – Relação da Mv do EVA40f com a dose absorvida..... 44
Figura 16 – Relação da Mv do EVA25 com a dose absorvida..... 45
Figura 17 – Relação a para o EVA40f..... 46
Figura 18 – Relação a para o EVA25f..... 46
Figura 19 - Termograma do EVA40f sem irradiação..... 47
Figura 20 - Termograma do EVA com e sem irradiação em atmosfera de nitrogênio..... 49
Figura 21 - Espectro de FT-IR do EVA40f sem irradiação..... 50
Figura 22 - Espectros de FT-IR do EVA40f irradiado a 0kGy, 5kGy, 10kGy e 20kGy..... 51
Figura 23 - Espectros de FT-IR do EVA25 irradiado a 0kGy, 10kGy, 20kGy e 30kGy..... 52
Figura 24 - Termograma do EVA irradiado e não irradiado a temperatura ambiente..... 56
Figura 25 – Formação de vários produtos por meio da reação do EVA com o oxigênio..... 59
Figura 26 - Espectros de FT-IR do EVA12p a 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy..... 60
Figura 27 - Espectros de FT-IR do EVA25p a 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy..... 61
Figura 28 - Espectros de FT-IR do EVA40p a 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy..... 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeitos da radiação nos alimentos de acordo com a dose empregada..... 19
Tabela 2 - Temperaturas características dos condutores..... 23
Tabela 3 – Efeitos da radiação gama no EVA, seus compósitos e blendas..... 32
Tabela 4 - Equações para cálculo de viscosidade de soluções..... 34
Tabela 5 - Dados da TGA das amostras de EVA40f sem irradiação (em triplicata)..... 48
Tabela 6 – Dados da TGA das amostras de EVA40f irradiadas..... 48
Tabela 7 – Índice de metileno do EVA irradiado nas doses de 5, 10 e 20 kGy..... 51
Tabela 8 - Resultado das medidas do ângulo de contato no EVA25f e do EVA40f irradiado e não irradiado..... 53
Tabela 9 – Valores do índice de refração do EVA25f e do EVA40f em relação à dose absorvida..... 53
Tabela 10 - Dados da TGA do EVA12p em atmosfera de nitrogênio..... 54
Tabela 11 - Dados da TGA do EVA25p em atmosfera de nitrogênio..... 55
Tabela 12 - Dados da TGA do EVA40p em atmosfera de nitrogênio..... 55
Tabela 13 - Dados da TGA do EVA12p em atmosfera de oxigênio..... 57
Tabela 14 - Dados da TGA do EVA25p em atmosfera de oxigênio..... 57
Tabela 15 - Dados da TGA do EVA25p em atmosfera de oxigênio..... 58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[η] - Viscosidade intrínseca

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Av - Acetado de vinila

CFR - Código Americano de Regulamentos Federais

Et - Etileno

EVA - Poli (etileno-*co*-acetato de vinila)

FDA - *Food and Drug Administration*

FTIR - Infravermelho por transformada de Fourier

HDPE - Polietileno de Alta Densidade

LDPE - Polietileno de Baixa Densidade

MEC - Metiletilcetona

M_v - Massa molar viscosimétrica média

PE - Polietileno

PP - Polipropileno

TGA - Análise termogravimétrica

THF - Tetrahidrofurano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15

2.1 Poli (etileno-*co*-acetato de vinila) - EVA 15

2.2 Irradiação de alimentos 18

2.3 Polímeros usados como materiais de embalagem alimentícia 20

2.4 Revestimento de fios e cabos condutores elétricos 21

2.5 Massa Molar dos Polímeros 24

2.6 Efeitos da irradiação gama nos polímeros 26

2.6.1 Aspectos gerais 26

2.6.2 Aspectos mecanísticos 27

2.6.2.1 Reticulação 28

2.6.2.2 Cisão na cadeia principal 29

2.6.2.3 Oxidação 29

2.6.3 Efeito da irradiação γ no EVA 31

2.7 Técnicas aplicadas ao estudo da degradação polimérica 32

2.7.1 Viscosimetria 32

2.7.2 Ensaios térmicos 34

2.7.3 Ensaios espectroscópicos 35

2.7.4 Índice de refração 35

2.7.5 Medidas de ângulo de contato 35

2.8 Degradação polimérica radiolítica e alterações na massa molar 36

3 MATERIAL E MÉTODOS 38

3.1 Avaliação com baixas doses de irradiação γ 38

3.1.1 Preparação das amostras 38

3.1.2 Irradiação γ das amostras 39

3.1.3 Análise viscosimétrica 39

3.1.4 Análise térmica 40

3.1.5 Análise espectroscópica 41

3.1.6 Medidas de ângulo de contato 41

3.1.7 Índice de Refração 41

3.2 Avaliação com altas doses de irradiação γ 42

3.2.1 Análise térmica 42
3.2.2 Análise espectroscópica 42
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 43
4.1 Avaliação com baixas doses de irradiação γ 43
4.1.1 Análise viscosimétrica 43
4.1.2 Análise térmica 47
4.1.3 Análise espectroscópica 49
4.1.4 Medidas de ângulo de contato 52
4.1.5 Índice de Refração 53
4.2 Avaliação com altas doses de irradiação γ 54
4.2.1 Análise térmica 54
4.2.1.1 Análise térmica em atmosfera de nitrogênio 54
4.2.1.2 Análise térmica em atmosfera de oxigênio 56
4.2.2 Análise espectroscópica 59
5 CONCLUSÕES 63
APÊNDICE A 69
APÊNDICE B 70
APÊNDICE C 71
APÊNDICE D 72
APÊNDICE E 73
APÊNDICE F 74
APÊNDICE G 75
APÊNDICE H 76
APÊNDICE I 77
APÊNDICE J 78
APÊNDICE K 79
APÊNDICE L 80
ANEXO A 81
ANEXO B 82
ANEXO C 83

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos, nas últimas décadas, veem ganhando cada vez mais destaque devido à grande aplicabilidade em diversas áreas, como hospitalar, aeroespacial, alimentícia, automobilística entre outras. Eles representam uma classe de materiais onde ocorre um grande desenvolvimento de novos compostos que visam aperfeiçoar suas propriedades e aplicações (HEMAIS, 2003; VILLANOVA; OREFICE; CUNHA, 2010).

Por apresentar essa versatilidade em suas aplicações, os polímeros estão sendo muito utilizados em embalagens alimentícias. Uma das características relevantes para a indústria alimentícia é a propriedade de barreira que estas embalagens conferem ao produto. Esta propriedade impede que fatores externos como oxigênio, umidade, calor e gases alterem a qualidade e estabilidade do alimento (JORGE, 2013; VIDEPLAST, s. d.).

Para a indústria alimentícia, outro fator muito importante além da embalagem é o método de conservação de alimentos. Entre os métodos de conservação está a irradiação. A irradiação dos alimentos é uma das poucas tecnologias que contribuem para a qualidade e a segurança dos alimentos em virtude da sua capacidade de inibir o brotamento de raízes, retardar o amadurecimento de frutas e vegetais, reduzir microrganismos patogênicos, aumentar o tempo de vida de prateleira do alimento, além de suprir o abastecimento nos períodos de entressafra (CRAWFORD; RUFF, 1996; DIEHL, 2002).

As embalagens de alimentos irradiados, em sua maioria, são feitas de materiais poliméricos que durante o processo de irradiação podem sofrer várias modificações entre elas um aumento ou uma diminuição da sua massa molar. Isso ocorre porque a interação da radiação ionizante com os polímeros é um processo complexo e aleatório que resulta na formação de moléculas ionizadas e excitadas que posteriormente se recombinam ou se dissociam para produzir radicais livres. Esses radicais podem modificar as propriedades físico-químicas, mecânicas, ópticas e de barreira do material utilizado (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989; GOULAS, et al. 2003; NOGUEIRA, 2012).

Outra aplicação dos materiais poliméricos é na composição de cabos elétricos. Um cabo elétrico é composto basicamente de condutor, isolação e revestimento. O revestimento deve ser composto por material que seja bastante resistente a fatores externos como calor, umidade, resistência à chama, ação química, ação mecânica e, dependendo do seu uso, à radiação. O revestimento geralmente é feito de Policloreto de Vinila (PVC), pois o mesmo apresenta resistência a fatores externos. Entretanto, o Polietilento-*co*-acetato de vinila, (EVA),

tem ganhado cada vez mais espaço por não conter halogênio em sua composição e emitir pouca fumaça e gases tóxicos em caso de incêndio (R.L. 2009; FAGUNDES, s.d.; WANG et al., 2012).

Os cabos elétricos utilizados nas usinas nucleares são expostos a doses altas de radiação e como eles são revestidos de materiais poliméricos, quando expostos à radiação, o revestimento poderá sofrer modificações significativas em sua estrutura (BOGUSKI; PRZYBYTNIAK; ŁYCZKO, 2014).

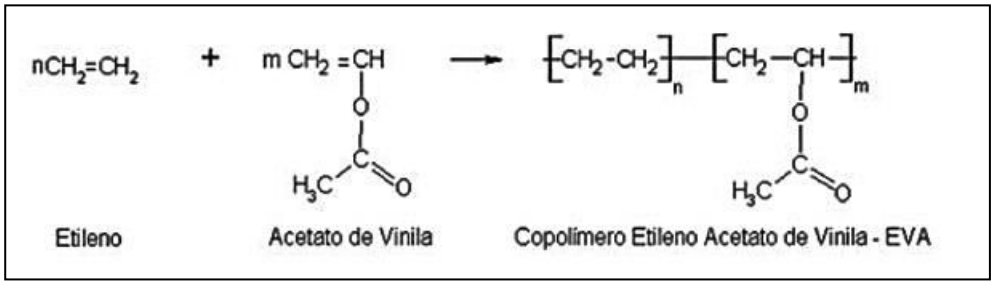
O presente trabalho tem como objetivo geral a investigação dos efeitos radiolíticos do EVA. Essa investigação tem como finalidade avaliar o comportamento do polímero após a irradiação em doses mais baixas, estabelecidas aqui como doses no intervalo de 5 – 30kGy, utilizadas na irradiação de alimentos e radioesterilização de artefatos médicos, e em doses mais altas (doses de 250 -1000kGy), nas quais os cabos elétricos utilizados em usinas nucleares são expostos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poli (etileno-*co*-acetato de vinila) - EVA

O EVA é um copolímero aleatório e semicristalino da família das poliolefinas. Ele é composto por segmentos de etileno (Et) e acetado de vinila (Av) como mostra a Figura 1. O teor do acetato de vinila varia entre 5 a 60% dependendo do uso que ele seja destinado (ANTON, 2009).

Figura 1 – Estrutura química do Etileno, Acetato de vinila e do Poli (etileno-*co*-acetato de vinila).



Fonte: a autora (2016).

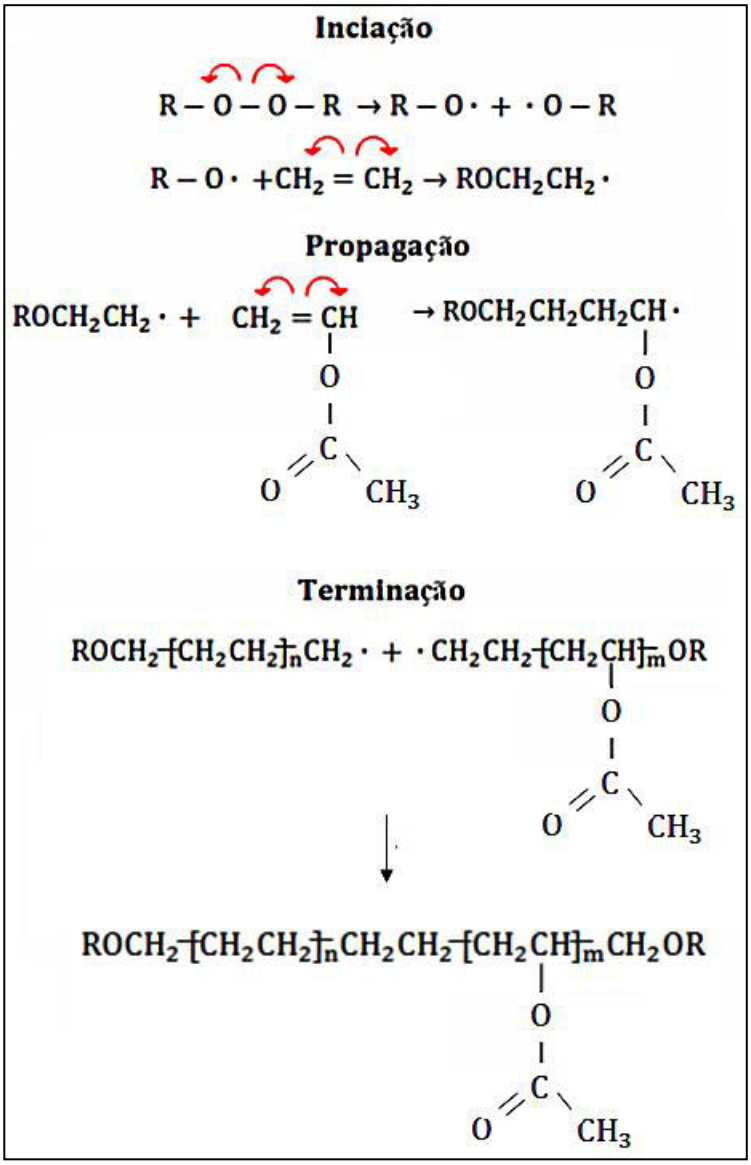
É obtido por meio da polimerização em cadeia via radical livre, usualmente utilizando oxigênio e/ ou peróxidos orgânicos para a geração de radicais iniciadores da polimerização do etileno e do acetato de vinila, a alta temperatura e pressão. Com isso, o EVA apresenta uma ramificação alquil similar ao do Polietileno de Baixa Densidade (LDPE) e pode ser obtido tanto por solução quanto por emulsão e vários produtos podem ser obtidos dependendo do teor de Av na mistura (KOOPMANS et al., 1983; MESZLÉNYL; KÖRTVÉLYESSY, 1999).

Há dois tipos de ramificações alquil nos copolímeros de EVA: n-hexil para o EVA com 28% e 40% de Av e n-butil para o EVA com 9%, 14% e 18% de Av, sendo que o comprimento destas diminui com o aumento do teor de etileno (SU et al., 2004).

A reação de polimerização em cadeia envolve três etapas: iniciação, propagação e terminação. A primeira etapa requer um iniciador que pode ser, por exemplo, um peróxido orgânico que sofrerá uma cisão homolítica originando o radical livre (R-O·). Este radical atacará a dupla ligação, neste caso do etileno, originando um radical monomérico. Esta é a etapa mais lenta do processo e toda energia fornecida à reação é usada para decompor o iniciador que irá formar o radical monomérico. A etapa de propagação ocorre em velocidade

alta e constante com a formação do radical polimérico e a de terminação ocorre com a combinação de dois radicais poliméricos, como é mostrada na Figura 2. Diferentemente da polimerização em etapas, no final da polimerização em cadeia não há grupos terminais ativos e a composição percentual do polímero é igual ao do(s) monômero(s) que lhes dão origem (STEVENS, 1999; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Figura 2 - Etapas da polimerização em cadeia do EVA via radical livre.



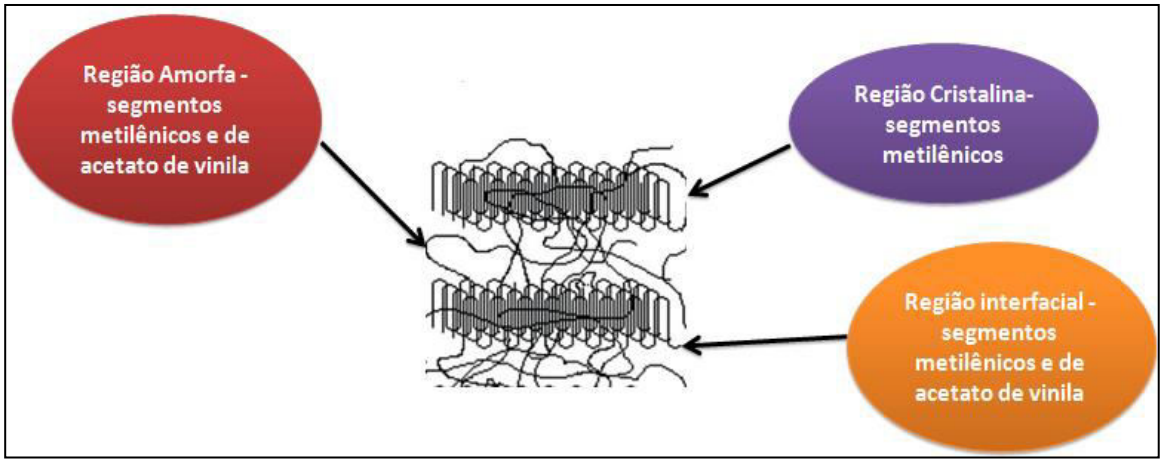
Fonte: a autora (2016).

São considerados polímeros de baixa concentração quando o teor de Av varia entre 1% e 18% e de alta concentração quando o teor de Av é maior que 18%. As propriedades do EVA mudam de acordo com o teor de Av. Quanto maior o teor de acetato no EVA maior será a sua polaridade tornando o material mais resistente ao impacto, mais flexível e transparente.

O índice de fluidez aumenta, a densidade, a adesividade e o alongamento na ruptura também. Quanto menor o teor de Av na estrutura, a cristalinidade diminui, o ponto de amolecimento, a dureza, o módulo de elasticidade, a rigidez e o encolhimento também diminuem. Porém quanto maior for o teor de acetato no EVA menor é a permeabilidade a gases e à umidade, condição muito boa para seu uso em embalagens flexíveis (BHOWMICK; STEPHENS, 1988; MULLER, 2006; ENCINAS, 2013).

As propriedades do EVA variam muito se comparadas com seus componentes puros, devido à complexa morfologia que se apresenta composta por uma fase cristalina contendo unidades metilênicas, uma região interfacial com unidades metilênicas e de acetato de vinila, e uma fase amorfa com segmentos metilênicos e de acetato de vinila, como é mostrado na Figura 3 (YAMAKI; PRADO; ATVARS, 2002).

Figura 3 – Estrutura morfológica do EVA.



Fonte: adaptado de Canalda (2011).

O EVA é usado em embalagens plásticas flexíveis por conter uma boa propriedade de barreira contra gases, aromas e solventes. Como as cadeias poliméricas do EVA possuem tanto grupos apolares como grupos polares, ele é usado como uma barreira intermediária na composição da embalagem, ou seja, o EVA não fica em contato direto nem com o alimento e nem com o meio externo. (ZATERRA et al., 2005; VEDOY, 2006; FALCONE, 2008; DE PAOLI, 2009).

Devido à sua flexibilidade, ele também é muito utilizado na indústria de calçados, equipamentos esportivos, protetores bucais para esportistas, brinquedos flexíveis, filmes para agricultura e componentes para telecomunicações. Na indústria de calçados o EVA utilizado contém entre 18% e 28% de Av em sua estrutura, para filmes finos com comportamento

borrachoso limitado, o teor de Av é menor que 5%. Os filmes utilizados em estufas agrícolas são produzidos com uma camada externa de LDPE, uma camada intermediária de EVA com 14% de Av e uma camada interna de EVA com 4% de Av. As camadas de EVA são responsáveis pelo armazenamento e liberação controlada do agente *anti-fogging* que evita o embaçamento do filme mantendo sua transparência à luz (ZATERRA et al. 2005; VEDOY, 2006; FALCONE, 2008; DE PAOLI, 2009).

2.2 Irradiação de alimentos

O uso de radiação ionizante para conservar alimentos surgiu na década de 1920. Posteriormente nas décadas de 1950 e 1960, o exército dos Estados Unidos testaram radiações de altas e baixas doses em rações militares. Os alimentos geralmente são irradiados com radiação gama (com ^{60}Co ou ^{137}Cs), feixes de elétrons de alta energia (de até 10 MeV), ou raios X de alta energia (de até 5MeV) (MOREHOUSE; KOMOLPRASERT, 2004; FARKAS, 2006).

A dose de radiação ou nível do tratamento define-se como a quantidade de energia absorvida durante a exposição. A dose de radiação é medida em Gray (Gy) e 1Gy representa 1 J de energia absorvida por quilograma do produto irradiado, cuja energia absorvida depende da massa, densidade e espessura do alimento (FARKAS, 2006; TURNER, 2007).

As doses dos alimentos irradiados são geralmente caracterizadas como: baixas (menores que 1kGy), médias (1-10kGy) e altas (maiores que 10 kGy). A vantagem de irradiar alimentos é ajudar na sua conservação evitando a sua deterioração já que combatem os microrganismos que estejam presentes de provocar doenças a quem os consomem. Isso porque a radiação danifica o DNA das células desses microrganismos, impedindo-os de se reproduzirem. Isso ocorre por causa dos danos aos ácidos nucléicos, de modo direto ou indireto, pelos radicais provenientes da radiólise da água. Além disso, a radiação produz efeitos desejáveis de conservação do alimento, por inativação de enzimas que aceleram os processos de deterioração. Entretanto, a irradiação pode causar algumas alterações nos alimentos. Os radicais livres fazem com que o alimento adquira sabores desagradáveis, característicos de alimentos irradiados. Alterações de cor também podem ser observadas em carnes e peixes. As proteínas, o amido e a celulose podem ser quebrados por ação das radiações sofrendo modificações benéficas, como o amolecimento de carnes, ou maléficas com a perda do nutriente. O processo de irradiação de alimentos não traz riscos radiológicos

aos consumidores, pois os alimentos e as embalagens que os envolvem não se tornam radiativos após o processo (MOREHOUSE; KOMOLPRASERT, 2004; FARKAS, 2006).

Farkas (2006) em seu trabalho apresentou os efeitos na conservação dos alimentos de acordo com a dose aplicada como é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Efeitos da radiação nos alimentos de acordo com a dose empregada.

Efeitos de conservação e tipos de aplicação	Dose (kGy)
Inibição da germinação de batatas e cebolas.	0,03-0,12
Esterilização e morte de insetos.	0,2-0,8
Prevenção de reprodução de parasitas de origem alimentar.	0,1-0,3
Retardo do amadurecimento e da senescência de algumas frutas e legumes.	0,5-5,0
Eliminação de microrganismos patogênicos não-esporulados (exceto vírus) em alimentos congelados e frescos.	1,0-7,0
Redução ou eliminação da população microbiana em ingredientes alimentares secos.	3,0-10
Redução do número de microrganismos viáveis em alimentos para a enzima ativada tal ponto que nenhuma intoxicação alimentar microbiana deva ocorrer.	25-60

Fonte: Adaptado de Farkas (2006).

A *Food and Drug Administration* (FDA) é uma entidade responsável por regular as fontes de radiação e os níveis das doses empregadas na irradiação de alimentos. Além disso, ela também regula as doses utilizadas em cada tipo de embalagem que esteja em contato direto com os alimentos, pois os mesmos são embalados antes da irradiação. Esses valores estão listados no Código Americano de Regulamentos Federais (CFR) mais especificamente no código 21CFR179 que trata da irradiação na produção, processamento e manuseamento de alimentos (KOMOLPRASERT, 2007).

No anexo A estão especificados os alimentos que podem ser irradiados, o efeito desejado e o nível da dose de acordo com o código 21CFR179.26(b) e no anexo B estão especificadas as embalagens alimentícias, o nível da dose aplicada e a seção do CFR onde estão localizadas tais especificações de acordo com o código 21CFR179.45.

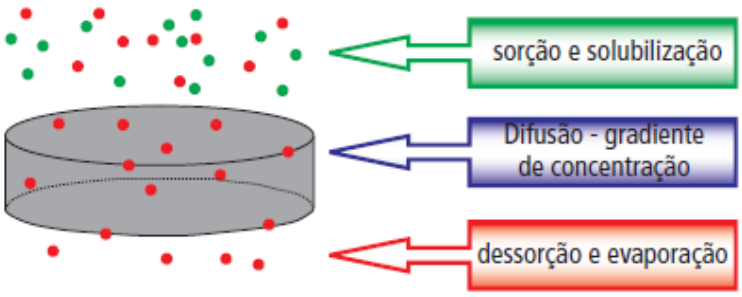
No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) determina que qualquer alimento poderá ser tratado por radiação desde que a dose mínima absorvida deve ser suficiente para alcançar a finalidade estabelecida, a dose máxima absorvida deve ser

inferior àquela que comprometa as propriedades funcionais e sensórias do alimento e a embalagem deve ter condições higiênicas aceitáveis que sejam apropriadas para irradiação e estar de acordo com a legislação vigente e aprovada pela autoridade sanitária competente (BRASIL, 2001).

2.3 Polímeros usados como materiais de embalagem alimentícia

Segundo Jorge (2013), a embalagem desempenha um papel fundamental na indústria alimentícia graças às suas múltiplas funções. Além de conter o produto, a embalagem é muito importante na sua conservação, mantendo qualidade e segurança, atuando como barreira contra fatores responsáveis pela deterioração química, física e microbiológica. As propriedades de barreira estão diretamente relacionadas com a estabilidade físico-química, sensorial, microbiológica e estrutural dos produtos embalados. O mecanismo de permeabilidade está relacionado com o processo solubilidade-difusão. Esse processo ocorre em três etapas: 1)sorção e solubilização do permeante na superfície do material, 2) difusão do permeante através do material devido à ação do gradiente de concentração e 3) dessorção e evaporação do permeante na outra face do material como é mostrado na Figura 4 (SANTOS;YOSHIDA, 2011).

Figura 4 - Mecanismos de permeabilidade em embalagens alimentícias.



Fonte: Santos; Yoshida (2011).

Em embalagens plásticas, a permeabilidade através das paredes das embalagens é de extrema importância visto que nenhum material apresenta total barreira à permeação de moléculas gasosas ou vapores devido às imperfeições superficiais, porosidade da matriz e a espaços intermoleculares. Os fatores que influenciam a permeabilidade são: tipo do material, espessura, homogeneidade da matriz (filmes com defeitos e espaços vazios) e estrutura

molecular como rigidez da cadeia, compactação e cristalinidade (SANTOS; YOSHIDA, 2011).

Na escolha de materiais flexíveis para embalagem alimentícia devem ser levadas em consideração diversas propriedades, de modo que garantam a proteção devida ao alimento a ser embalado. Assim, a composição do filme flexível deve procurar atender aos requisitos de proteção exigidos para cada tipo de alimento. Entre essas propriedades podem ser destacadas: permeabilidade ao vapor d'água, permeabilidade aos gases (especialmente oxigênio e gás carbônico), resistência, claridade, aparência, termossoldabilidade, encolhimento, resistência química, odor, faixa de temperatura de trabalho, decoração, toxidade, disponibilidade, compatibilidade, maquinabilidade e custo. No Anexo C estão descritos os principais polímeros utilizados em embalagens flexíveis para alimentos bem como suas características (GAVA et al., 2008).

2.4 Revestimento de fios e cabos condutores elétricos

Um fio ou cabo elétrico é composto basicamente de fio condutor, isolação e revestimento como é mostrado na Figura 5.

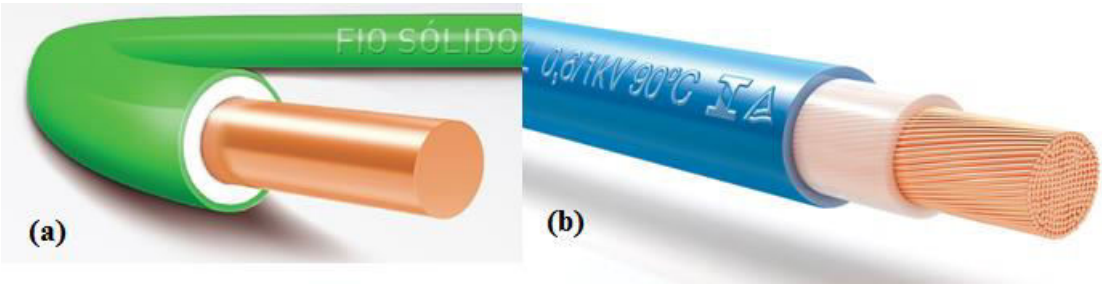
Figura 5 – Principais componentes de um fio ou cabo elétrico.

Fonte: Adaptado de SIL (2015).

O fio condutor é responsável por conduzir eletricidade e são feitos de cobre ou alumínio, pois ambos são metais com excelentes características condutoras de eletricidade. Um fio condutor é formado por um só fio, com uma secção muito pequena com relação ao seu comprimento. Devido à sua rigidez, é mais fácil de partir quando for dobrado algumas vezes,

por isso só são utilizados em situações em que não vão ser submetidos a dobragens. Um cabo condutor é formado por vários fios condutores, encordoados, isolados ou não entre si. São flexíveis e suportam muitas dobragens sem se quebrarem. Por isso, são utilizados na ligação entre duas partes de um circuito que podem mudar de posição e que estão, por isso, submetidos a esforços de dobragem. Na Figura 6 é mostrado um fio condutor elétrico e um cabo condutor elétrico (R.L. 2009; FAGUNDES, s.d.).

Figura 6 – Exemplos de fio condutor elétrico (a) e cabo condutor elétrico (b).



Fonte: SIL (2015).

A isolação é a parte que mais influencia na escolha do tipo de um fio ou cabo a ser especificado para um sistema elétrico, quer seja pelas suas características elétricas, mecânicas e químicas requeridas para o material dielétrico, quer seja pelas condições de instalação (aéreas, subterrâneas, eletrodutos, etc.), quer seja pelo aspecto econômico. Os materiais isolantes usados para fios e cabos podem ser dielétricos estratificados ou dielétricos sólidos (FAGUNDES, s.d.).

Os compostos isolantes mais utilizados no Brasil são o policloreto de vinila (PVC), a borracha etileno-propileno (EPR) e o polietileno reticulado (XLPE). A isolação é caracterizada por três temperaturas, medidas no próprio condutor em regime permanente, de sobrecarga e curto-circuito, como são mostradas na Tabela 2. A corrente transportada por qualquer condutor, durante períodos prolongados em funcionamento normal, deve ser tal que a temperatura máxima para serviço contínuo dada na Tabela 2 não seja ultrapassada (R.L. 2009; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004; FAGUNDES, s.d.).

Tabela 2 - Temperaturas características dos condutores.

Tipo de isolação	Temperatura máxima para serviço contínuo (condutor) °C	Temperatura limite de sobrecarga (condutor) °C	Temperatura limite de curto-circuito (condutor) °C
Policloreto de vinila (PVC) até 300 mm^2	70	100	160
Policloreto de vinila (PVC) maior que 300 mm^2	70	100	140
Borracha etileno-propileno (EPR)	90	130	250
Polietileno reticulado (XLPE)	90	130	250

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004).

O revestimento deve ser composto por material que seja bastante resistente a fatores externos como calor, umidade, resistência à chama, ação química, ação mecânica e, dependendo do seu uso, à radiação. Tem função de dar proteção ao núcleo do cabo durante instalação e vida útil. Deve ser mecânica e quimicamente compatível com as condições ambientais do local onde o cabo será instalado. Além disso, o revestimento deve ter impermeabilidade, resistência à abrasão e ao impacto, estabilidade térmica, flexibilidade, resistência aos ataques de agentes químicos e atmosféricos. Os principais materiais utilizados no revestimento são o PVC, PE e o Policloropreno conhecido como neoprene. Atualmente, o EVA também está sendo empregado como revestimento devido à suas boas propriedades físicas e mecânicas (WANG et al., 2012; FAGUNDES, s.d.).

Outra característica do EVA é a resistência significativa para oxidação, pois em casos de falha mecânica de isolamento do cabo, devido a problemas com estabilizadores, nenhuma degradação significativa do EVA é encontrada. Entretanto, como a maioria dos outros materiais orgânicos, o EVA é combustível limitando assim sua aplicação. Por isso é necessário tratar esse polímero com retardadores de chama, entre os quais compostos halogenados são muito utilizados. No entanto, tem aumentado o interesse de se utilizar retardadores de chama livre de halogênios, pois compostos halogenados formam gases tóxicos além de danificarem equipamentos. Os retardadores de chama livre de halogênios possuem baixa toxicidade, baixa emissão de fumaça e alta eficiência. Apesar das muitas vantagens, este tipo de retardador de chama pode reduzir propriedades mecânicas e outras propriedades dos materiais, porque as diferentes polaridades entre o retardador e o EVA podem torná-los termodinamicamente imiscíveis e, portanto, causar uma fraca adesão interfacial, que desempenha um papel importante nas propriedades do material (MONTANARI; FABIANI;

PALMIERI, 2004; BOURBIGOT; DUQUESNE, 2007; GAO; YANG, 2009; WANG et al., 2012).

Existem técnicas que melhoram a performance destes materiais como a microencapsulação que utiliza, por exemplo, o silano para encapsular um retardador de chama e esse conjunto é aderido numa matriz polimérica. Também tem-se o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos dos quais são inseridos materias em matrizes poliméricas que melhoram suas propriedades para aplicações específicas (BOURBIGOT; DUQUESNE, 2007; WANG et al., 2012)

2.5 Massa Molar dos Polímeros

Polímeros são macromoléculas constituídas por várias unidades estruturais repetidas, denominadas de meros, unidas por ligações covalentes. Quando um polímero é constituído de apenas um tipo de mero ele é chamado de homopolímero. Se ele é constituído de dois ou mais meros diferentes ele é um copolímero. As unidades monoméricas num copolímero podem ser distribuídas de modo aleatório, em blocos, alternadas ou enxertadas (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

O processo de polimerização poderá ocorrer por meio de dois mecanismos de reação: etapas ou cadeia. Durante o processo de polimerização, dá-se o crescimento independente de cada cadeia polimérica. Durante a propagação, em um dado momento, o centro ativo que é formado por macroradicais, se estabiliza e desaparece. Essa estabilidade ocorre de maneira independente e diferenciada para cada cadeia, produzindo cadeias poliméricas com tamanhos e comprimentos diferentes variando em torno de uma média. Tal fenômeno gera a distribuição de massa molar (DMM) (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

A massa molar numérica média (Mn) é definida como sendo a massa molar de todas as cadeias, dividida pelo número total de cadeias, isto é, uma média aritmética. A Mn depende do número de moléculas de polímero presentes na solução. A maior parte das propriedades termodinâmicas é dependente da Mn (CANEVAROLO JUNIOR, 2002; AKCELRUD, 2007).

A massa molar ponderal média (Mw) é definida como sendo a massa molar das cadeias poliméricas presentes em cada fração molar. A Mw depende do número e da massa das moléculas em solução. Assim, a massa molar de cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo da média. Propriedades volumétricas relacionadas a grandes deformações tais como viscosidade de soluções e do material fundido, são dependentes da

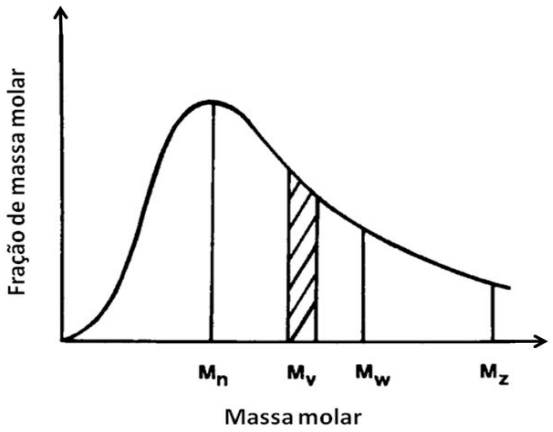
Mw, isto é pela massa a ser transportada. A presença de ramificações e de ligações cruzadas tem um efeito muito pronunciado nos valores determinados nos ensaios para avaliação dessas propriedades (CANEVAROLO JUNIOR, 2002; AKCELRUD, 2007).

Quando o interesse é de se considerar fortemente a massa molar de cada fração, utiliza-se a massa molar Z média (Mz). As propriedades viscoelásticas típicas como a elasticidade do polímero fundido dependem de Mz (CANEVAROLO JUNIOR, 2002; AKCELRUD, 2007).

A viscosidade de soluções diluídas é função do volume hidrodinâmico do soluto na solução. As medidas da viscosidade de soluções poliméricas diluídas permitem o cálculo da massa molar viscosimétrica média (Mv), que depende do espaço ocupado pelas macromoléculas, ocasionando resistência ao escoamento, e os fatores que interferem nesse escoamento são o número e o peso dessas macromoléculas assim como a sua forma na solução (CANEVAROLO JUNIOR, 2002; MANO; MENDES, 2004).

A massa molar de um polímero é uma variável contínua, com isso a distribuição de massa molar também será contínua. Uma curva de distribuição de massa molar contínua descreve a distribuição do tamanho em função da população de cadeias. Nela, estão contidos todos os valores médios calculados que segundo as definições de cada tipo de massa molar média, tem-se que: $Mn \leq Mv \leq Mw \leq Mz$ como é esquematizado na Figura 7 (CANEVAROLO JUNIOR, 2002; AKCELRUD, 2007).

Figura 7 – Curva de distribuição de massa molar em um polímero.



Fonte: Sperling (2006).

A polidispersividade é definida pela razão M_w/M_n. Essa razão mostra quanto larga ou estreita é a curva de distribuição das massas molares e este índice é sempre maior ou igual a um. Se esta razão for igual a um, tem-se um polímero monodisperso, ou seja, todas as cadeias

têm o mesmo comprimento. Polímeros lineares geralmente apresentam uma polidispersão estreita enquanto que os polímeros ramificados apresentam uma polidispersão larga. A polidispersividade do EVA é de aproximadamente 3,4, ou seja, ele apresenta uma polidispersão larga (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

2.6 Efeitos da irradiação gama nos polímeros

2.6.1 Aspectos gerais

Qualquer processo de degradação é resultado da interação do material polimérico com o ambiente que o rodeia, acarretando modificações indesejáveis na estrutura desse material e das suas propriedades mecânicas, elétricas, físicas, químicas e/ ou térmicas. A degradação polimérica é classificada de acordo com os fatores que iniciam o processo tais como: térmica, mecânica, química, biológica, fotoquímica, elétrica e radiolítica (OLIVEIRA, 2006).

A ionização é a principal característica da interação da radiação de alta energia com a matéria. As radiações ionizantes incluem radiações emitidas por núcleos radioativos (α, β e raios-γ), partículas de altas energias (elétrons, prótons, deuterons, etc.) e raios-X. A química das radiações é definida como o estudo dos efeitos químicos produzidos em um sistema quando ocorre a absorção de energia da radiação ionizante (CHAPIRO, 1964).

As radiações gama apresentam comprimento de onda da ordem de 10^{-12}m e são emitidas por núcleos atômicos, em transformações radioativas naturais ou em reações nucleares. A principal fonte de radiação utilizada em aplicações científicas ou na esterilização de objetos é a fonte Cobalto-60 (^{60}Co), cujo núcleo no processo de decaimento emite raios-γ com energia em média de 1,25 MeV. Os fótons podem interagir com a matéria principalmente por efeito fotoelétrico, efeito compton e efeito de produção de pares (CHARLESBY, 1960).

O efeito fotoelétrico é caracterizado pela transferência total da energia do fóton para um único elétron orbital. O fóton transfere toda sua energia ao elétron orbital que é arrancado do átomo com energia cinética igual à diferença da energia entre o fóton incidente e a energia de ligação do elétron. Esse efeito é predominante em fótons de baixa energia e para elementos de número atômico elevado (BIGGIN, 1991).

O efeito Compton se caracteriza pela transferência parcial da energia do fóton para um elétron orbital. Após a interação, o fóton perde parte de sua energia e é espalhado de sua direção original, enquanto o elétron primário é ejetado do átomo podendo interagir novamente

por efeito Compton ou Fotoelétrico, dando origem a elétrons secundários, até que toda sua energia tenha sido absorvida (BIGGIN, 1991; TURNER, 2007).

O efeito de Produção de Pares ocorre quando fótons de alta energia (maior ou igual a 1,02 MeV) passam próximos de núcleos com número atômico alto, que ao interagir com esse núcleo o mesmo desaparece dando origem a um par elétron-pósitron (BIGGIN, 1991;TURNER, 2007).

A interação da radiação gama nos polímeros ocorre predominantemente por efeito Compton, uma vez que as macromoléculas são formadas por átomos leves (em sua maioria por carbono, hidrogênio e oxigênio) e por possuir cadeias longas com pesos moleculares altos.

Nesse processo, os fótons perdem energia ao interagir com elétrons periféricos do átomo, resultando em elétrons livres e fótons espalhados em direções diferentes da direção inicial (CHARLESBY, 1960).

2.6.2 Aspectos mecanísticos

A propriedade fundamental dos polímeros que diferencia dos demais materiais é a massa molar elevada. O grande número de unidades químicas semelhantes repetidas, os meros, em cadeias lineares ou ramificadas propicia ao polímero propriedades viscoelásticas únicas. Essa massa elevada faz com que o mesmo se arranje de maneira entrelaçada de modo transitório ou permanente que determina a resposta do polímero às cargas aplicadas. É essencialmente esta propriedade que é alterada, ou manipulada quando um polímero é sujeito à irradiação ionizante (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989).

Radiações de alta energia levam a uma sucessão de reações químicas que provocam ou um aumento ou uma diminuição da massa molar de um polímero. As interações primárias de irradiação ionizante com polímeros incluem ionização, excitação, oxidação da cadeia e formação de radicais livres. As reações secundárias após a geração de radicais livres incluem abstração de hidrogênio, ligação dupla, recombinação (reticulação ou ramificação), cisão na cadeia principal, oxidação ou enxerto. As mudanças causadas pela radiação ionizante nos polímeros podem modificar suas propriedades térmicas, físico-químicas, mecânicas e ópticas. A Figura 8 apresenta as possíveis reações da interação do polímero com a radiação ionizante (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989; MAKUUCHI; CHENG, 2012).

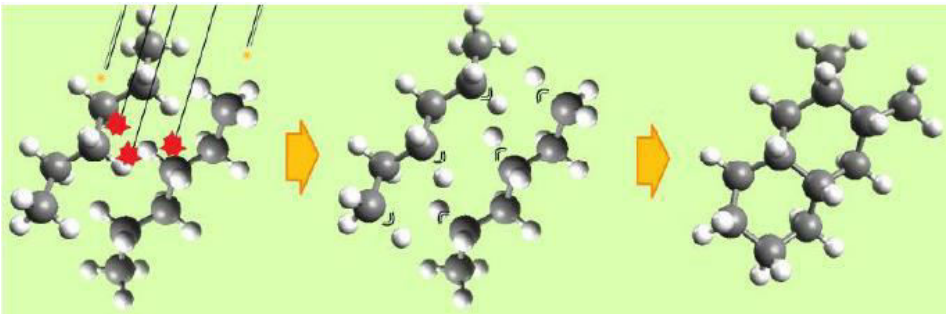
Figura 8 - Possíveis reações das interações do polímero com a radiação ionizante.

Fonte: Chapiro, (1964); Makuuchi; Cheng (2012).

2.6.2.1 Reticulação

A reticulação é o processo de formação de ligações intermoleculares na cadeia polimérica formando redes tridimensionais. As moléculas poliméricas se ligam quimicamente, formando moléculas de massa molar média maior. Esse processo é iniciado por radiação ionizante ou por iniciadores químicos, por exemplo, o peróxido de oxigênio. A reticulação polimérica, quando moderada pode agregar ao polímero propriedades importantes como: maior resistência química à degradação térmica, estabilidade maior ao calor e menor fluidez. Quando em excesso torna o material frágil e quebradiço. A Figura 9 mostra o esquema de reticulação em um polímero (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989; NOGUEIRA, 2012).

Figura 9 - Processo de reticulação por irradiação ionizante.

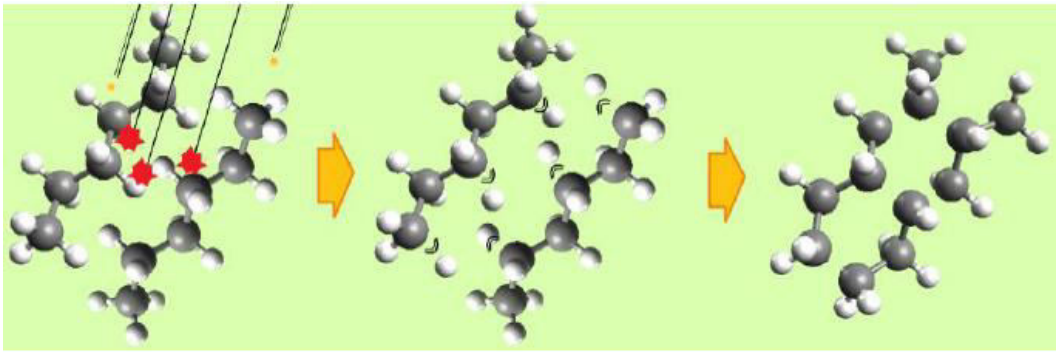


Fonte: Nogueira (2012).

2.6.2.2 Cisão na cadeia principal

A cisão na cadeia principal pode ser definida como uma série de reações químicas que provocam ruptura das ligações da cadeia principal do polímero. Durante a irradiação ocorrem cisões das macromoléculas gerando moléculas menores. A cisão faz com que as propriedades do polímero sofram modificações tais como: redução da massa molar, alterações nas propriedades físico-mecânicas, tais como diminuição da rigidez e degradação do material. A Figura 10 mostra o esquema da cisão na cadeia principal do polímero (CANEVAROLO JUNIOR, 2002; NOGUEIRA, 2012).

Figura 10 – Processo de cisão na cadeia principal por irradiação ionizante.



Fonte: Nogueira, (2012).

2.6.2.3 Oxidação

A molécula de oxigênio é uma espécie química altamente reativa, possuindo dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, chamado de orbital antiligante. Tendo dois elétrons não compartilhados, o oxigênio reage com qualquer radical que houver

no meio formando um radical peroxila. Esse efeito é observado em materiais poliméricos irradiados na presença de oxigênio. Durante a irradiação o oxigênio irá interagir com os radicais livres originando radicais peróxidos e hidroperóxidos altamente reativos. A auto-oxidação dos polímeros é um processo autocatalítico e ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A Figura 11 apresenta o ciclo completo de auto-oxidação polimérica (DE PAOLI, 2009).

a) **Iniciação -** poderá ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica, contaminações geradas no processo de polimerização ou por meio da irradiação (1). Iniciará a partir da reação de um radical alquila com o O_2 formando o primeiro radical peroxila (2).

$$P \xrightarrow{\gamma} 2P^{\cdot} \quad \text{ou} \quad PH \xrightarrow{\gamma} P^{\cdot} \tag{1}$$

$$P^{\cdot} + O_2 \rightarrow PO_2^{\cdot} \tag{2}$$

b) **Propagação -** na etapa de propagação o macroradical peroxila reagirá com outra cadeia abstraindo um hidrogênio formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila (3).

$$PO_2^{\cdot} + PH \rightarrow POOH + P^{\cdot} \tag{3}$$

c) **Terminação -** a terminação do ciclo autocatalítico poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres (4), (5) e (6) ou pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido (7).

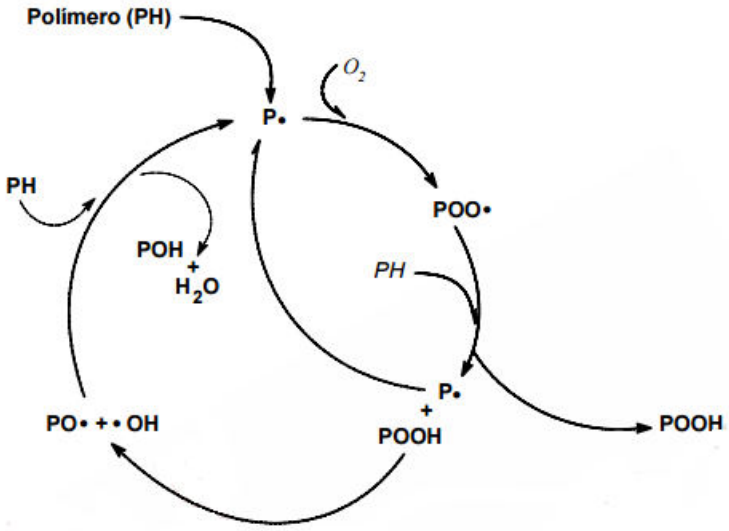
$$PO_2^{\cdot} + P^{\cdot} \rightarrow POOP \tag{4}$$

$$PO_2^{\cdot} + PO_2^{\cdot} \rightarrow POOP + O_2 \tag{5}$$

$$P^{\cdot} + P^{\cdot} \rightarrow P - P \tag{6}$$

$$P^{\cdot} + POO^{\cdot} + H_2O \rightarrow POH + POOH \tag{7}$$

Figura 11 - Ciclo completo de reações de auto-oxidação polimérica.



Fonte: De Paoli, (2009).

2.6.3 Efeito da irradiação γ no EVA

Dalai e Wenxiu (2002) estudaram os efeitos da radiação gama no EVA, no Polietileno de Alta densidade (HDPE) e na mistura desses dois polímeros. Eles determinaram o teor de gel das amostras irradiadas para avaliar o conteúdo de reticulação induzida pela radiação. Para apenas o EVA, o percentual de cristalinidade diminuiu conforme o aumento da dose de irradiação. Os resultados apontaram que o EVA sofre reticulação induzida pela radiação e que a combinação dele com o Polietileno de alta densidade (HDPE) mostrou uma boa eficiência nas propriedades específicas como resistência térmica e de elongação à ruptura e também para aplicabilidade em escala industrial.

Boguski, Przybytniak e Łyczko (2014), avaliaram o efeito da decomposição em relação à quantidade e a taxa de dose aplicada no EVA. O polímero avaliado é usado para revestir cabos elétricos que são utilizados em usinas nucleares. O revestimento de EVA continha 40% de hidróxido de alumínio em pó como retardador de chama além de aditivos, estabilizantes e pigmentos. Foram analisadas doses de 1022kGy à uma taxa de dose de 0,6kGy/h e 1424kGy à uma taxa de dose de 6,0 kGy/h. O resultado do TGA mostrou que ambos parâmetros de dose absorvida e taxa de dose não influenciaram na degradação térmica. Nos ensaios mecânicos a relação entre o percentual de elongação na ruptura e o tempo correspondente à metade da perda de peso dependeram da taxa de dose. Para a taxa de 6kGy/h

a redução da elongação é proporcional ao tempo de modo linear, enquanto que com a dose 10 vezes maior essa correlação tem caráter de decaimento exponencial.

Ainda são poucas as pesquisas que estudam os efeitos das radiações no EVA. Na Tabela 3 estão outros estudos do efeito da radiação neste polímero.

Tabela 3 – Efeitos da radiação gama no EVA, seus compósitos e blendas.

Material	Dose aplicada de radiação γ (^{60}Co)	Efeitos da irradiação	Referências
Nylon/PVDC/EVA	1 e 5kGy	Doses acima de 25kGy o material poderá perder sua propriedade de barreira	ARBOUR et al.(1995)
Blenda EVA/LDPE	20kGy	O grau de cristalinidade diminuiu, temperatura de fusão aumentou.	BARY; NESR (1996)
Blenda EVA/LDPE	50-250kGy	A reticulação da blenda aumenta com o aumento de quantidade de EVA e da dose até 250kGy.	SHARIF et al. (2000)

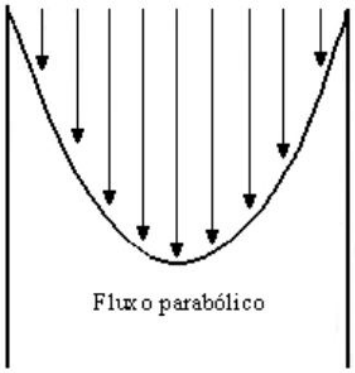
Fonte: a autora (2016).

2.7 Técnicas aplicadas ao estudo da degradação polimérica

2.7.1 Viscosimetria

Fluxo é o deslocamento irrecuperável de uma das moléculas, de uma dada substância, em relação às outras, sob a ação de uma tensão externa. Quando um fluido escoa por meio de um tubo capilar, como é mostrado na Figura 12, a velocidade no interior do tubo é bem maior do que aquela próxima à parede do tubo devido ao atrito entre o fluido e a parede. Durante o escoamento, as moléculas que estão expostas a diferentes velocidades colidem entre si, causando uma fricção interna dificultando o escoamento. Para os polímeros a fricção interna é muito maior devido ao tamanho das cadeias e ao enovelamento entre elas. Esta resistência ao escoamento causada pela fricção interna é conhecida como viscosidade (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Figura 12 - Comportamento de um fluido escoando em um tubo capilar



Fonte: Lucas; Soares; Monteiro (2001).

A viscosidade pode ou não depender da tensão aplicada (tensão de cisalhamento) e da velocidade de cisalhamento. Se a viscosidade independe das condições de deformação, o fluido é chamado de newtoniano. Se a viscosidade varia com a velocidade e tensão de cisalhamento, o sistema apresenta comportamento de um fluido não-newtoniano (STEVENS, 1999; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

No estudo de soluções diluídas de polímeros é muito comum determinar a viscosidade relativa (η_{rel}) que é a relação entre a viscosidade da solução (η) em relação ao solvente puro (η_0). Ela pode ser determinada também por meio da relação do tempo de escoamento da solução (t) e do solvente (t_0) (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; SPERLING, 2006).

A viscosidade específica (η_{sp}) é a viscosidade relativa menos um e a ela geralmente apresenta valores entre 0,2 e 0,6 quando se tem bons resultados. A relação entre a viscosidade específica e a concentração da solução (C) é denominada de viscosidade reduzida (η_{red}) (SPERLING, 2006).

A razão entre o logaritmo natural da viscosidade reduzida pela concentração da solução é chamada de viscosidade inerente (η_{inh}). Para a obtenção da viscosidade intrínseca [η], faz-se necessário o cálculo da viscosidade reduzida ou inerente a várias concentrações e extrapolar a concentração zero. Na Tabela 4 são mostradas as equações para os cálculos de cada viscosidade (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001):

Tabela 4 - Equações para cálculo de viscosidade de soluções

Tipos de viscosidade	Símbolos e definições de equações
Viscosidade relativa	$n_{rel} = \frac{n}{n_0} \cong \frac{t}{t_0}$
Viscosidade específica	$n_{esp} = n_{esp} - 1 = \frac{n - n_0}{n_0} \cong \frac{t - t_0}{t_0}$
Viscosidade reduzida	$n_{red} = \frac{n_{esp}}{C}$
Viscosidade inerente	$n_{inh} = \frac{\ln n_{rel}}{C}$
Viscosidade intrínseca	$[n] = (\frac{n_{esp}}{C})_{c=0} = (\frac{\ln n_{rel}}{C})_{c=0}$

Fonte: Canevarolo Júnior (2002).

2.7.2 Ensaios térmicos

A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, seja este um plástico duro e frágil, borrachoso e tenaz ou um fluido viscoso. As modificações observadas em polímeros quando sujeitos a variações de temperatura incluem as temperaturas de transição vítrea (Tg) e de fusão cristalina (Tm). A Tg é o valor médio em que durante o aquecimento do material polimérico as cadeias da fase amorfa apresentam mobilidade permitindo mudança de conformação. A Tg é uma transição termodinâmica de segunda ordem e as propriedades como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico variam com a variação da Tg (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

A Tm é o valor médio de temperatura em que regiões cristalinas (cristalitos e esferulitos) se desagregam e se fundem com o aumento da temperatura. É uma transição endotérmica e de primeira ordem cuja variação afeta propriedades como volume específico e entalpia. A Tg e Tm podem ser determinadas pelo método de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) que consiste na transferência de calor, na amostra, em função da temperatura ou do tempo. (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Polímeros podem apresentar certa instabilidade química sob a ação de determinados agentes como radiações eletromagnéticas e tensão de cisalhamento. Polímeros quando submetidos a um tratamento térmico podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas por ruptura de ligações químicas na cadeira principal e laterais. A análise termogravimétrica

(TGA) é definida como um processo contínuo que envolve a medida de variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

2.7.3 Ensaios espectroscópicos

A espectroscopia infravermelha é a medida do comprimento de onda e intensidade de absorção de luz infravermelha de uma amostra. Esta técnica é utilizada com frequência para caracterização de polímeros, cuja principal razão é a determinação de estruturas e suas relações com as propriedades do polímero que vão desde a medida da concentração de grupo terminais até estudos sobre os arranjos espaciais como a estereorregularidade e a conformação da cadeia principal. Também possibilita analisar processos de polimerização e copolimerização (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1991; SILVA, 2008).

2.7.4 Índice de refração

Quando a luz passa de um meio para o outro, sua velocidade aumenta ou diminui devido às diferenças das estruturas atômicas das duas substâncias, ou densidades ópticas ou índices de refração. O desvio que a luz sofre quando passa de um meio para o outro, depende da velocidade da luz nos dois meios. A grandeza física que relaciona as velocidades nos dois meios é o índice de refração relativo (n_{21}), que é definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no primeiro meio (v_1) e a velocidade da luz no segundo meio (v_2) (Equação 8) (SILVA, 2008).

$$n_{21} = v_1/v_2 \tag{8}$$

2.7.5 Medidas de ângulo de contato

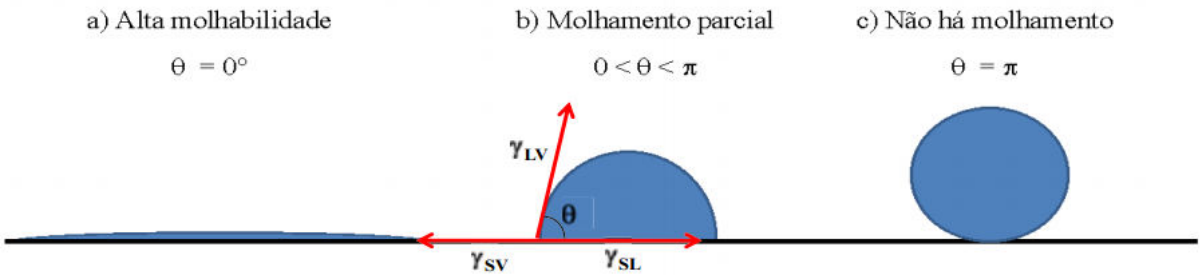
Quando uma gota de um líquido entra em contato com a superfície de um sólido, pode formar uma gota quase esférica, resultado da baixa afinidade entre o sólido e o líquido ou simplesmente ela pode se espalhar, indicando alta afinidade entre ambos. Esta propriedade é chamada de molhabilidade e é essencial para definir diversas propriedades de superfície, como lubrificação, crescimento celular, corrosão e adesão de camadas. O ângulo de contato formado pela interação dos materiais entra em equilíbrio quando a soma das forças é igual à

zero. Essa interrelação é descrita pela equação de *Young* representada abaixo pela Equação 9 (SANT'ANA, 2010):

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta \quad (9)$$

Onde γ_{SV} é a tensão superficial na interface sólido-vapor, γ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido-líquido, γ_{VL} é a tensão superficial na interface líquido-vapor e θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície. Esses parâmetros podem ser mais bem observados na Figura 13 (SANT'ANA, 2010).

Figura 13 - Ilustração do ângulo de contato de uma superfície com (a) alta molhabilidade, (b) molhabilidade parcial e (c) baixa molhabilidade.



Fonte: (SANT'ANA, 2010):

2.8 Degradação polimérica radiolítica e alterações na massa molar

A massa molar de um polímero nos fornece muitas informações a cerca dos efeitos degradativos. As teorias de degradação polimérica radiolítica assumem que a probabilidade de cisão é a mesma em qualquer mero. Uma teoria estatística é estabelecida considerando as condições de que: 1) todas as moléculas poliméricas são lineares (alterações na massa molar de polímeros ramificados são muito difíceis de detectar); 2) todos os meros sofrem cisões com igual probabilidade; 3) a massa molar do polímero é alta e 4) o número total de cisões é menor que o número total de meros (CHARLESBY, 1991).

O número de cisões ou produtos formados na cadeia principal é conhecido como G e é calculado pela Equação 10:

$$G = 100\ N.y.\ R^{-1} \quad (10)$$

Onde N é o número de Avogadro, 6,022 x 10^{23} mol^{-1}, R é a energia de irradiação em elétron volt (eV) absorvida em um mol de meros e y é a integral no tempo da probabilidade de um mero sofrer uma cisão, ou a densidade de cisões na cadeia principal (DOLE, 1972).

Charlesby (1967) estudou a relação da Equação 10 com as massas molares numéricas médias antes e após a irradiação, resultando na Equação 11, onde Mn(0) e Mn(y) são as massas molares numéricas médias antes e após a irradiação e D é a dose absorvida em kGy.

$$10^6/Mn(y) = 10^6/Mn(0)+0,104GD \quad (11)$$

O gráfico 10^6/Mn(y) em função de D é linear e por meio da declividade da curva o valor de G pode ser identificado, ou seja, o número de cisões na cadeia principal por 100eV de energia absorvida. Todavia, devido às dificuldades de se determinar a Mn que poderá ser obtida por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e por pressão osmótica. Araújo, Khoury e Silveira, (1998) analisaram que quando a distribuição de peso molecular é a "mais provável" (Distribuição de Flory) a relação entre Mv, G e D pode ser deduzida como é mostrada na Equação (12):

$$10^6/Mv = 10^6/Mv_0+0,104GD/ [\Gamma(a+2)]^{1/a} \quad (12)$$

Onde Mv_0 e Mv são as massas molares viscosimétricas médias antes e depois da irradiação, respectivamente, Γ é a função gama e a é o expoente da equação de Mark-Houwink-Sakurada. A viscosidade intrínseca pode ser determinada de uma única concentração de uma solução em regime diluído utilizando a equação de Solomon-Ciuta (1962) (Equação 13). Esta equação depende apenas da viscosidade específica, da viscosidade relativa e da concentração da amostra. Este procedimento só é possível para sistemas que apresentam um valor da constante de Huggins $K_H \leq 0,5$.

$$[\eta] = \frac{[2 \cdot \eta_{esp} - 2 \cdot \ln(\eta_{rel})]^{1/2}}{C} \quad (13)$$

Assim, a Mv é determinada de uma maneira mais simples por meio da viscosidade intrínseca, utilizando a expressão de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 14) onde K e a são constantes que dependem do sistema polímero-solvente-temperatura (DOLE, 1972).

$$[\eta] = K.Mv^a \quad (14)$$

3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi dividido em duas partes. A primeira consistiu nas análises do EVA em formato de filme, com baixas doses de irradiação no intervalo de 5 a 30kGy. Estas doses são comumente utilizadas na irradiação de alimentos (5 - 10kGy) e na radioesterilização de artefatos médicos (25kGy). A segunda etapa consistiu na avaliação do EVA em formato de *pellets*, com altas doses de irradiação (doses acima de 250kGy). Doses estas em que cabos e fios de eletricidade usados em usinas nucleares estão expostos à irradiação durante sua vida útil na usina.

3.1 Avaliação com baixas doses de irradiação γ

Nesta primeira etapa foram utilizados dois tipos de EVA comercial (grade analítica, Sigma Aldrich): um contendo 40% de Acetato de vinila (Av) em massa e outro contendo 25% de Av ambos em formato de filmes. O EVA a 40% possui massa molar numérica média, Mn, de aproximadamente 18.000 g/mol, massa molar ponderal média, Mw, de 62.000g/mol e densidade de aproximadamente 0,965g.mL^{-1} (dados do fornecedor). O EVA a 25% possui Mn de aproximadamente 17.000g/mol e densidade de 0,948g.mL^{-1} (dados do fornecedor).

3.1.1 Preparação das amostras

Foram preparados 18 filmes de EVA com 40% de Av, designado como EVA40f, com concentração de 0,1g.mL^{-1} utilizando como solvente o metiletilcetona (MEC) (grade analítica, Merk) em balões volumétricos de 100mL, sob agitação constante durante 24 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 27ºC). Em seguida, as soluções foram derramadas em placas de *petri* de 9cm de diâmetro. Os filmes foram obtidos por meio da evaporação do solvente em temperatura ambiente por uma semana (método *casting film*) com espessura de 0,30 ± 0,04mm.

Para o EVA com 25% de Av, designado como EVA25f, foram preparados 12 filmes com concentração de 0,06g.mL^{-1} utilizando como solvente o clorofórmio (grade analítica, Merk), pois o EVA a 25% não dissolveu no solvente MEC que foi utilizado para o EVA a 40%. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 100mL, sob agitação constante durante 72 horas a ambiente (aproximadamente 27ºC). Em seguida, as soluções

foram derramadas em placas de *petri* de 9cm de diâmetro. Os filmes foram obtidos por meio da evaporação do solvente em temperatura ambiente por uma semana (método *casting film*) com espessura de 0,27 ± 0,02mm.

3.1.2 Irradiação γ das amostras

A sistemática de irradiação dos filmes de EVA40f seguiu-se da seguinte maneira: 3 filmes com dose de 5kGy, 3 filmes com dose de 10kGy, 3 filmes com dose de 15kGy, 3 filmes com dose de 20kGy e 3 filmes com dose de 30kGy . A irradiação foi realizada com radiação gama proveniente do irradiador "Gamma-Cell" (localizado no Departamento de Energia Nuclear (DEN) na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) de uma fonte de ^{60}Co (Eγ ~ 1,25 MeV), em uma taxa de dose de ~2,96 kGy/h (Junho/2015), na temperatura ambiente da sala do irradiador (~27ºC). Para amostra de referência (branco) foram utilizados três filmes não irradiados.

Para o EVA25f, a sistemática de irradiação dos filmes deu-se da seguinte maneira: 3 filmes com dose de 10kGy, 3 filmes com dose de 20kGy e 3 filmes com dose de 30kGy. A irradiação também foi realizada com radiação gama proveniente do irradiador "Gamma-Cell" (localizado no DEN-UFPE) de uma fonte de ^{60}Co (Eγ ~ 1,25 MeV), em uma taxa de dose de ~2,93 kGy/h (Outubro/2015), na temperatura ambiente da sala do irradiador (~27ºC). Para amostra de referência (branco) também foram utilizados três filmes não irradiados.

3.1.3 Análise viscosimétrica

As análises de viscosidade foram realizadas utilizando o viscosímetro modelo SVM 3000 da Anton Paar, do Laboratório de Fitoquímicos e Processos (LAFIP), do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Este equipamento opera segundo o modelo conhecido como princípio de queda de esfera Höppler na forma de microviscosímetro automático. Ele mede a viscosidade dinâmica e a densidade da amostra. Com esses dados ele calcula a viscosidade cinemática em mm²/s utilizando apenas 5mL da amostra. Foram realizadas 3 medidas para cada amostra a 20ºC.

Para a análise viscosimétrica do EVA sem irradiação foi utilizado o modelo de Huggins, que consiste em utilizar soluções poliméricas em regime diluído em que a viscosidade relativa assumisse valores entre 1 e 2. Os ensaios viscosimétricos foram realizados em 4 níveis de concentração, com repetições autênticas nos dois valores extremos,

para melhor ajuste da reta de regressão linear η_{red} x C. Para esta primeira etapa foi utilizado o EVA40f. As concentrações utilizadas foram valores aproximados de 0,15g.dL^{-1}, 0,5g.dL^{-1}, 0,65g.dL^{-1} e 0,9g.dL^{-1}. Antes dos experimentos de viscosimetria, as amostras ficaram sob agitação constante durante 24 horas a temperatura de aproximadamente 27ºC e o solvente utilizado foi o Tetrahidrofurano (THF). O THF foi utilizado porque as constantes *k* e *a* da equação de Mark-Houwink-Sakurada, (Equação 14), dependem do sistema polímero, solvente e temperatura durante a análise de viscosidade.

Com as viscosidades cinemáticas médias do solvente e do EVA foram calculadas as viscosidades relativa, específica e reduzida de acordo com a Tabela 4 citada na seção 2.7.1. Foi plotada a reta η_{red} x C, cuja extrapolação de C em zero se obtém facilmente a viscosidade intrínseca [η]. Com o valor da viscosidade intrínseca e comparando a equação da reta com a relação de Huggins, foi determinada diretamente a declividade da reta e o valor da constante de Huggins (Equação 15).

$$\frac{n_{sp}}{C} = [n] + k[n]^2 C \qquad (15)$$

Com a equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 14) foi possível calcular a Mv do EVA. Os valores de *k* e *a* são, respectivamente, iguais a 7,78.10^{-3}dL/g e 0,44 para o EVA em THF a 20ºC (FARGERE et al., 1995).

Para avaliar os efeitos da radiação nos filmes de EVA40f e do EVA25f foi utilizada a concentração de 0,65g.dL^{-1} para cada amostra com três repetições autênticas. As soluções foram preparadas utilizando o THF como solvente, sob agitação constante durante 24 horas a temperatura ambiente.

Para o cálculo da viscosidade intrínseca, [η], de cada amostra foi utilizada a equação de Solomon-Ciuta (Equação 13), que utiliza apenas uma concentração na determinação de [η]. Este procedimento só é possível para sistemas que apresentam um valor da constante de Huggins $K_H \leq 0,5$. Para os cálculos da Mv de cada amostra foi usada a Equação 14.

3.1.4 Análise térmica

O comportamento térmico dos filmes foi verificado por meio da análise termogravimétrica (TGA) utilizando o equipamento TGA/DSC 2 STARe da System-Mettler Toledo, do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN/DEN/UFPE), com fluxo de gás

de proteção (N_2) de 20mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10°C/mim, na faixa de temperatura de 30-600°C, sob atmosfera de oxigênio e de nitrogênio (50mL/min). Foram utilizadas amostras de EVA40f com e sem irradiação.

3.1.5 Análise espectroscópica

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho e verificações de possíveis alterações na estrutura do EVA após a irradiação, foi utilizado o equipamento FT-IR modelo 4600 da Jasco do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN/DEN/UFPE). Foram utilizadas amostras de EVA40f e EVA25f irradiadas e não irradiadas.

3.1.6 Medidas de ângulo de contato

O ângulo de contato (θ) das amostras foi medido utilizando o goniômetro de marca Pocket Goniometer Model TG-2 fabricado pela Fibro System AB, do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN/DEN/UFPE). Para a formação da gota, foi utilizado um volume de 10 μL de água destilada. Após os ajustes da gota na imagem do software, o ângulo de contato entre a gota e a superfície da amostra foi medido 5 vezes. O tempo de cada medida foi de aproximadamente 10 segundos. Por meio dessa técnica pôde-se identificar se a superfície dos filmes de EVA40 e do EVA25 tornou-se mais hidrofílica ou hidrofóbica após irradiação.

3.1.7 Índice de Refração

Os valores de índice de refração dos filmes de EVA antes e após a irradiação foram avaliados e obtidos a temperatura aproximadamente de 22ºC, utilizando um refratômetro tipo Abbe Hedwig-DransfeldAllce 40-d-80637 da OPTECH, do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN/DEN/UFPE). Primeiramente foi utilizado um prisma de calibração para ajustar o equipamento. Foram colocadas duas gostas de monobromonaftaleno no prisma de calibração e em seguida foi feito o ajuste do equipamento na escala do índice de refração que corresponde ao valor gravado no próprio prisma (1,5163). Após a calibração foram realizadas as leituras das amostras de EVA40 e EVA25 irradiadas e não irradiadas.

3.2 Avaliação com altas doses de irradiação γ

Para a avaliação com altas doses de irradiação γ, foram utilizados o EVA com percentuais de acetato de vinila em massa de 40%, 25% e 12% em formato de *pellets*, denominados de EVA40p, EVA25p e EVA12p respectivamente.

As amostras foram irradiadas com doses de 250kGy, 500kGy e 1000kGy, com radiação gama proveniente do irradiador "Gamma-Cell" (localizado no Departamento de Energia Nuclear (DEN/UFPE) de uma fonte de ^{60}Co (Eγ ~ 1,25 MeV), em uma taxa de dose de ~2,92 kGy/h (Novembro/2015), na temperatura ambiente da sala do irradiador (~27ºC).

3.2.1 Análise térmica

O comportamento térmico dos *pellets,* antes e após a irradiação gama, foi avaliado por meio da análise termogravimétrica (TGA) utilizando o equipamento TGA/DSC 2 STARe da System-Mettler Toledo, do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN/DEN/UFPE), com fluxo de gás de proteção (N_2) de 20mL/min. Em atmosfera de nitrogênio foram utilizadas amostras não irradiadas e irradiadas com dose de 1000kGy, com taxa de aquecimento de 10°C/mim e na faixa de temperatura de 30-600°C. Em atmosfera de oxigênio foram utilizadas amostras não irradiadas e irradiadas com doses de 500kGy e 1000kGy com taxa de aquecimento de 10°C/mim e na faixa de temperatura de 30-600°C.

3.2.2 Análise espectroscópica

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho e verificar possíveis alterações na estrutura dos *pellets* após a irradiação, foi utilizado o equipamento FT-IR modelo 4600 da Jasco do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN/DEN/UFPE). Foram utilizadas amostras sem irradiação e irradiadas nas doses de 250kGy, 500kGy e 1000kGy.

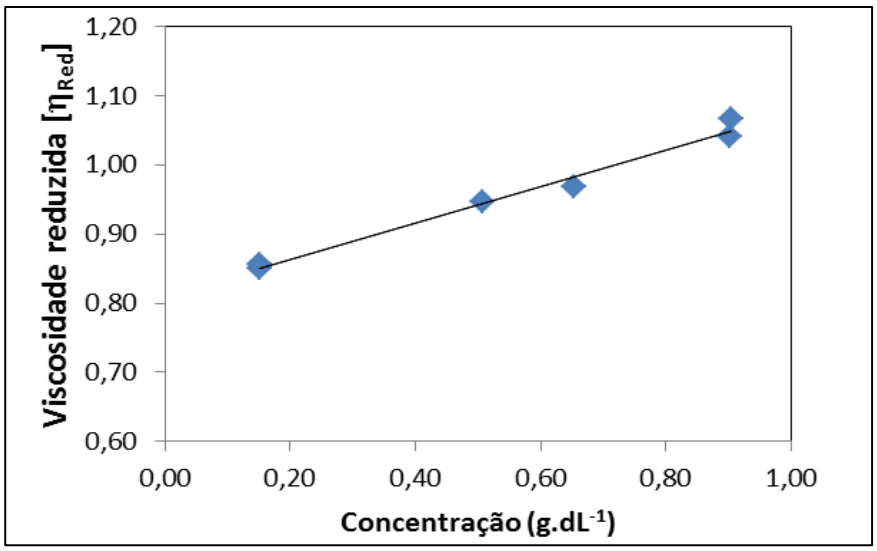
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Avaliação com baixas doses de irradiação γ

4.1.1 Análise viscosimétrica

A massa molar viscosimétrica média, Mv, do EVA40f em estudo foi determinada a partir da viscosidade intrínseca, [η]. A Figura 14 mostra o gráfico da η_{red} em função da concentração e extrapolando a reta para concentração zero foi obtido o valor de [η].

Figura 15 – Viscosidade reduzida em função da concentração do EVA40f.



Fonte: a autora (2016).

Por meio da análise da regressão linear, obteve-se uma reta ajustada tendo o valor de $R^2 = 0,9849$ com erro padrão de 0,139102 (Equação 16).

$$Y\ (\eta_{red}) = 0,263\ X\ (C) + 0,811 \qquad (16)$$

Comparando-se a reta da regressão linear com a equação de Huggins (Equação 15) a constante de Huggins, K_H, foi determinada por meio da declividade da reta:

$$K_H\ [\eta]^2 = 0,263$$

$$K_H = 0{,}263/0{,}811^2$$

$$\mathbf{K_H = 0{,}4}$$

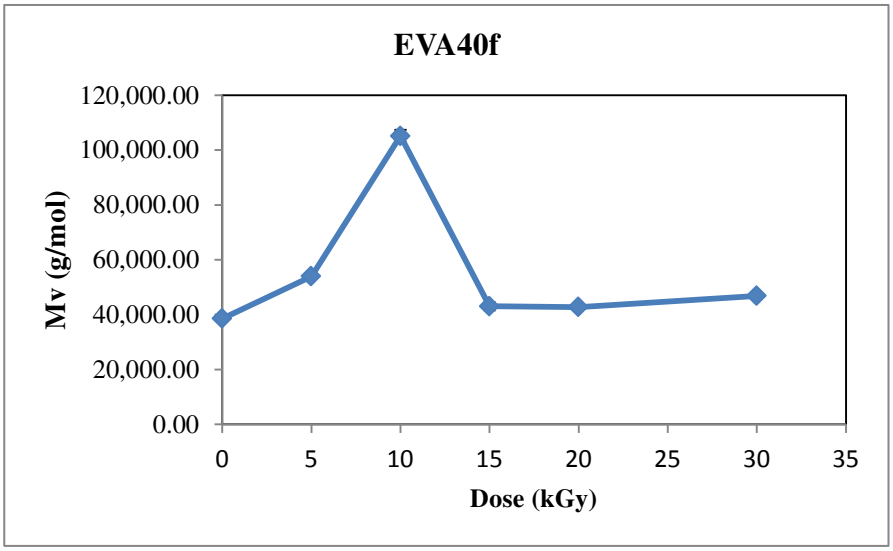
Para soluções preparadas em um bom solvente, o valor da constante de Huggins é esperado estar no intervalo entre $0{,}35 \leq k_H \leq 0{,}40$ (SPERLING, 2006).

Portanto, para o cálculo da Mv do EVA sem irradiação foi utilizada a relação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 14). O valor calculado da Mv do EVA foi de 38.588,46 ± 0,14g/mol.

As viscosidades intrínsecas das amostras após a irradiação foram calculadas utilizando a equação de Solomon-Ciuta (Equação 13), que permite calcular o valor de [η] usando apenas um ponto, ou seja, uma única concentração. Entretanto, para melhor precisão das medidas foram utilizadas três repetições autênticas para cada amostra irradiada. No Apêndice A, estão os valores das viscosidades cinemática e intrínseca, assim como da Mv dos materiais após a irradiação do EVA40f e do EVA25f.

A relação entre a Mv e a dose absorvida do EVA40f é mostrada na Figura 15. É observado que para as doses de 5kGy e 10kGy ocorre a predominância do efeito de reticulação na cadeia principal do polímero, caracterizado pelo aumento na massa molar da macromolécula. Porém, a partir da dose de 15kGy, na qual a massa molar do polímero permanece com valores próximos da massa molar do material não irradiado, os efeitos de cisão e reticulação coexistem durante a irradiação.

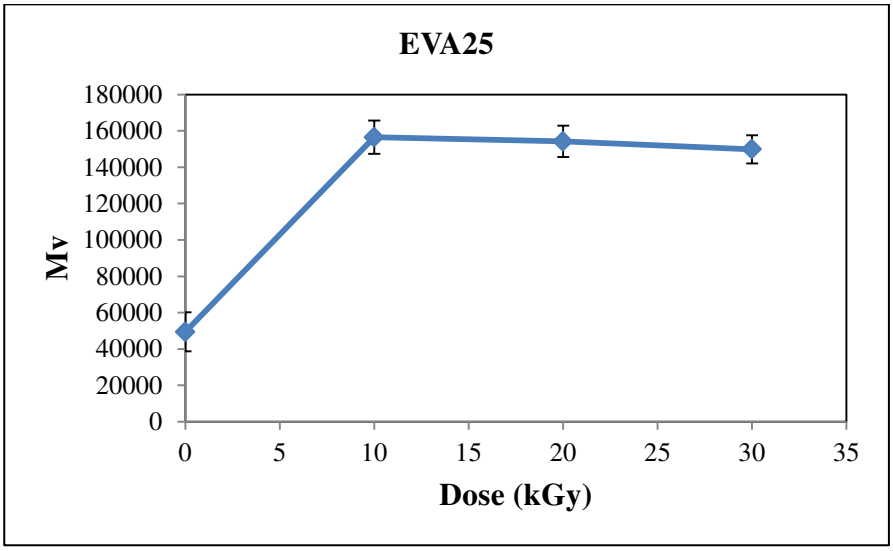
Figura 15 – Relação da Mv do EVA40f com a dose absorvida.



Fonte: a autora (2016).

Na Figura 16 é mostrada a relação do Mv com a dose absorvida para o EVA25f. É observado que há um aumento da massa molar em relação à massa inicial nas doses de 10 a 30kGy, caracterizando a predominância do efeito de reticulação em todo o intervalo de dose. É interessante notar que o percentual de Av no EVA desempenha um papel importante na radiólise do polímero, pois a irradiação do material provoca comportamentos diferentes na estrutura molecular do sistema polimérico.

Figura 16 – Relação da Mv do EVA25 com a dose absorvida.



Fonte: a autora (2016).

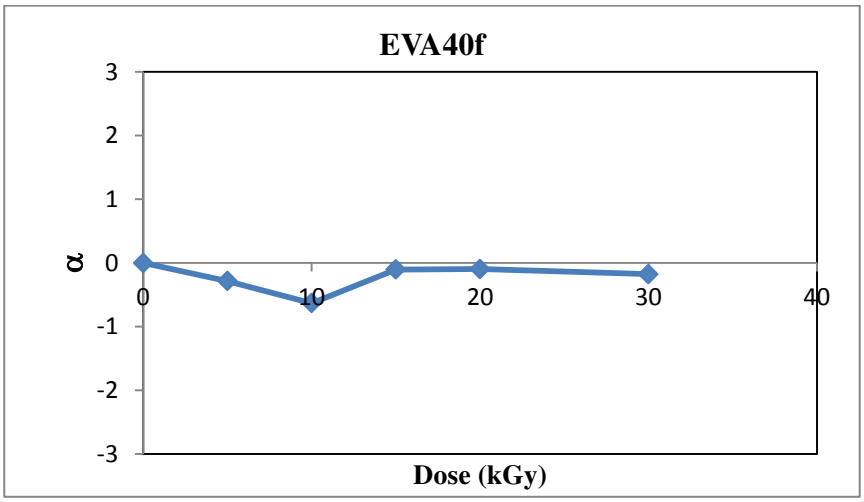
Uma das maneiras de se observar qual dos efeitos está predominando após a irradiação do EVA, reticulação ou cisão, é observar a relação α (Equação 17). Essa relação é obtida pela razão entre a Massa Molar Viscosimétrica Média antes da irradiação (Mvo) e a após a irradiação (Mv) menos 1. Para valores positivos de α o efeito predominante é o de cisão na cadeia principal e para valores negativos de α o efeito predominante é o de reticulação (ARAÚJO; KHOURY; SILVEIRA, 1998).

$$\alpha = \frac{M_{VO}}{M_V} - 1 \qquad (17)$$

Para o EVA40f é observado, na Figura 17, que o α apresenta valores negativos para todas as doses, indicando que há uma predominância no efeito de reticulação, sendo essa predominância maior para as doses de 5kGy e 10kGy. O efeito de cisão na cadeia principal não é interessante para a aplicação do EVA em embalagens plásticas flexíveis, visto que a

cisão poderá acelerar o processo degradativo do material e alterar as suas propriedades. Além disso, a propriedade de barreira poderá ficar comprometida com a redução da massa molar do polímero.

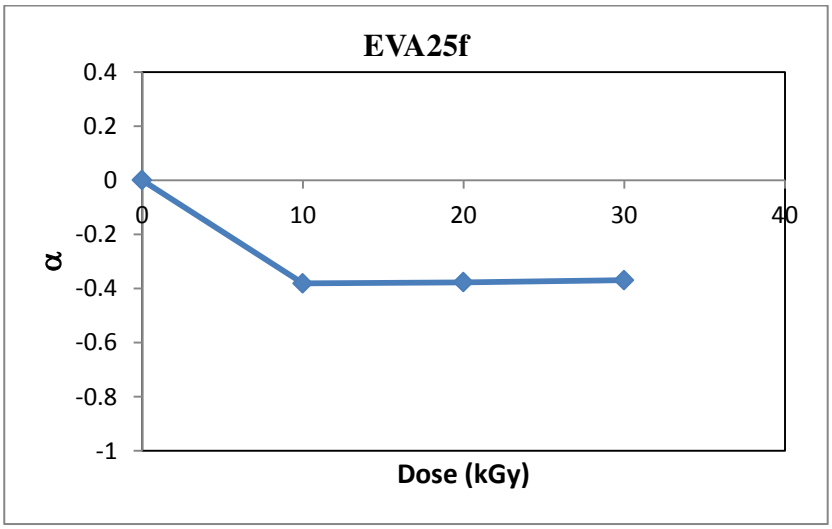
Figura 17 – Relação α para o EVA40f.



Fonte: a autora (2016).

Para o EVA25f, os valores de α são negativos para todas as doses analisadas indicando a predominância do efeito de reticulação, como é mostrada na Figura 18. Esse efeito poderá agregar ao material propriedades importantes como o aumento da resistência química, estabilidade maior ao calor, menor fluidez, aumento da resistência mecânica e também melhorar a propriedade de barreira.

Figura 18 - Relação α para o EVA25f.

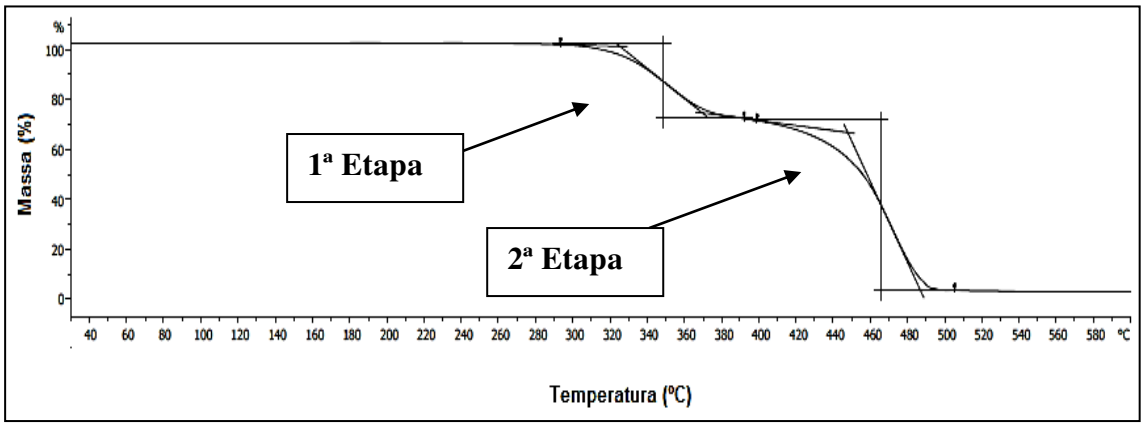


Fonte: a autora (2016).

4.1.2 Análise térmica

A análise de degradação térmica do EVA40 com e sem irradiação foi realizada por meio da Análise de Termogravimetria (TGA). O EVA, sob aquecimento controlado, degrada termicamente em duas etapas bem definidas como é mostrado na Figura 19. A primeira em torno de 300-370ºC está relacionada à degradação do acetato de vinila (formação de ácido acético) e a segunda na faixa de 380-500ºC corresponde à degradação da parte olefínica do polímero (ligações C-C e C-H) (MAI; YU, 2006).

Figura 19 - Termograma do EVA40f sem irradiação.



Fonte: a autora (2016).

A temperatura da taxa máxima de degradação térmica ($T_{máx}$) foi obtida pelo ponto de inflexão da curva do TGA da primeira e da segunda etapa de degradação. Inicialmente foram feitas as análises com três amostras do EVA40f sem irradiação, para verificar se há variações significativas entre essas repetições. A especificação do equipamento diz que para serem observadas alterações significativas entre as análises feitas, a variação de temperatura entre as amostras deverá ser maior que 10ºC. Utilizando a $T_{máx}$ como parâmetro para avaliar essa variação, na Tabela 5 estão os valores de $T_{máx}$, da massa inicial e final da amostra e o resíduo. No Apêndice B estão os termogramas das amostras sem irradiação, indicando que não houve variações acima de 10ºC, e que por isso não foi necessário fazer experimentos de TGA com três repetições autênticas para todas as amostras neste trabalho.

Tabela 5 - Dados da TGA das amostras de EVA40f sem irradiação (em triplicata).

Amostra	Massa inicial (mg)	$T_{máx}$ (1ª etapa) (ºC)	Percentual de massa degradada (1ª etapa)	$T_{máx}$ (2ª etapa) (ºC)	Percentual de massa degradada (2ª etapa)	Resíduo
1	5,762	351,04	29,63%	470,58	67,82%	3,09%
2	6,100	351,48	28,83%	473,18	68,89%	2,98%
3	4,242	351,73	19,81%	470,72	70,47%	3,75%
Média		**351,42**		**471,49**		
Desvio padrão		**0,35**		**1,46**		

Fonte: a autora (2016).

Na Tabela 6 são mostrados os resultados da TGA para os materiais irradiados. De acordo com os valores de $T_{máx}$ das amostras é observado que não houve alterações significativas durante as duas etapas de degradação do EVA40f. No apêndice C são mostradas as curvas de degradação das amostras irradiadas a 5kGy, 10kGy e 20kGy.

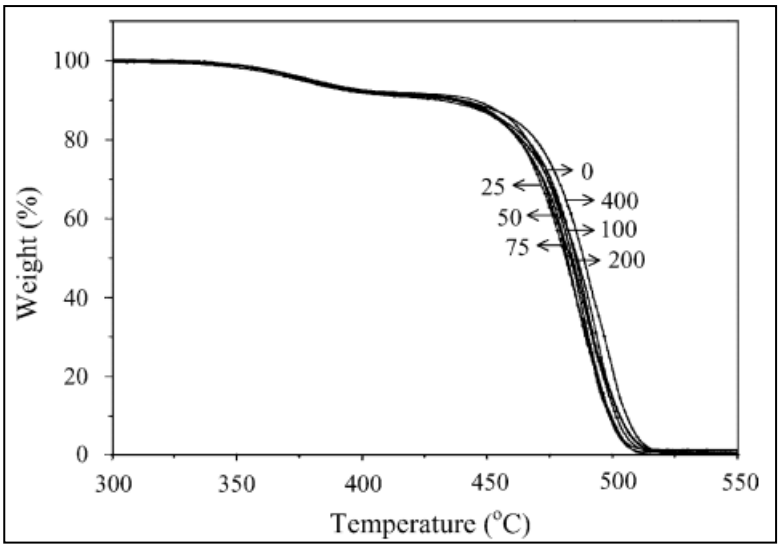
Tabela 6 - Dados da TGA das amostras de EVA40f irradiadas.

Dose	Massa inicial (mg)	$T_{máx}$ (1ª etapa) (ºC)	Percentual de massa degradada (1ª etapa)	$T_{máx}$ (2ª etapa) (ºC)	Percentual de massa degradada (2ª etapa)	Resíduo
0kGy	5,762	351,04	29,63%	470,58	67,82%	3,09%
5kGy	3,626	353,73	28,73%	470,51	69,35%	3,47%
10kGy	11,494	351,60	28,11%	472,70	69,81%	1,72%
20kGy	4,063	353,41	29,11%	470,49	68,61%	4,62%

Fonte: a autora (2016).

Çopuroğlu e Şen (2004) avaliaram a degradação térmica do EVA contendo 13% de Av em massa. As amostras de EVA foram preparadas utilizando xileno como solvente pelo método de solução gel. Essas amostras foram irradiadas a 25kGy, 50kGy, 100kGy, 200kGy e 400kGy. A análise termogravimétrica foi realizada sob atmosfera de nitrogênio a uma de taxa de 10ºC/min, com faixa de temperatura entre 300ºC até 550ºC. Na Figura 20, é observado que a dose não interferiu na degradação térmica, ou seja, condiz com o resultado obtido neste trabalho já que foi observado que para as doses aplicadas os valores de $T_{máx}$ não foram tão diferentes entre si.

Figura 20 - Termograma do EVA com e sem irradiação em atmosfera de nitrogênio.

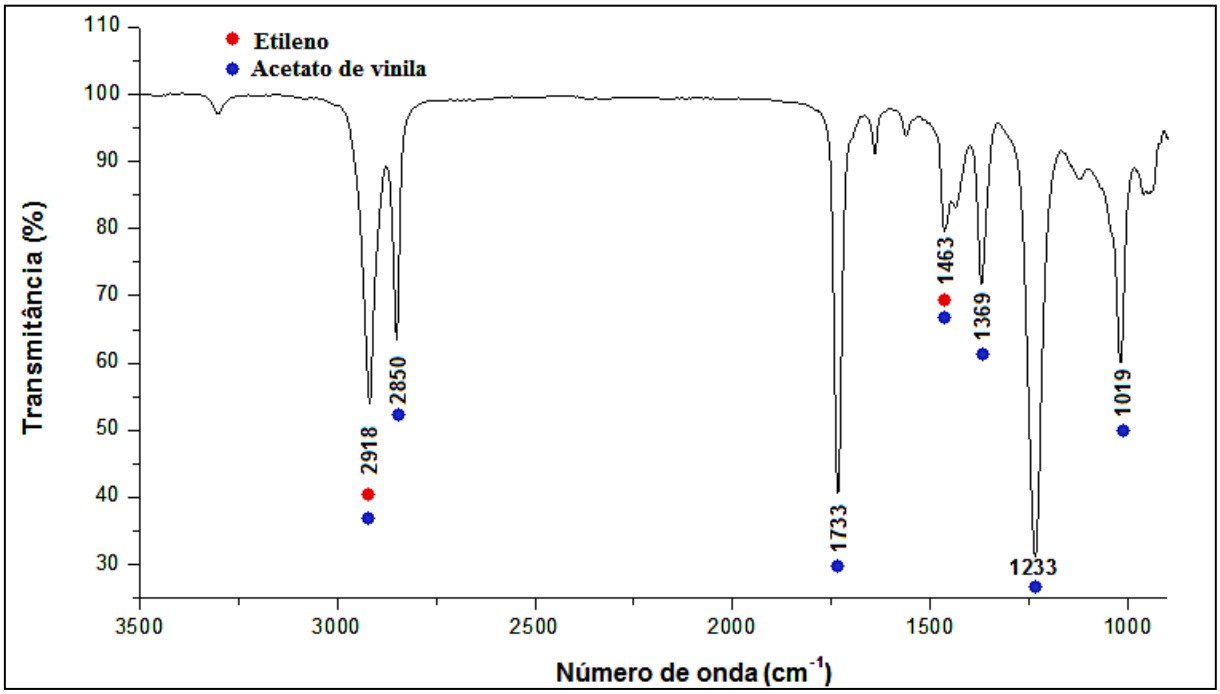


Fonte: Çopuroğlu e Şen (2005).

4.1.3 Análise espectroscópica

O espectro de FT-IR do EVA40f mostrado na Figura 21, sem irradiação, mostra as características de algumas bandas associadas ao grupo acetato e ao grupo etileno. A região em 3302 cm^{-1} é atribuída ao grupo OH, proveniente da hidrólise do grupo acetato durante o processamento dos *pellets* do EVA, a região em 2918cm^{-1} refere-se à ligação C-H presente em ambos os grupos e 2850cm^{-1} refere-se ao grupo $–CH_3$ presente no acetato, enquanto que o grupo carbonila, C=O, está presente na banda 1733cm^{-1}. Os picos 1233cm^{-1} e 1019cm^{-1} referem-se à ligação C-O presente no acetato. O pico 1463cm^{-1} pode se referir tanto ao grupo metilênico ($–CH_2–$) presente no etileno quanto ao grupo $–CH_3$. (MANSUR; MANSUR, 2007).

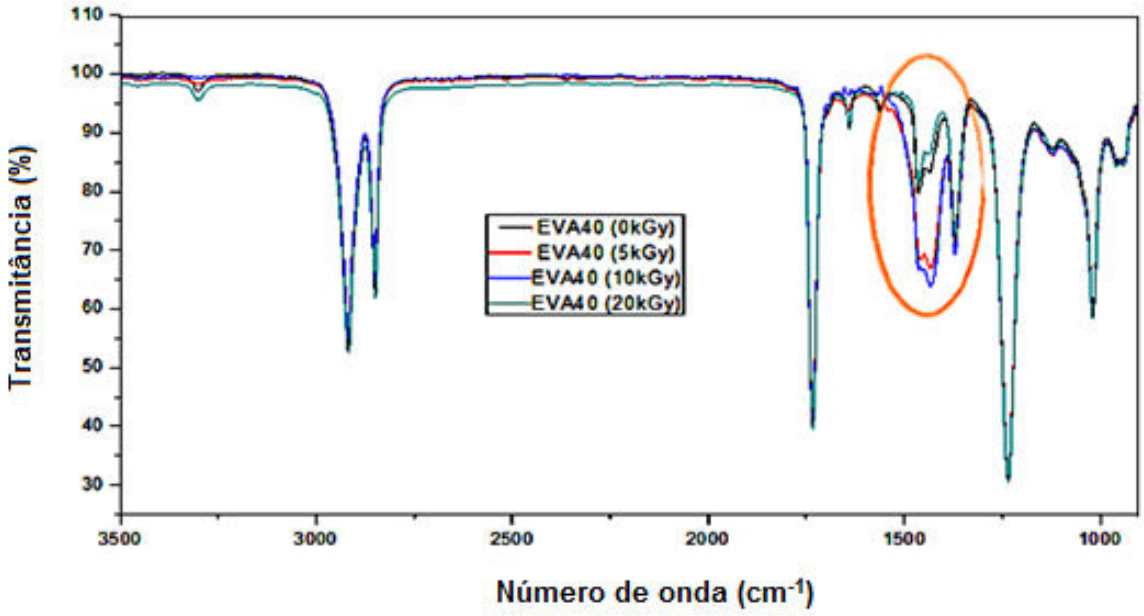
Figura 21 - Espectro de FT-IR do EVA40f sem irradiação.



Fonte: a autora (2016).

Na Figura 22 são observados os espectro de FT-IR para as doses de 0kGy, 5kGy, 10kGy e 20kGy, onde o pico de transmitância em 1463cm^{-1} destacado é atribuído ao grupo (–CH2–) que sofre modificações decorrente da radiólise no copolímero, onde esse pico aumenta para as doses de 5kGy e 10kGy, devido ao aumento desses grupos formados durante o processo de irradiação e diminui para a dose de 20kGy onde é observado pouca formação do grupo metilênico. Foi observado também que, as doses de irradiação gama proporcionaram mudanças nas propriedades espectroscópicas do material semelhantes ao observado na massa molar do polímero com a análise de viscosidade, como é visto na Figura 18 (MUNUSAMY; ISMAIL; RATNAM, 2012).

Figura 22 - Espectros de FT-IR do EVA40f irradiado a 0kGy, 5kGy, 10kGy e 20kGy.



Fonte: a autora (2016).

A Tabela 7 apresenta o índice de metileno, que representa um indicador de alterações no grupo –CH2– provocadas pela irradiação do EVA40. Esse parâmetro foi calculado pela razão da banda de absorção do –CH2–, em 1463cm^{-1}, pela banda de absorção do grupo –CO–, em 1733cm^{-1}, que não sofreu alteração significativa com a irradiação gama, no intervalo de dose utilizado neste trabalho

Tabela 7 – Índice de metileno do EVA40f irradiado nas doses de 5, 10 e 20 kGy.

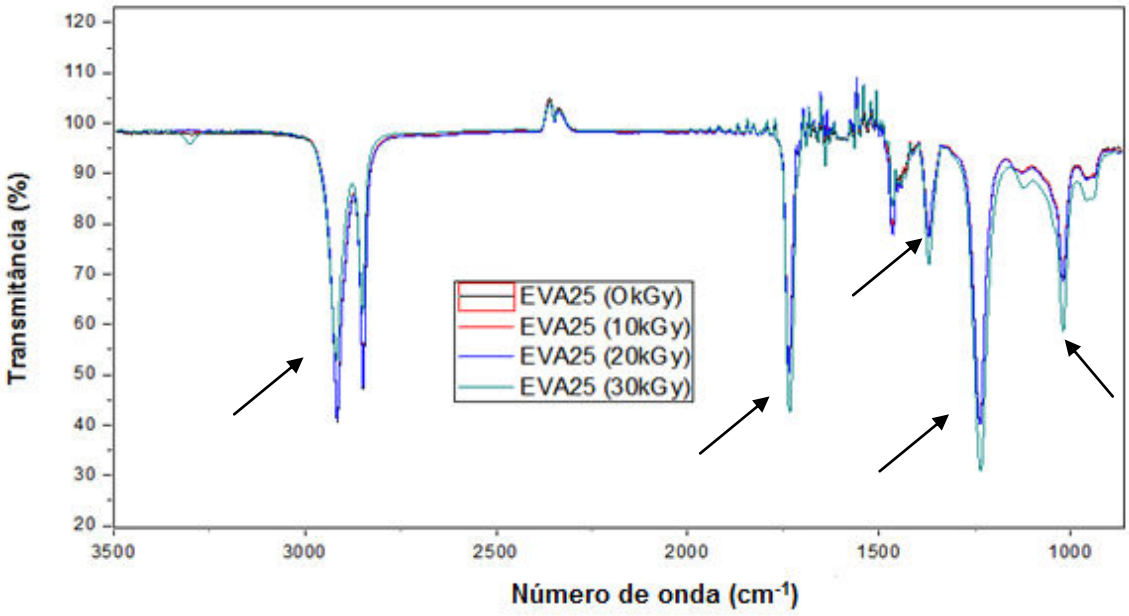
Dose	$CH_{2(1463)}/CO_{(1733)}$
0	0,28
5kGy	0,41
10kGy	0,47
20kGy	0,25

Fonte: a autora (2016).

Para o EVA25f, foram observadas alterações nos picos de transmitância apenas na dose de 30kGy como é indicado nas setas da Figura 23. Os picos referente às frequências 2918cm^{-1} e 2850cm^{-1} referente à ligação C-H diminuíram, o pico de 1463cm^{-1} atribuído ao grupo (-CH2-) também diminuiu. Já os picos 1233cm^{-1} e 1019cm^{-1} referentes à ligação simples carbono-oxigênio aumentaram, o pico 1733cm^{-1} referente ao grupo carbonila e pico 1369cm^{-1} também aumentaram. Como foi observado na análise de viscosidade, a dose de

30kGy apresentou uma ligeira diferença entre as demais doses, pois a predominância do efeito de reticulação foi um pouco menor do que os demais.

Figura 23 - Espectros de FT-IR do EVA25f irradiado a 0kGy, 10kGy, 20kGy e 30kGy.



Fonte: a autora (2016).

4.1.4 Medidas de ângulo de contato

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos nas medidas do ângulo de contato do EVA40f e do EVA25f. Para o EVA25f, o ângulo de contato aumentou para todas as doses, com isso ocorreu a diminuição da hidrofilicidade do material irradiado.

Para o EVA40f, os valores dos ângulos de contato dos materiais irradiados são próximos do valor da amostra não irradiada. Para aplicações, tanto em embalagens de alimentos quanto para cabos elétricos, não é interessante que a superfície do material seja hidrofílica, pois isso poderá comprometer o desempenho do material prejudicando sua funcionalidade. O EVA25f apresentou melhor comportamento após a irradiação, pois o ângulo de contato aumentou com relação ao material não irradiado aumentando

Tabela 8 – Resultado das medidas do ângulo de contato no EVA25f e do EVA40f irradiado e não irradiado.

Amostra	Dose	Ângulo de contato (º)
EVA25f	0	76,97 ± 1,64
	10	85,82 ± 1,47
	20	86,85 ±1,76
	30	86,55 ± 1,68
EVA40f	0	87,18 ± 0,23
	5	86,94 ± 2,23
	10	86,47 ± 1,84
	15	88,03 ± 0,92
	20	81,52 ± 2,90
	30	89,34 ± 0,17

Fonte: a autora (2016).

4.1.5 Índice de Refração

Analisando a Tabela 9, os valores do índice de refração não sofreram mudanças significativas com o aumento da dose, ou seja, as doses de irradiação absorvidas não interferiram no índice de refração. Mandani e El-Sayed (2008) avaliaram o índice de refração dos filmes de EVA antes e após a irradiação, com doses de 10, 20, 30, 40 e 50kGy. O EVA utilizado continha 9% de acetato de vinila em sua composição e a preparação dos filmes foi por co-extrusão. Eles concluíram que após a irradiação os filmes sofreram reticulação e por conta disso o índice de refração aumentou com o aumento da dose absorvida. Entretanto, isso não foi observado nos resultados do presente trabalho, uma vez que os valores ficaram muito próximos ao das amostras sem irradiação, porém em todas as doses houve a predominância do efeito da reticulação.

Tabela 9 - Valores do índice de refração do EVA25f e do EVA40f em relação à dose absorvida.

Amostra	Dose	Índice de refração
EVA25f	0	1,652 ± 0,005
	10	1,654 ± 0,005
	20	1,655 ± 0,002
	30	1,656 ± 0,001
EVA40f	0	1,653 ± 0,002
	5	1,645 ± 0,003
	15	1,654 ± 0,003
	20	1,642 ± 0,003
	30	1,656 ± 0,001

Fonte: a autora (2016).

4.2 Avaliação com altas doses de irradiação γ

4.2.1 Análise térmica

As análises térmicas para o EVA, em formato de *pellets* com altas doses de irradiação, foram feitas utilizando atmosferas diferentes: oxigênio e nitrogênio. Para a atmosfera de nitrogênio foram utilizadas amostras sem irradiação (0kGy) e irradiadas a 1000kGy. Para atmosfera de oxigênio foram utilizadas as doses de 0kGy, 500kGy, 1000kGy.

4.2.1.1 Análise térmica em atmosfera de nitrogênio

Para o EVA12p em atmosfera de nitrogênio, não foram observadas mudanças significativas em relação à dose absorvida, ou seja, nem a presença do nitrogênio e nem a irradiação gama interferiram muito na degradação térmica do polímero. Isso é observado nas temperaturas de taxa máxima de degradação na primeira e na segunda etapa de degradação na Tabela 10. Na mesma tabela estão os valores das temperaturas inicial (Ti) e final (Tf) da primeira e da segunda etapa de degradação. A dose absorvida não interferiu muito nas temperaturas iniciais e finais das duas etapas de degradação de ambas as amostras. Os termogramas do EVA12p sem irradiação e irradiado a 1000kGy, em atmosfera de nitrogênio, se encontram no Apêndice D.

Tabela 10 - Dados da TGA do EVA12p em atmosfera de nitrogênio.

EVA12p Atmosfera de N2						
Amostra	**Massa inicial (mg)**	**$T_{máx}$ (1ª etapa) (ºC)**	**Percentual de massa degradada (1ª etapa)**	**$T_{máx}$ (2ª etapa) (ºC)**	**Percentual de massa degradada (2ª etapa)**	**Resíduo**
0kGy	9,06	352,16	8,03%	467,52	90,72%	2,18%
1000kGy	6,74	355	7,21%	468,67	90,27%	3,11%

Amostra	**Ti (ºC) (1ª etapa)**	**Tf (ºC) (1ª etapa)**	**Ti (ºC) (2ª etapa)**	**Tf (ºC) (2ª etapa)**
0kGy	333,74	368,8	454,78	481,52
1000kGy	330,94	368,87	455,04	479,01

Fonte: a autora (2016).

Da mesma maneira em que ocorreu para p EVA12p, nem a dose de irradiação e nem a presença de nitrogênio interferiram nas etapas de degradação para o EVA25p. Isso foi

observado por meio das $T_{máx}$ de cada etapa de degradação em ambas as amostras como é mostrado na Tabela 11. Os termogramas do EVA25p sem irradiação e irradiado a 1000kGy, em atmosfera de nitrogênio, se encontram no Apêndice E.

Tabela 11 - Dados da TGA do EVA25p em atmosfera de nitrogênio.

EVA25p Atmosfera de N2						
Amostra	**Massa inicial (mg)**	**$T_{máx}$ (1ª etapa) (ºC)**	**Percentual de massa degradada (1ª etapa)**	**$T_{máx}$ (2ª etapa) (ºC)**	**Percentual de massa degradada (2ª etapa)**	**Resíduo**
0kGy	21,01	353,87	17,64%	468,01	81,39%	1,03%
1000kGy	11,2	354,84	16,70%	462,68	81,80%	1,97%

Amostra	**Ti (ºC) (1ª etapa)**	**Tf (ºC) (1ª etapa)**	**Ti (ºC) (2ª etapa)**	**Tf (ºC) (2ª etapa)**
0kGy	327,45	371,2	449,31	484,91
1000kGy	330,94	368,87	455,04	479,01

Fonte: a autora (2016).

De maneira semelhante ao ocorrido com o EVA12p e o EVA25p, nem a dose de irradiação e nem a presença de nitrogênio interferiram nas etapas de degradação para o EVA40p. Isso foi observado por meio das $T_{máx}$ de cada etapa de degradação em ambas as amostras como é mostrado na Tabela 12. Os termogramas do EVA40p sem irradiação e irradiado a 1000kGy, em atmosfera de nitrogênio, se encontram no Apêndice F.

Tabela 12 - Dados da TGA do EVA40p em atmosfera de nitrogênio.

EVA40p Atmosfera de N2						
Amostra	**Massa inicial (mg)**	**$T_{máx}$ (1ª etapa)**	**Percentual de massa degradada (1ª etapa)**	**$T_{máx}$ (2ª etapa)**	**Percentual de massa degradada (2ª etapa)**	**Resíduo**
0kGy	9,27	350,83	28,95%	472,26	69,94%	2,24%
1000kGy	13,81	356,31	26,69%	468,95	71,87%	1,35%

Amostra	**Ti (ºC) (1ª etapa)**	**Tf (ºC) (1ª etapa)**	**Ti (ºC) (2ª etapa)**	**Tf (ºC) (2ª etapa)**
0kGy	325,65	370,92	447,61	485,68
1000kGy	327,86	374,02	447,97	482,39

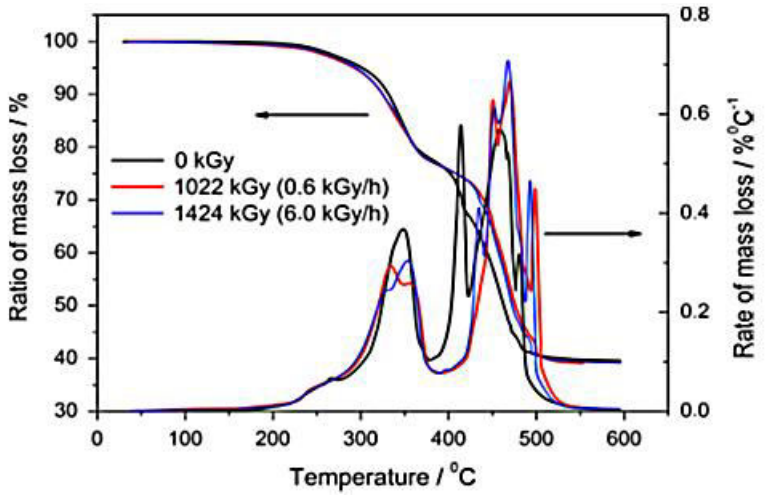
Fonte: a autora (2016).

Para análise do TGA, em atmosfera de nitrogênio, é observado também que o teor de Av na estrutura do EVA não influenciou significadamente na degradação térmica. Tanto é que a $T_{máx}$ para a primeira etapa, que corresponde à degradação do acetato de vinila, do EVA12p é

de 355ºC na dose de 1000kGy, do EVA25p é de 354,84 ºC e do EVA40p é de 356,31ºC. Ou seja, esses três fatores, atmosfera de nitrogênio, dose e teor de acetato de vinila, não afetaram de maneira significativa na degradação térmica do EVA.

Boguski, Przybytniak e Łyczko, (2014) avaliaram o EVA utilizado como revestimento em cabos elétricos usados em usinas nucleares. O revestimento contém o EVA, 40% de hidróxido de alumínio como retardador de chama, aditivos, estabilizantes e pigmentos. A TGA foi realizada numa faixa de temperatura entre 35-600ºC, com taxa de aquecimento de 10ºC/min e em atmosfera de nitrogênio. Foram analisadas amostra sem irradiação, uma irradiada a 1022kGy a uma taxa de 0,6kGy/h e outra amostra irradiada a 1424kGy a uma taxa de 6,0kGy/h. Foi observado que para ambas as doses não houve alterações significativas na degradação térmica com relação à alta dose aplicada ou da taxa de dose em que o material foi submetido como é mostrado na Figura 24. Esse resultado condiz com o resultado obtido neste trabalho já que foi observado que para as doses aplicadas os valores de $T_{máx}$ não foram muito diferentes entre si.

Figura 24 - Termograma do EVA irradiado e não irradiado a temperatura ambiente.



Fonte: Boguski, Przybytniak e Łyczko (2014).

4.2.1.2 Análise térmica em atmosfera de oxigênio

As amostras de EVA em atmosfera de oxigênio sofreram muitas modificações durante a degradação térmica. Para o EVA12p, as temperaturas de taxa máxima de degradação diferenciam muito entre as amostras sem irradiação e as irradiadas a 500kGy e a 1000kGy, como é mostrado na Tabela 13, e também observado nos termogramas no Apêndice G. Para a amostra sem irradiação, houve uma diminuição na temperatura da $T_{máx}$ para ambas as etapas

de degradação comparando com o material exposto à atmosfera de nitrogênio. Para a dose de 500kGy, a degradação térmica ocorreu em três etapas e para a dose de 1000kGy a degradação do material ocorreu em uma única etapa.

Tabela 13 - Dados da TGA do EVA12p em atmosfera de oxigênio.

EVA12p Atmosfera de O2								
Amostra	**Massa inicial (mg)**	**$T_{máx}$ (1ª etapa) (ºC)**	**Percentual de massa degradada (1ª etapa)**	**$T_{máx}$ (2ª etapa) (ºC)**	**Percentual de massa degradada (2ª etapa)**	**$T_{máx}$ (3ª etapa) (ºC)**	**Percentual de massa degradada (3ª etapa)**	**Resíduo**
0kGy	11,5	334,5	58,04%	436,25	58,01%	-	-	0,20%
500kGy	5,37	281,87	63,22%	431,55	15,24%	484,39	12,24%	1,27%
1000kGy	12,95	419,81	99,96%	-	-	-	-	0,0058%

Amostra	**Ti (ºC) (1ª etapa)**	**Tf (ºC) (1ª etapa)**	**Ti (ºC) (2ª etapa)**	**Tf (ºC) (2ª etapa)**	**Ti (ºC) (3ª etapa)**	**Tf (ºC) (3ª etapa)**
0kGy	314,7	337,74	411,79	437,74	-	-
500kGy	251,39	315,64	419,17	440,63	480,26	520,32
1000kGy	400,74	428,97	-	-	-	-

Fonte: a autora (2016).

Para o EVA25p, ocorreu também a diminuição nas temperaturas de $T_{máx}$ do material se comparado com o mesmo em atmosfera de nitrogênio, porém essa diminuição foi menor com relação ao EVA12p. E para a dose de 1000kGy, a degradação térmica ocorreu em uma única etapa. Isso é observado na Tabela 14 e nos termogramas no apêndice H.

Tabela 14 - Dados da TGA do EVA25p em atmosfera de oxigênio.

EVA25p Atmosfera de O2						
Amostra	**Massa inicial (mg)**	**$T_{máx}$ (1ª etapa) (ºC)**	**Percentual de massa degradada (1ª etapa)**	**$T_{máx}$ (2ª etapa) (ºC)**	**Percentual de massa degradada (2ª etapa)**	**Resíduo**
0kGy	11,31	340,52	39,13%	464,03	58,86%	0,91%
500kGy	14,1	307,04	45,98%	428,27	54,14%	0,18%
1000kGy	14,01	428,27	99,93%	-	-	0,0537%

Amostra	**Ti (ºC) (1ª etapa)**	**Tf (ºC) (1ª etapa)**	**Ti (ºC) (2ª etapa)**	**Tf (ºC) (2ª etapa)**
0kGy	321,64	346,6	438,73	463,02
500kGy	277,98	320,06	406,54	435,02
1000kGy	410,01	436,51	-	-

Fonte: a autora (2016).

Para o EVA40p, as alterações ocorrem de maneira similar ao do EVA25p. Houve diminuição nas temperaturas de $T_{máx}$ do material se comparado com o mesmo em atmosfera de nitrogênio, porém essa diminuição foi menor com relação ao EVA12p. E para a dose de 1000kGy, a degradação térmica ocorreu em uma única etapa. Isso é observado na Tabela 15 e nos termogramas no apêndice I.

Tabela 15 - Dados da TGA do EVA40p em atmosfera de oxigênio.

EVA40p Atmosfera de O2						
Amostra	**Massa inicial (mg)**	**$T_{máx}$ (1ª etapa)**	**Percentual de massa degradada (1ª etapa)**	**$T_{máx}$ (2ª etapa)**	**Percentual de massa degradada (2ª etapa)**	**Resíduo**
0kGy	9,41	322,51	28,05%	435,61	52,97%	0,92%
500kGy	14,01	310,53	45,98%	431,14	54,15%	0,18%
1000kGy	12,44	433,52	99,82%	-	-	0,3500%

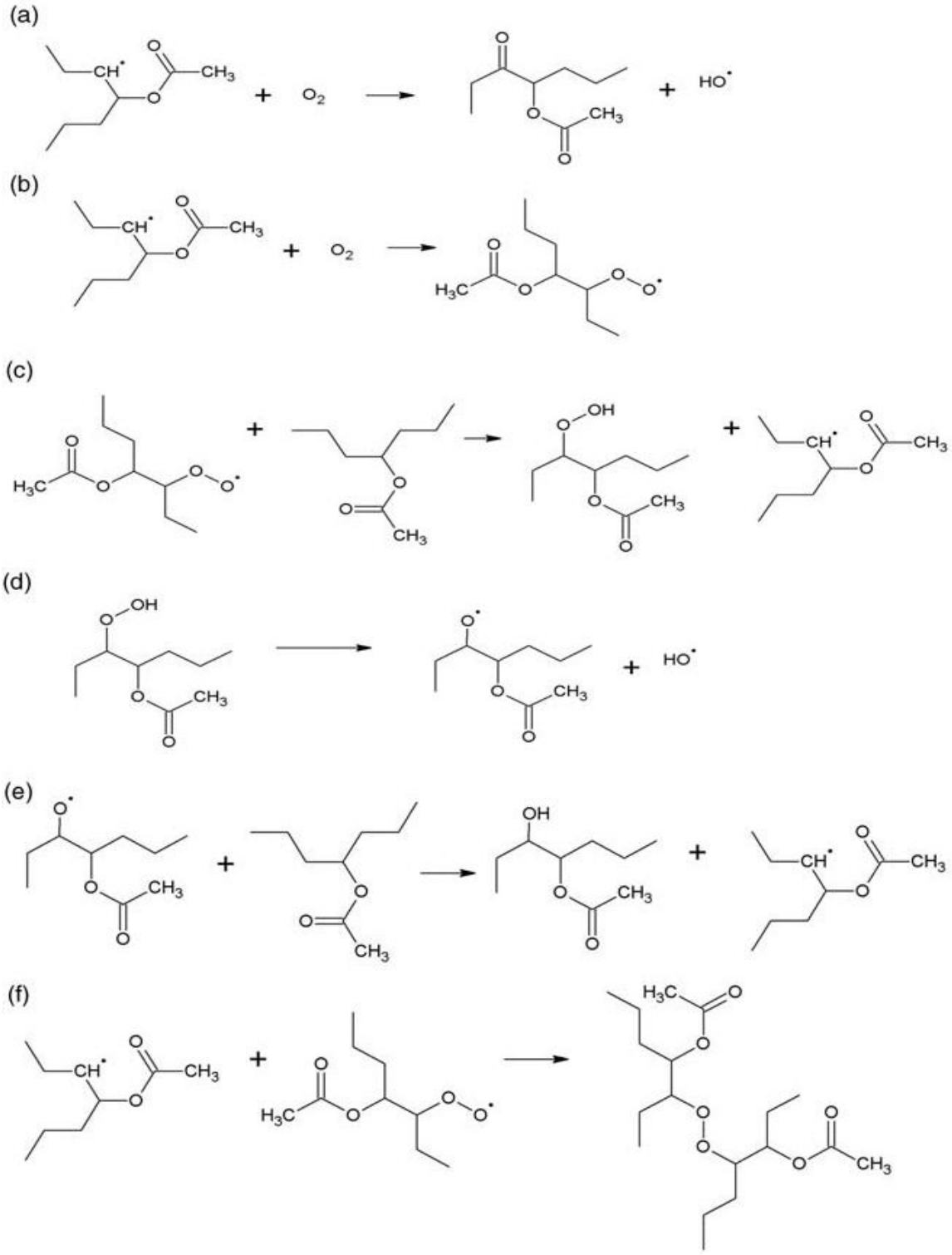
Amostra	**Ti (ºC) (1ª etapa)**	**Tf (ºC) (1ª etapa)**	**Ti (ºC) (2ª etapa)**	**Tf (ºC) (2ª etapa)**
0kGy	311,26	334,62	412,38	445,57
500kGy	303,09	330,8	395,46	460,18
1000kGy	421,54	438,6	-	-

Fonte: a autora (2016).

As modificações nas degradações térmicas das amostras são influenciadas pela presença do oxigênio e do teor de Av presente nas amostras. Isso porque o oxigênio reage com o EVA formando subprodutos como mostrado na Figura 25. Para o EVA12 com dose de 500kGy houve mais uma etapa de degradação, devido aos subprodutos formados durante a degradação térmica. E para a dose de 1000kGy, em todas as amostras, a degradação do material ocorreu em uma única etapa.

Devido ao EVA reagir facilmente com o oxigênio, este polímero é utilizado numa camada interfacial das embalagens de alimentos, ou seja, não fica em contato direto nem com o meio interno e nem com o meio externo. Ele é ideal nessa camada interfacial por conta de sua excelente propriedade de barreira. Quando utilizado no revestimento de cabos elétricos, o material, na maioria das vezes, é composto pelo próprio EVA, por um retardador de chama, aditivos e pigmentos. Tudo isso confere ao EVA maior resistência aos ataques externos, como por exemplo, do oxigênio.

Figura 25 – Formação de vários produtos por meio da reação do EVA com o oxigênio

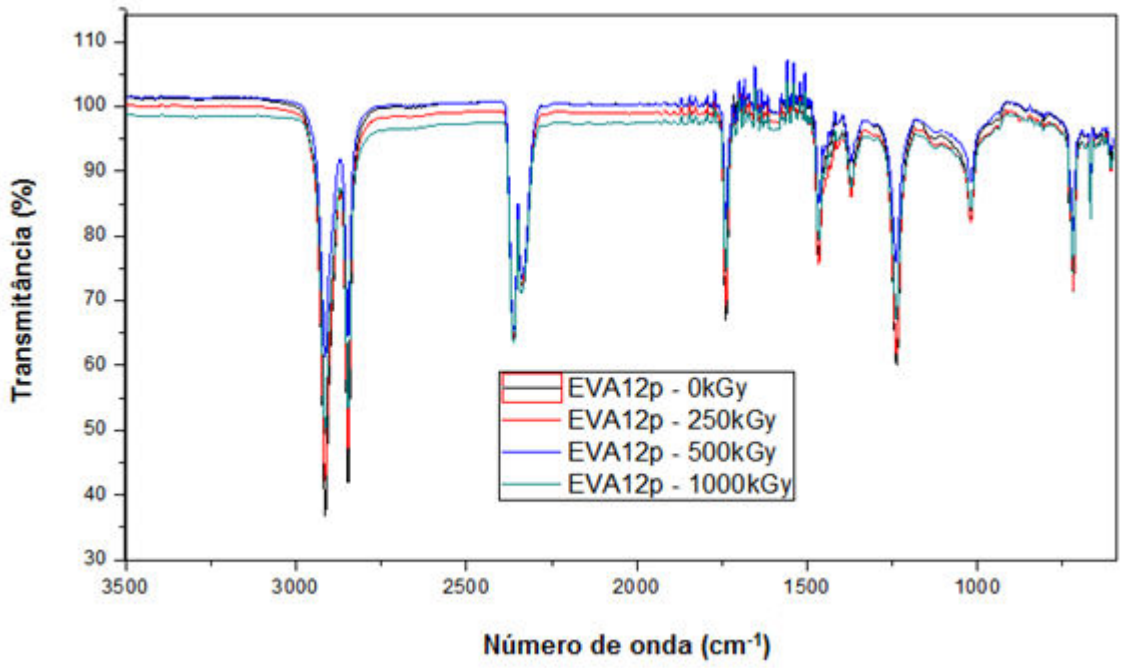


Fonte: Munusamy, Ismail e Ratnam (2012).

4.2.2 Análise espectroscópica

Os espectros do FT-IR do EVA12p para as doses de 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy são mostrados na Figura 26.

Figura 26 - Espectros de FT-IR do EVA12p a 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy.

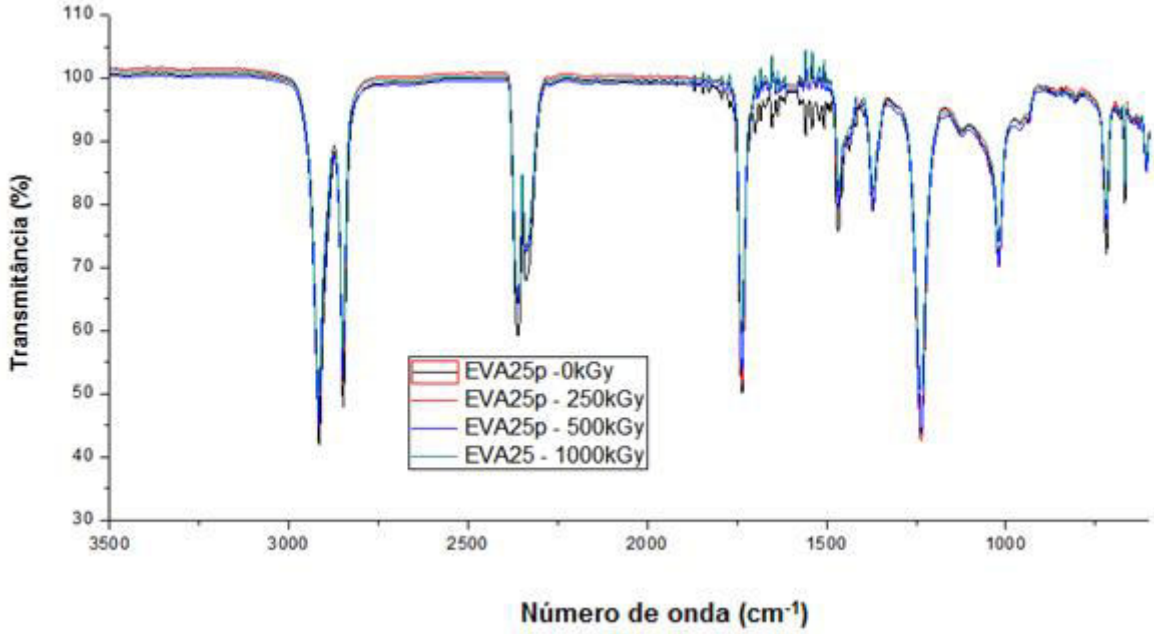


Fonte: a autora (2016).

A região das frequências 2918cm^{-1} e 2850cm^{-1}, mostram que para a dose de 500kGy, os grupos C-H e –CH_3, sofreram uma redução bem maior do que para as outras doses. Isso acontece também para a banda de 1733cm^{-1}, que se refere ao grupo da carbonila e também para os picos de 1463cm^{-1}, referente tanto ao grupo metileno quanto ao grupo –CH_3, 1233cm^{-1} e 1019cm^{-1} que correspondem à ligação C-O. Para a TGA em atmosfera de oxigênio, a dose de 500kGy foi a que mais sofreu alterações correspondendo ao FT-IR, ou seja, esta dose sofre mais modificações em seus grupos funcionais ficando evidenciado com a diminuição desses picos. O espectro de 1000kGy também mostra modificações em todos os picos destacados, porém são modificações mais discretas que a de 500kGy, embora a TGA para esta dose em atmosfera de oxigênio mostrou que a degradação do material ocorre em uma única etapa.

Os espectros do FT-IR do EVA25p para as doses de 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy são mostrados na Figura 27. As modificações observadas ocorreram mais para a dose de 1000kGy, onde houve diminuição dos picos destacados no apêndice K.

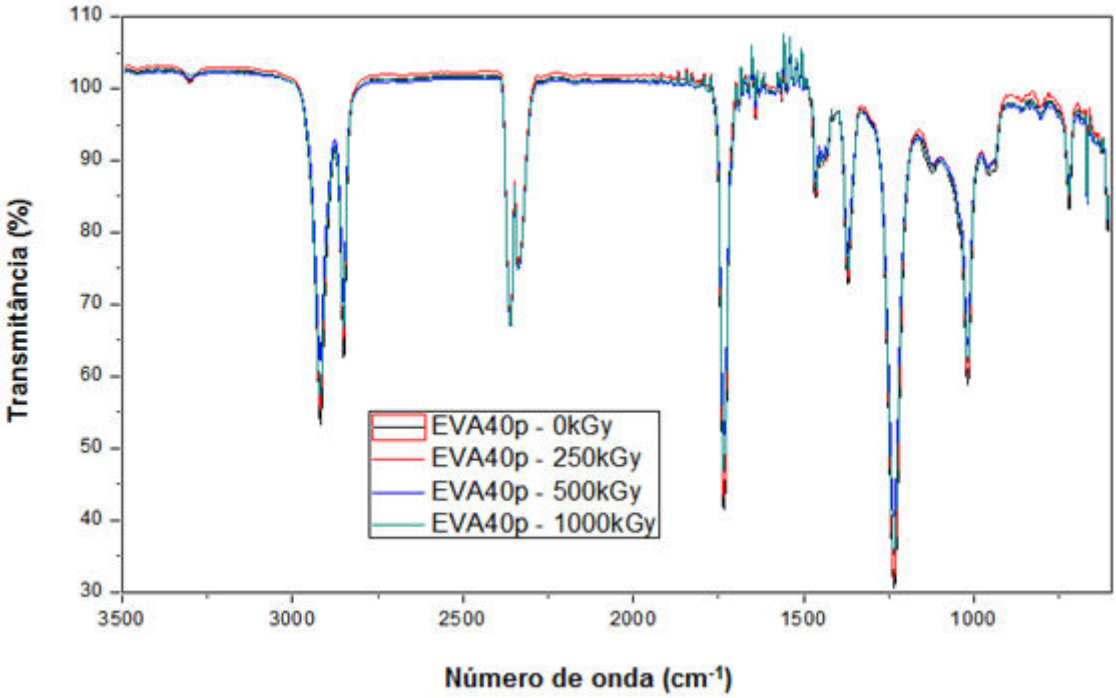
Figura 27 - Espectros de FT-IR do EVA25p a 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy.



Fonte: a autora (2016).

Os espectros do FT-IR do EVA40p para as doses de 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy são mostrados na Figura 28.

Figura 28 - Espectros de FT-IR do EVA40p a 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy.



Fonte: a autora (2016).

Para o EVA40p, as modificações também foram poucas, como foi observado nos picos de 2918cm^{-1}, 28550cm^{-1}, 1733cm^{-1}, destacado de azul e no pico de 1233cm^{-1}, destacado de verde, a partir da dose de 500kGy.

Dos três tipos de EVA estudados, o EVA40p foi o que menos teve alterações nos grupos funcionais após a irradiação, mostrando que o EVA40p é mais resistente à alterações nos seus grupos funcionais devido à radiação do que o EVA12p e o EVA25p. Ou seja, quanto maior o teor de Av na amostra, mais resistente ela será ao processo de radiação gama.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho procurou avaliar os efeitos da radiação em baixas doses para o EVA em formato de filme e em altas doses para o EVA em formato de *pellets*.

Foi observado que a massa molar viscosimétrica média aumentou quando EVA foi irradiado entre o intervalo de 5kGy a 30kGy, para ambas as amostras, evidenciando a predominância do efeito de reticulação das macromoléculas.

Na análise de FT-IR foram observadas mudanças significativas para o EVA40f no pico de absorção em 1463cm^{-1} atribuído ao grupo (-CH2-), decorrente da radiólise no copolímero. E para o EVA25f foram observadas mudanças em todos os picos. Todos esses resultados mostraram que o EVA pode ser utilizado como material de embalagem alimentícia, entretanto, é mais favorável ele ser utilizado como uma camada intermediária na constituição da embalagem devido à sua ótima propriedade de barreira.

Na análise termogravimétrica para o EVA em formato de *pellets*, com altas doses de radiação, foi observado que sob atmosfera de oxigênio o material sofreu modificações onde a degradação térmica ocorreu em uma única etapa para dose de 1000kGy. Para o EVA com 12% de acetato de vinila, a degradação ocorreu em três etapas quando a dose foi de 500kGy. Ou seja, tanto a atmosfera quanto o percentual de acetato de vinila no EVA influenciaram para estas modificações.

Esses resultados mostraram que o EVA puro não pode ser utilizado como revestimento para cabos elétricos, pois na presença de oxigênio, o mesmo sofre mudanças das quais podem comprometer sua propriedade de proteção para o revestimento. É interessante utilizar materiais com EVA para aumentar a resistência deste polímero a fatores externos, como por exemplo, retardadores de chamas, aditivos estabilizadores ou utilizar o EVA com outros polímeros em forma de blendas.

A fim de compreender melhor as diferenças do comportamento dos diferentes tipos de EVA é necessário o aprimoramento do método de obtenção dos filmes de EVA, estudo das propriedades mecânicas do EVA, com teores diferentes de acetato de vinila, em baixas e em altas doses de irradiação e análise viscosimétrica para o EVA em altas doses de irradiação.

REFERÊNCIAS

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Editora Manole Ltda., 2007. 306p.

ANTON, J. J.; **Avaliação térmica, mecânica e morfológica de incorporação de nanopartícula de sílica coloidal em matriz de poli (etileno-co-acetato de vinila).** 2009. 47f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química). Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ARAÚJO E. S.; KHOURY H. J.; SILVEIRA S. V. Effects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate. **Radiation Physics and Chemistry,** v. 53, p. 79-84, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5410**: Instalações elétricas de baixa tensão. Rio de Janeiro, 2004.

BHOWMICK, A. K; STEPHENS, H. L. **Handbook of Elastomers.** 2nd. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. 930 p.

BIGGIN, H. C. **An Introduction to Radiation Units and Measurement.** United Kingdom: Elsevier Applied Science, 1991. 560p.

BOGUSKI, J.; PRZYBYTNIAK, G.; ŁYCZKO, K. New monitoring by thermogravimetry for radiation degradation of EVA. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 100, p. 49–53, 2014.

BOURBIGOT, S.; DUQUESNE, S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. Journal of Materials Chemistry, v. 17, p. 2283-2300, 2007.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Parameters Handbook**. New York: Wiley and Sons., 1989, 1850p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 21, de 26 de janeiro de 2001 da ANVISA. **Regulamento Técnico para Irradiação de Alimentos.** Brasília, 2001. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/791ccc804a9b6b1b9672d64600696f00/Resolucao_RDC_n_21_de_26_de_janeiro_de_2001.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 12 ago. 2015.

CANALDA, J. C. **Sólido, líquido, gaseoso y...** Página Personal de José Carlos Canalda. 2011. Disponível em: <http://www.jccanalda.es/jccanalda_doc/jccanalda_ciencia/quimica/articulos-quimica/estados-materia.htm> Acesso em 05 out. 2014.

CANEVAROLO JUNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 1. ed 2002, 280p.

CHAPIRO, A. Radiation chemistry of polymers. **Radiation Research Supplement**. New York: Interscience, v. 4, p. 179-191, 1964.

CHARLESBY, A. **Atomic Radiation and Polymers.** London: Pergamon Press, 1960. 556p.

CHARLESBY, A. **Radiation mechanics in polymers.** In: GOULD, R. F. Irradiation of Polymers, USA, American Chemical Society Publications. 1967, cap. 1, p. 1-21.

CHARLESBY, A. **The effects of Ionizing Radiation on Polymers.** *In:* CLEGG, D.; COLLYER, A. A., Irradiation Effects on Polymers. New York: Elsevier Science Publisher, p. 39-78, 1991.

ÇOPUROĞLU, M.; ŞEN, M. A comparative study of thermal ageing characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate)/carbon black mixture. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 15, n. 7, p. 393–399, 2004.

CRAWFORD, L. M.; RUFF, E. H. A review of the safety of cold pasteurization through irradiation. **Food Control**. v. 7, n. 2, p. 87–97, 1996.

DALAI, S.; WENXIU, C. Radiation effects on HDPE/EVA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 3, p. 553–558, 2002.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009. 228p.

DIEHL, J. F. Food irradiation - Past, present and future. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, n. 3-6, p. 211–215, 2002.

DOLE, M. **The Radiation Chemistry of Macromolecules**. New York: Academic Press, v.1, 1972.

FAGUNDES, S. M. **Projetos Elétricos Industriais**. Universidade Estadual de Santa Catarina. s. d. Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/saimon/materiais/Aula_01___Cabos_e_Fios_El_tricos.pdf> Acesso em: 01 dez. 2015.

FALCONE, D. M. B. **Modificação do poli (hidroxibutirato) – PHB com nucleantes e com o copolímero (etileno-co-acetato de vinila) – EVA**. 2008. 207f. Tese (doutorado em Engenharia dos Materiais) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

FARGERE, T., ABDENNADHER, M., DELMAS, M., BOUTEVIN, B. Determination of peroxides and hydroperoxides with 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Application to ozonized ethylene vinyl acetate copolymers (EVA). **European polymer journal**, v. 31, n. 5, p. 489-497, 1995.

FARKAS, J. Irradiation for better foodsTrends in Food Science and Technology. **Trends in Food Science & Tecnology**, v. 17, n. 4, p. 148-152, 2006.

FOOK, M.V.L; SOUZA, A. G.; PRASAD, S; APARECIDA, A. H. Avaliação de variáveis climáticas sobre blendas de polietilenos reciclados pós-consumo sobre as propriedades mecânicas. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v.6, n. 4, p. 10-11, 2005.

GAO, M.; YANG, R. Synthesis and application of amino resinous intumescent flame retardants. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 4, n. 2, p. 210–214, 2009.

GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B.; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de alimentos: princípios e aplicações**. São Paulo: Editora Nobel, 2008. 512 p.

GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A.; KONTOMINAS, M. G. Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial multilayer coextruded flexible plastics packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 68, n. 5, p. 865–872, 2003.

HEMAIS, C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 13, p. 107–114, 2003.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos.** São Paulo: Cultura Acadêmica. Universidade Estadual Paulista. Pró-Reitoria de Graduação, 2013. 194p.

KOMOLPRASERT, V. **Packaging for foods treated by ionizing radiation.Packaging for nonthermal processing of food**. Iowa: Blackwell Publishing, IFT Press, p. 87-116, 2007.

KOOPMANS, R. J.; DOMMISSE, R.; ALDERWEIRELDT, F.; LINDEN, R. V. D.; VANSANT, E. F. Reactivity differences between isolated and vivinal vinyl acetate functions in high pressure ethylene/vinyl acetate copolymers. **European Polymer Journal**, v. 19, n. 2 p. 165-169, 1983.

LUCAS, F. E.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros. Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001, 367p.

MAI, Y. W.; YU, Z. Z. **Polymer Nanocomposites.** Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006. 608p.

MAKUUCHI, K.; CHENG, S. **Radiation processing of polymer materials and its industrial applications**. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2012. 444p.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. 2. ed, 2004, 192p.

MANSUR , A. A. P.; MANSUR ,H. S. Caracterização de copolímeros poli(etileno-co-acetato de vinila) utilizados em argamassas colantes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007. Campina Grande. **Anais eletrônicos**…Campina Grande: Associação Brasileira de Polímeros, 2007. Disponível em: < https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/483.pdf> Acesso: 25 jun. 2015.

MESZLÉNYI, G.; KÖRTVÉLYESSY, G. Direct determination of vinyl acetate content of ethylene-vinyl acetate copolymers in thick films by infrared spectroscopy. **Polymer Testing**, v. 18, n. 7, p. 551–557, 1999.

MONTANARI, G. C.; FABIANI, D.; PALMIERI, F. Modification of electrical properties and performance of EVA and PP insulation through nanostructure by organophilic

silicates. **Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on**, v. 11, n. 5, p. 754-762, 2004.

MOREHOUSE K. M.; KOMOLPRASERT, V. **Irradiation of Food and Packaging: An Overview With Permission from ACS. ACS Symposium Series 875. Irradiation of Food and Packaging**. 2004, Chapter 1, p. 1-11. Disponível em: <http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/irradiatedfoodpackaging/ucm081050.htm> Acesso: 22 set. 2014.

MUNUSAMY, Y.; ISMAIL, H.; RATNAM, C. T. Effect of organoclay loading on the crosslinking and degradation of irradiated ethylene(vinyl acetate) copolymer/natural rubber nanocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, n. 14, p. 946–958, 2012.

NOGUEIRA, B. R. **Avaliação dos efeitos da radiação ionizante por feixe de elétrons na incorporação de fibra de piaçava (*attaleafuniferamart*) No copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH).** 2012**.** 125f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear)- Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

OLIVEIRA, A. C. F. **Estudo dos efeitos da radiação gama no polietileno linear de baixa densidade (PEBLD) injetado.** 2014. 94f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias nucleares) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

OLIVEIRA, L. M. **Efeitos da radiação gama no polímero biodegradável Poli(hidroxibutirato) e no copolímero Poli (hidroxibutirado-co-hidroxivalerato).** 2006. 114f. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2006.

R.L. **Diferença entre fios e cabos condutores.** Tecnologia do Globo, 2009. Disponível em: <http://www.tecnologiadoglobo.com/2009/04/diferenca-entre-fios-cabos-condutores/> Acesso em: 15 dez. 2015.

SANT'ANA, P. L. **Tratamento a plasma de polímeros comerciais transparentes.** 2010. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual de Paulista. Sorocaba, 2010.

SANTOS, A. M. P.; YOSHIDA, C. M. P. **Embalagens.** Recife: EDUFRPE, 2011. Disponível em < http://200.17.98.44/pronatec/wp-content/uploads/2013/06/Embalagem.pdf> Acesso: 18 abr. 2015.

SIL. **Catálogo de Produtos 2015**. 19 p. Disponível em: <http://www.sil.com.br/catalogos/catalogo_br/index.html> Acesso em: 01 dez. 2015.

SILVA, F. F. **Blendas de PVC/PS: Análise da miscibilidade e investigação do efeito radioprotetor do OS na mistura polimérica.** 2008. 99f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas Nucleares). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compound**, New York: John Wiley and Sons, 5th ed, 1991.

SOLOMON O.F., CIUTA I.Z., Determination de la viscositéintrisèque de solutions de polymères par una simple détermination de la viscosité. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, p. 683-686, 1962.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 4th ed.,2006, 845p.

STEVENS, M. P. **Polymer chemistry, an introduction**. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 3rd ed, 1999. 574p.

SU, Z. SU, Z., ZHAO, Y., XU, Y., ZHANG, X., SHANNONG ZHU, S., DUJIN WANG, D., JINGUANG WU, J., HAN, C . C., DUANFU XU, D. Characterization of the sequence distribution and crystalline structure of poly(ethylene-co-vinyl acetate) copolymers with high-resolution NMR spectroscopy. **Polymer**, v. 45, n. 11, p. 3693–3700, 2004.

TURNER, J. E. **Atoms, Radiation and Radiation Protection**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2007.

VEDOY D. R. L. **Compostos modificados com resinas Hidrocarbônicas**. 2006. 93f. Dissertação (Mestrado em Química)- Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

VILLANOVA, J. C. O.; ORÉFICE, R. L.; CUNHA, A. S. Aplicações Farmacêuticas de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** v. 20, p. 51–64, 2010.

WANG, B., TAI, Q., NIE, S., ZHOU, K., TANG, Q., HU, Y., SONG, L. Preparation of silane precursor microencapsulated intumescent flame retardant and its enhancement on the properties of ethylene-vinyl acetate copolymer cable. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 9, p. 1042–1048, 2012.

YAMAKI, S. B.; PRADO, E. A.; ATVARS, T. D. Z. Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 9, p. 1811–1826, 2002.

ZATTERA, A. J., ZENI, M., FERREIRA, C. A. Caracterização de resíduos de copolímeros de etileno-acetato de vinila - EVA. **Polímeros**, v. 15, n. 1, p. 73–78, 2005.

APÊNDICE A

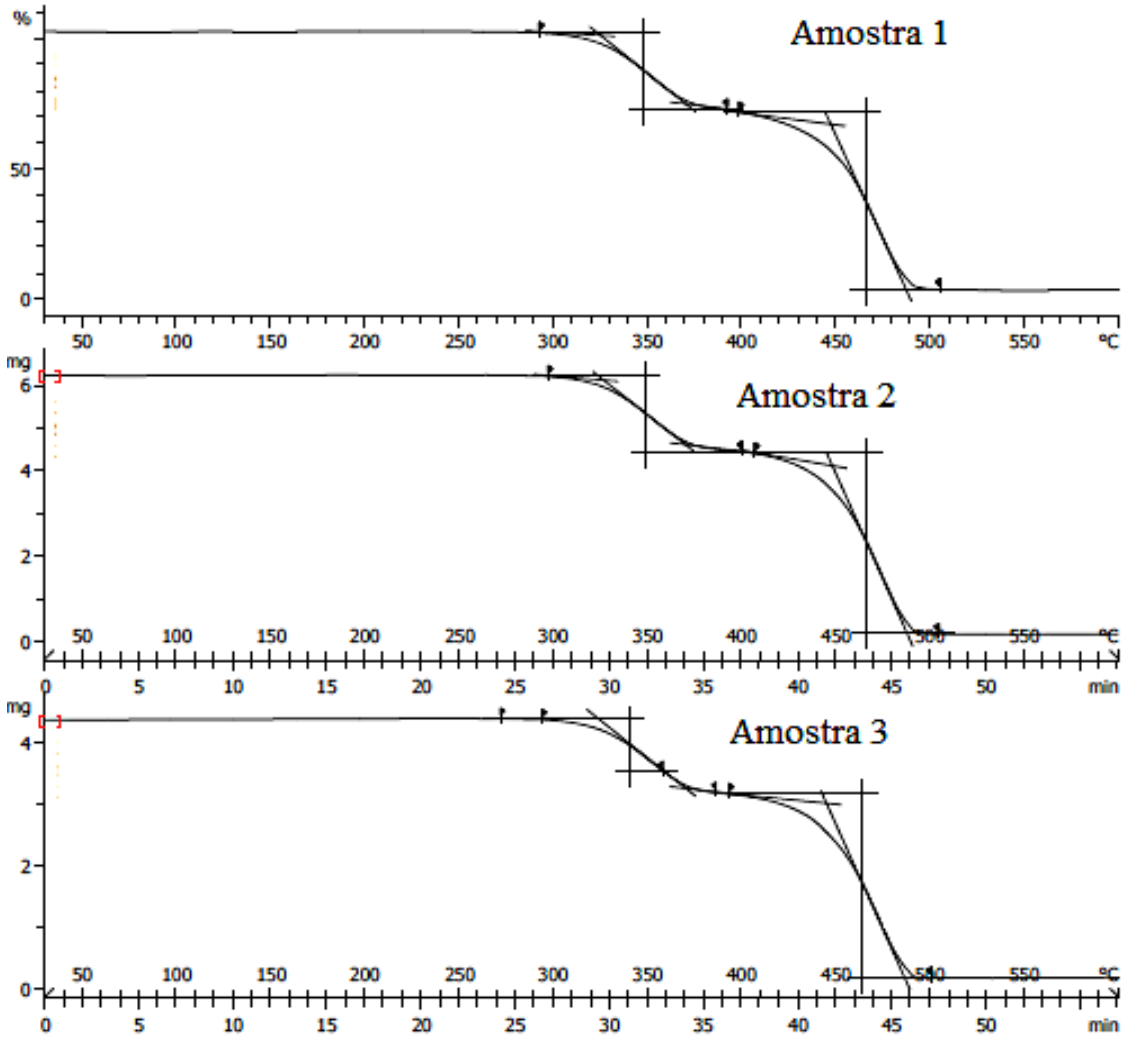
Valores das viscosidades cinemáticas, intrínseca e da mv dos materiais irradiados do EVA25f e do EVA40f.

	Dose	Viscosidade cinemática (mm^2/s)	Viscosidade intrínseca [η]	Massa Molar Viscosimétrica Média (Mv)	Desvio padrão da Mv
EVA40	**0kGy**	-	-	38588,46*	0,14*
	5kGy	0,975	0,939772	53940,97	338,4418
	10kGy	1,1517	1,260364	105115,1	2236,773
	15kGy	0,9294	0,851191	43081,58	1463,268
	20kGy	0,928	0,848296	42740,39	261,0905
	30kGy	0,9457	0,883212	46844,65	559,438
EVA25	**0kGy**	1,034	1,05035	69553,09	5930,135
	10kGy	1,1739	1,29827	112442,8	2934,084
	20kGy	1,1717	1,294563	111713,2	2797,381
	30kGy	1,1675	1,287362	110303,6	2507,822

* Massa molar viscosimétrica média e desvio padrão calculados pelo método de Huggins.

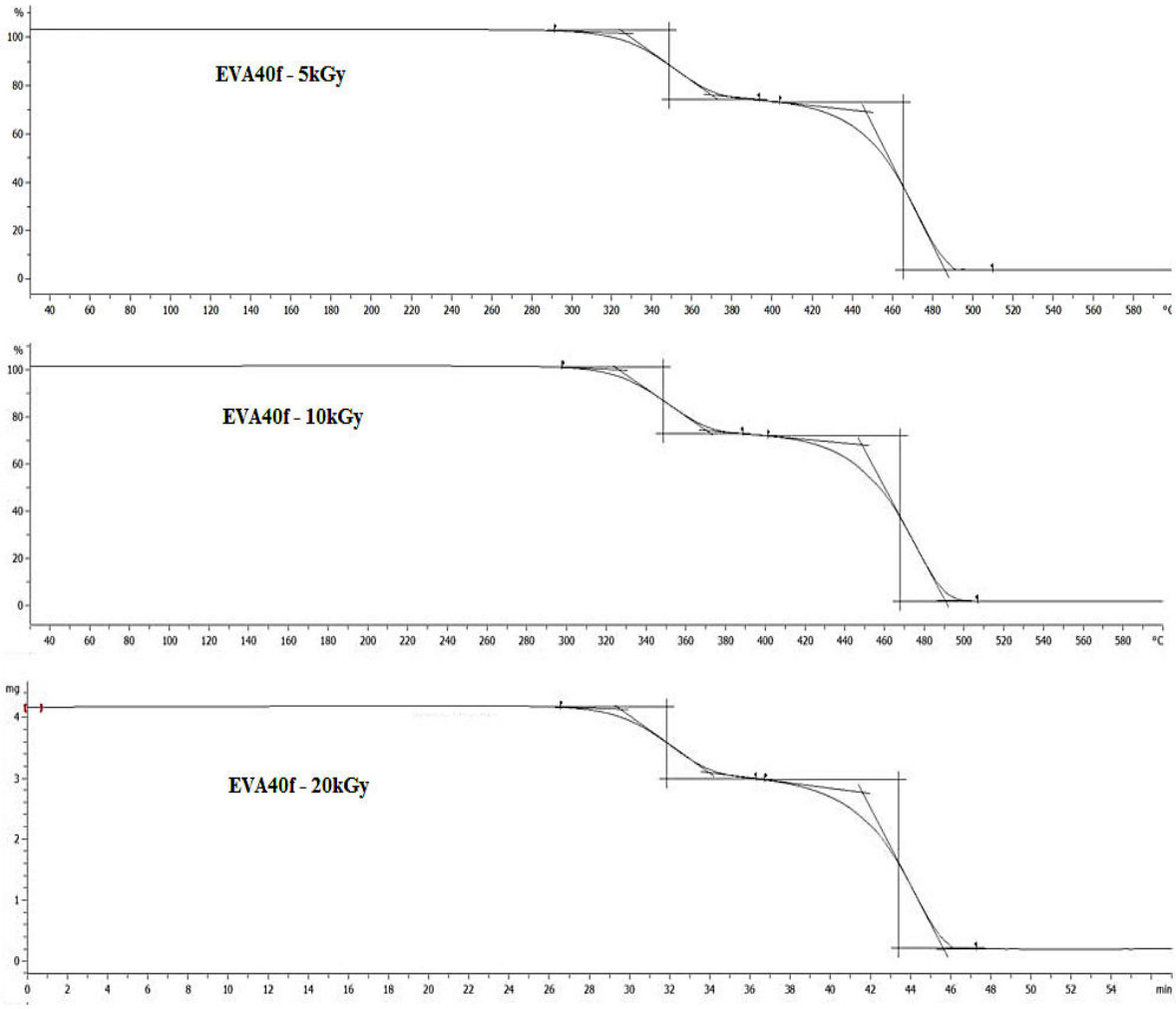
APÊNDICE B

Termogramas das três repetições autênticas do EVA40f sem irradiação.



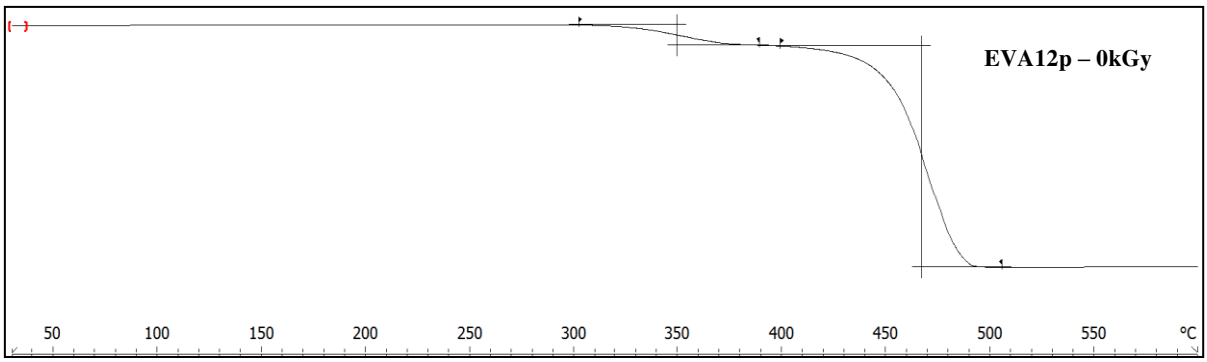
APÊNDICE C

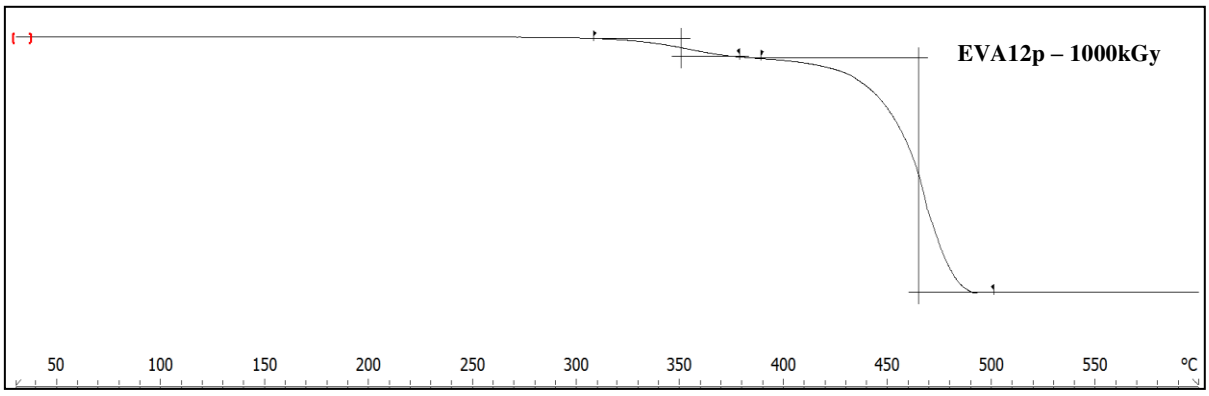
Termogramas dos filmes de EVA40f irradiados a 5kgy, 10kgy e 20kgy, respectivamente.



APÊNDICE D

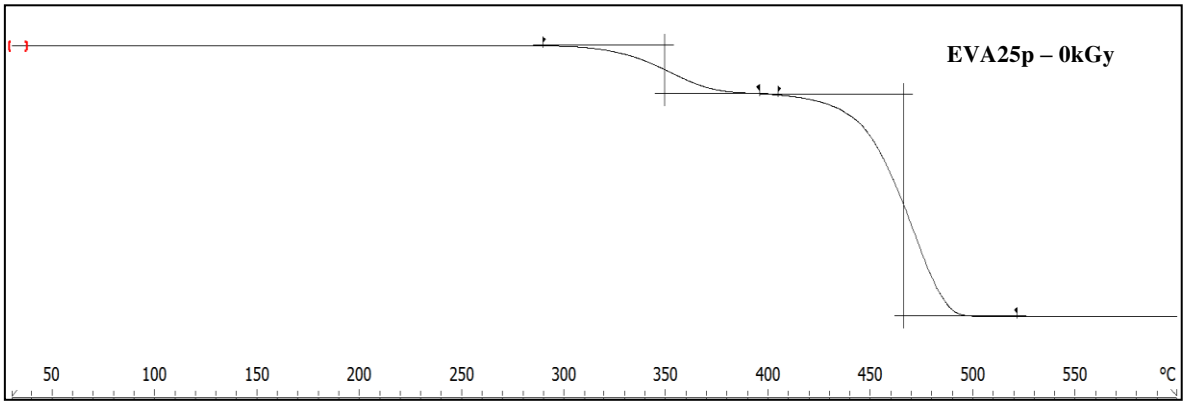
Termogramas do EVA12p para as doses de 0kgy e 1000kgy respectivamente, sob atmosfera de nitrogênio.

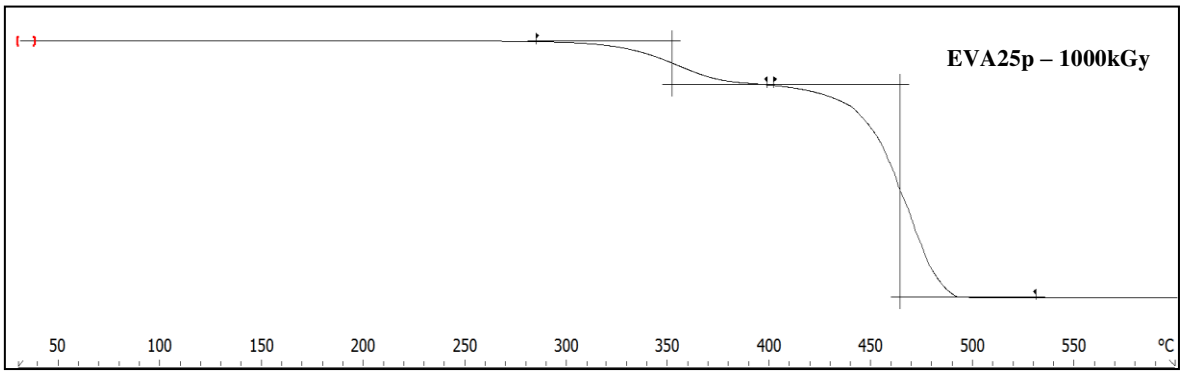




APÊNDICE E

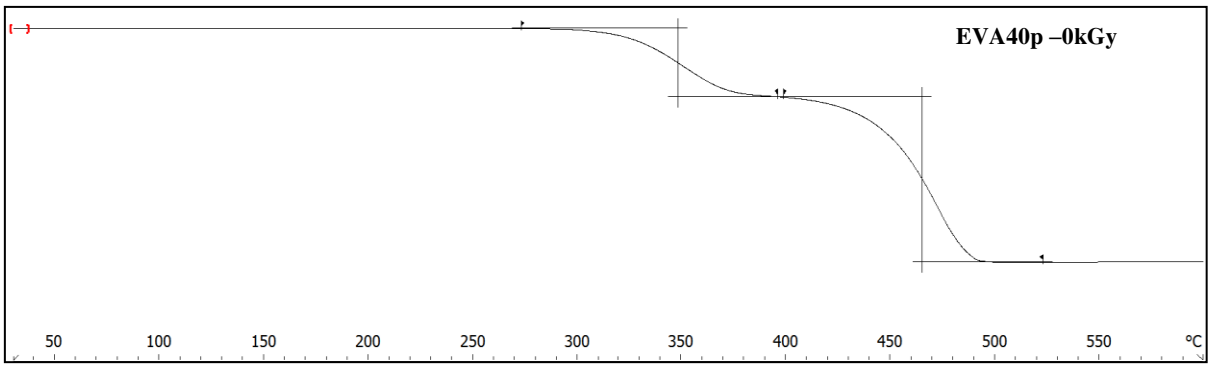
Termogramas do EVA25p para as doses de 0kgy e 1000kgy respectivamente, sob atmosfera de nitrogênio.

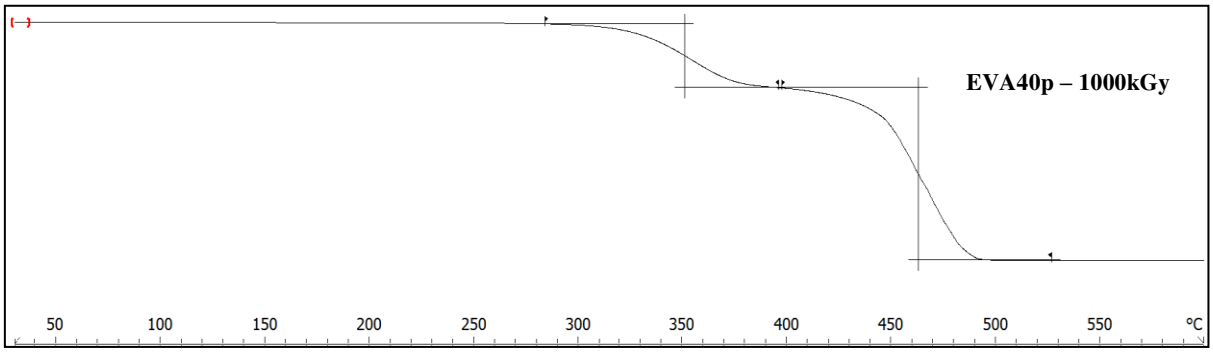




APÊNDICE F

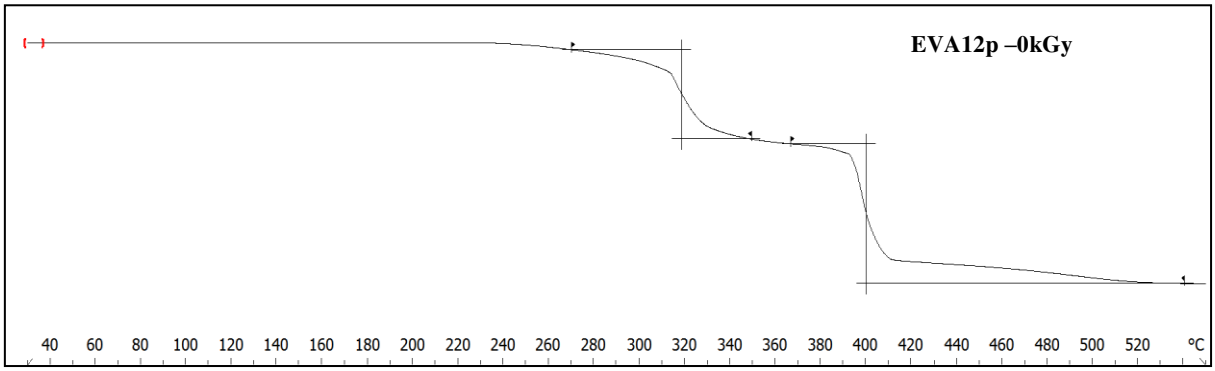
Termogramas do EVA40p para as doses de 0kgy e 1000kgy respectivamente, sob atmosfera de nitrogênio.

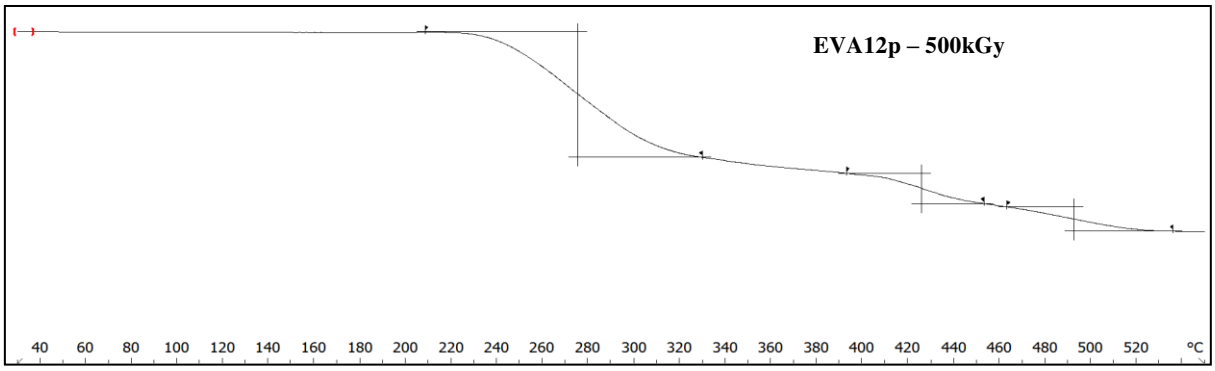


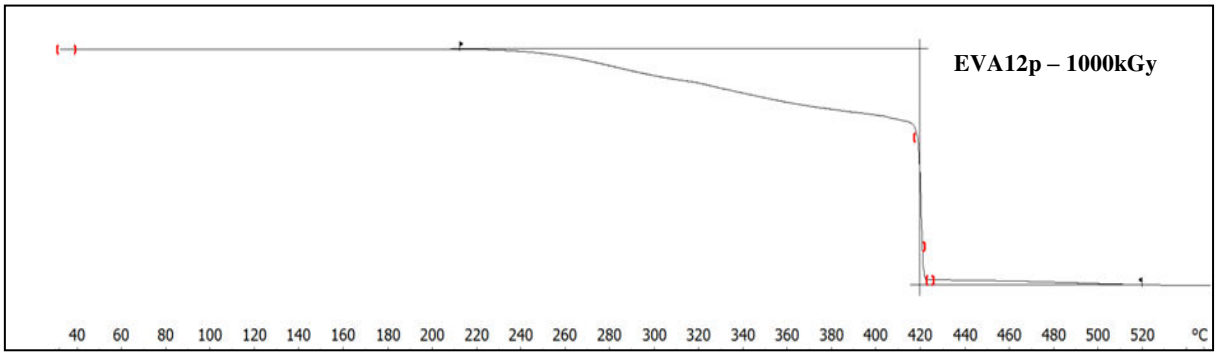


APÊNDICE G

Termogramas do EVA12p para as doses de 0kGy, 500kGy e 1000kGy respectivamente, sob atmosfera de oxigênio.

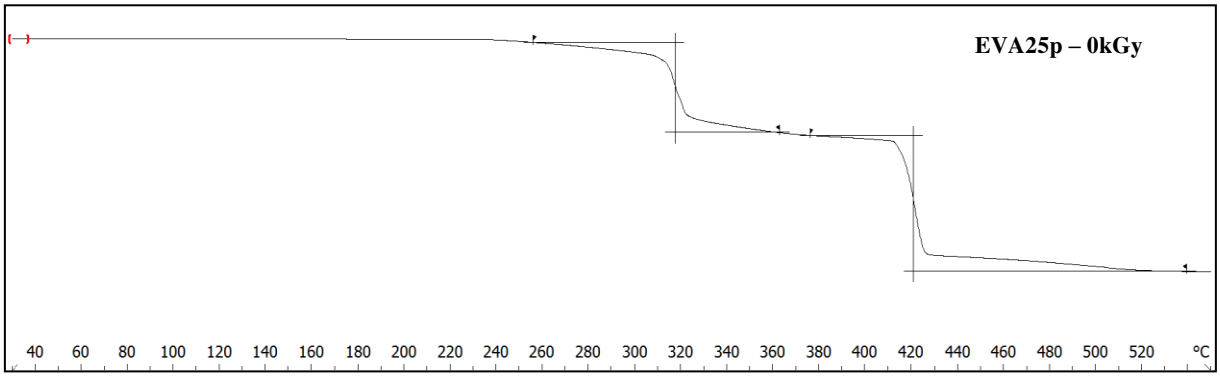


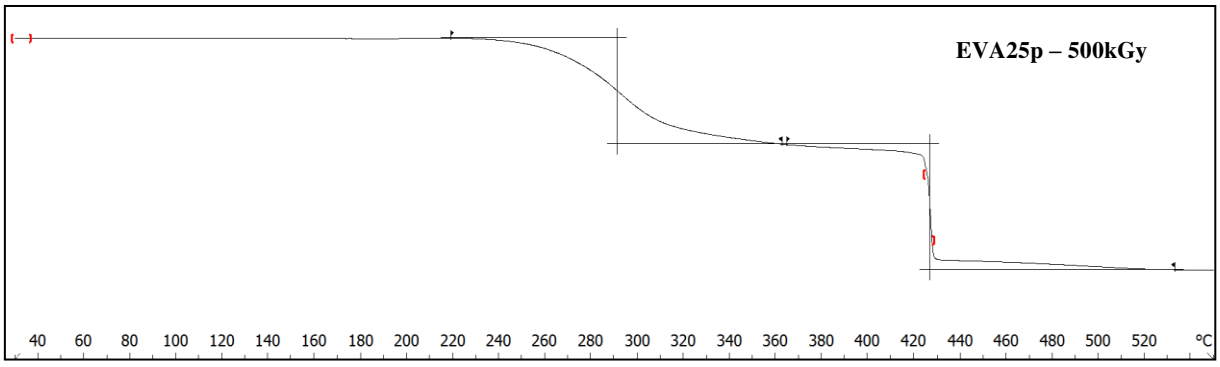


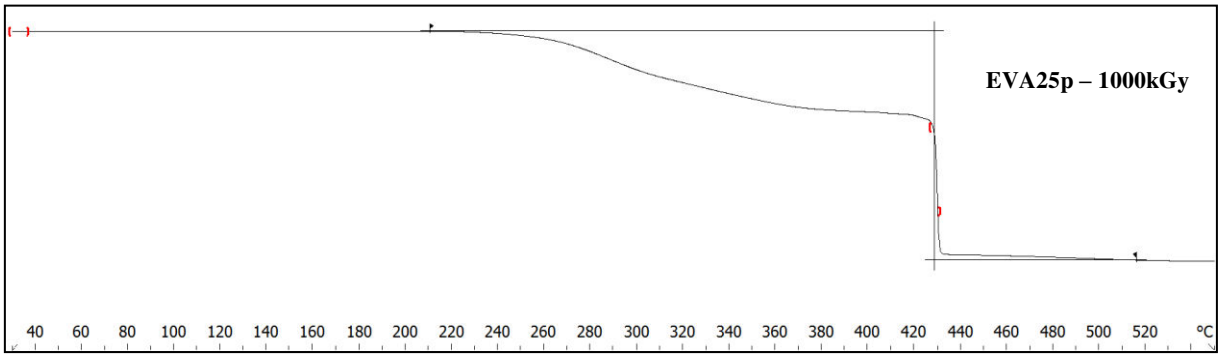


APÊNDICE H

Termogramas do EVA25p para as doses de 0kGy, 500kGy e 1000kGy respectivamente, sob atmosfera de oxigênio.

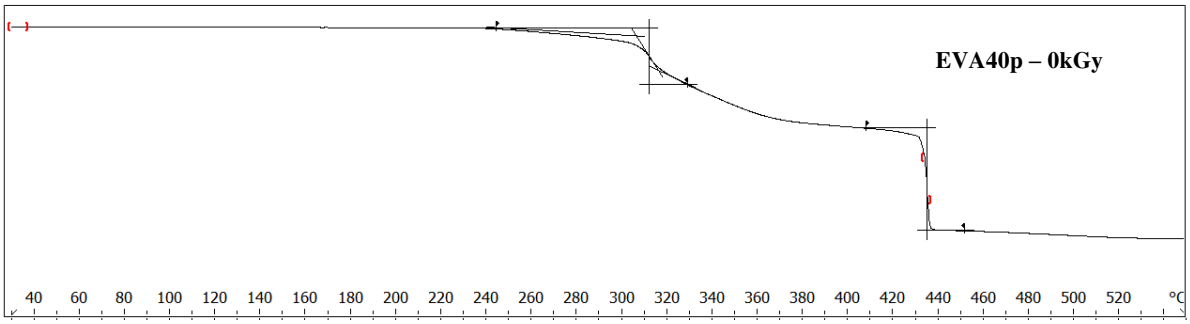


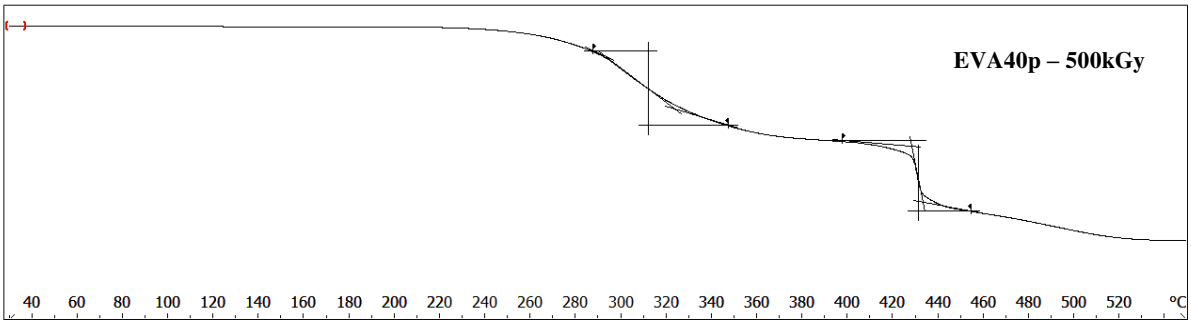


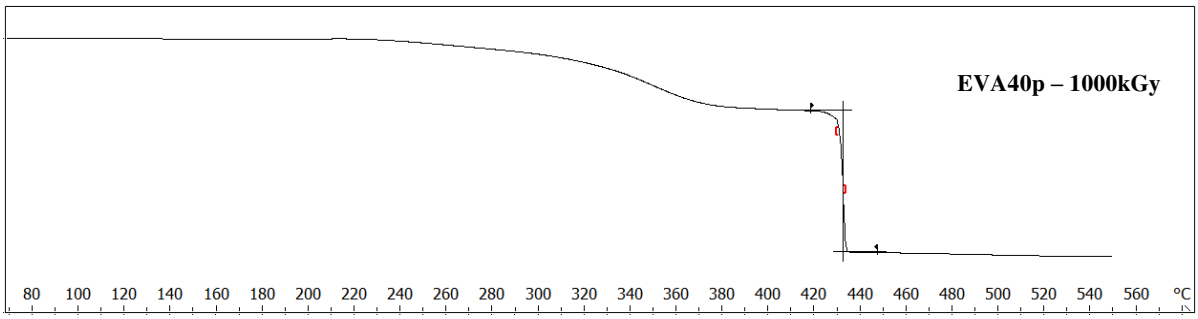


APÊNDICE I

Termogramas do EVA40p para as doses de 0kGy, 500kGy e 1000kGy respectivamente, sob atmosfera de oxigênio.

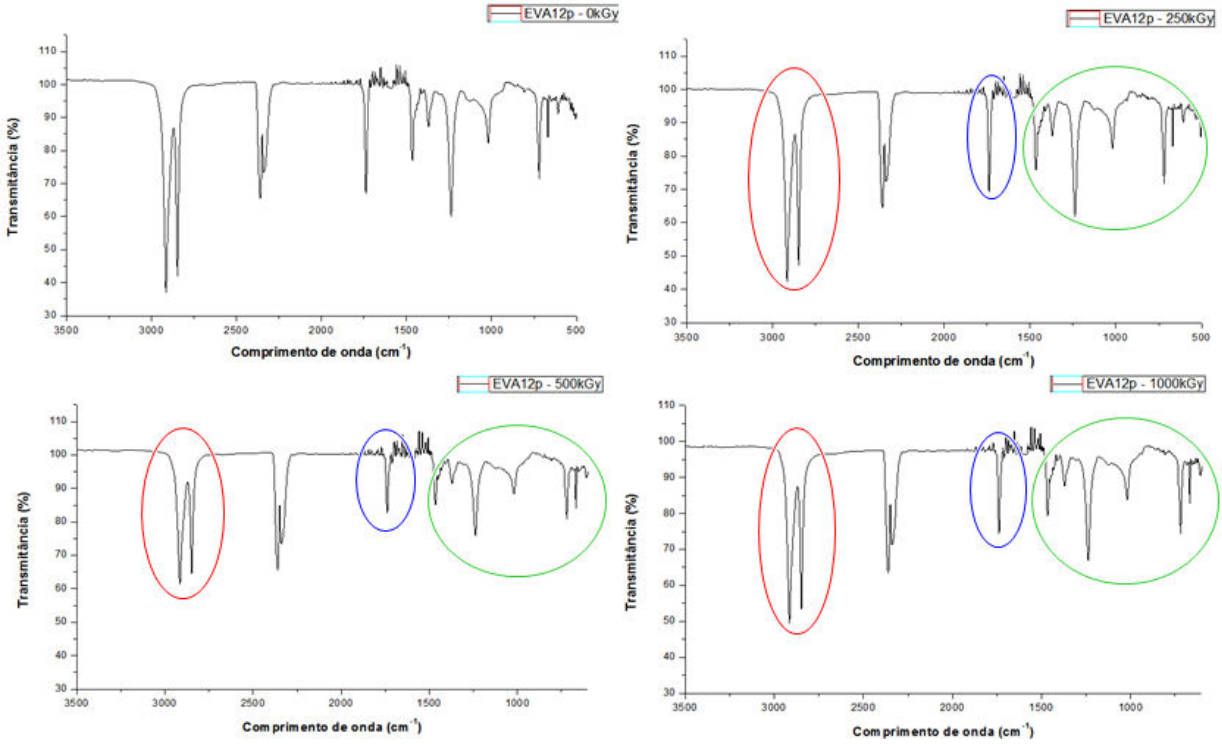






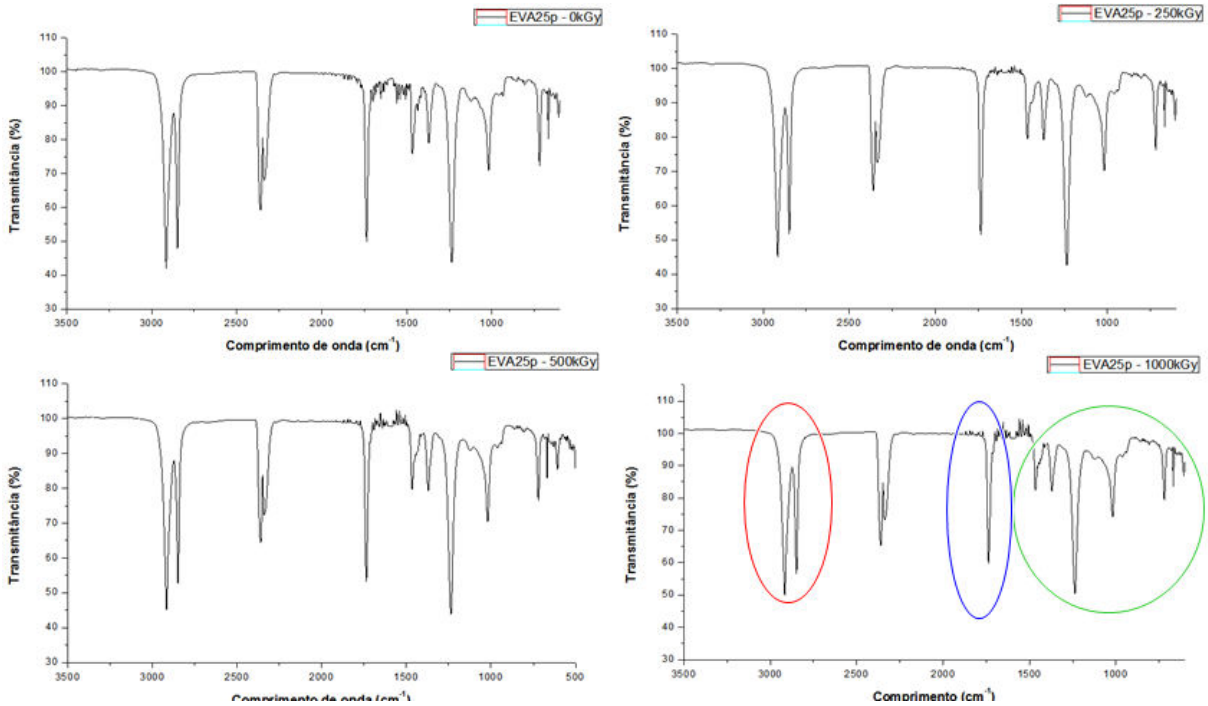
APÊNDICE J

Espectros de FT-IR do EVA12p a 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy.



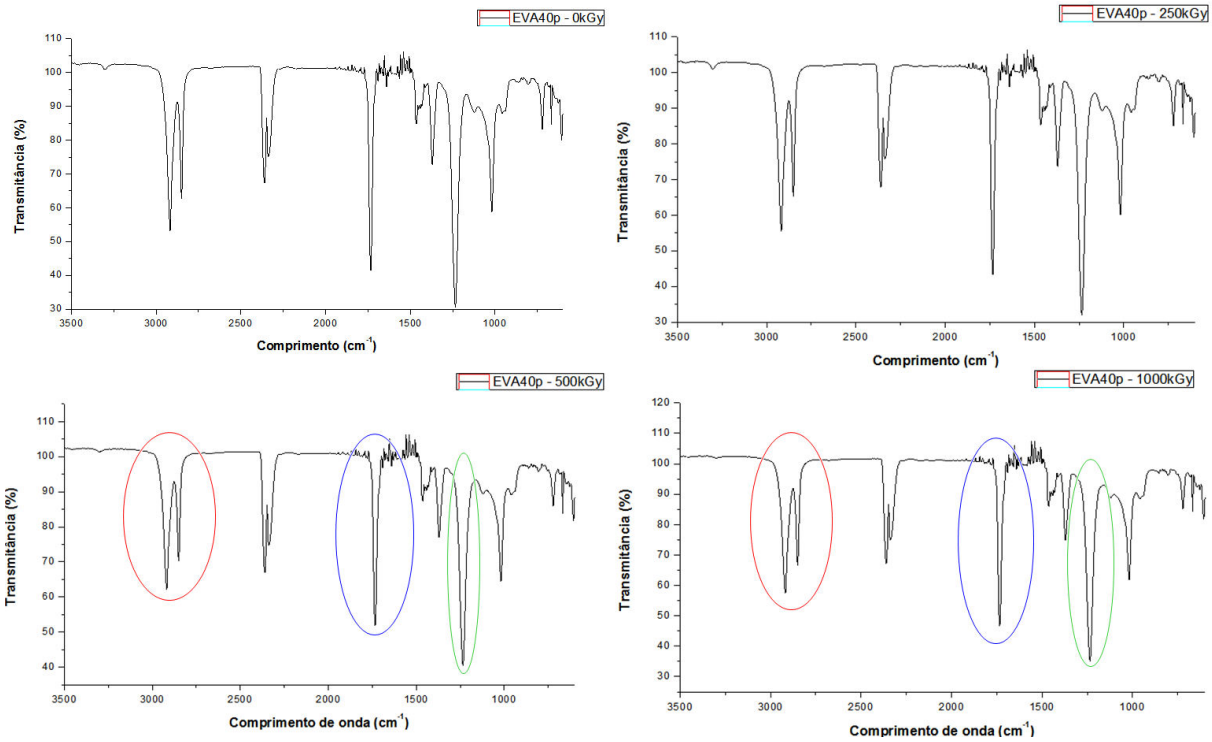
APÊNDICE K

Espectros de FT-IR do EVA25p a 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy



APÊNDICE L

Espectros de FT-IR do EVA40p a 0kGy, 250kGy, 500kGy e 1000kGy



ANEXO A

Diretrizes da 21CFR 179.26 (b) para irradiação de alimentos

Alimentos	Efeitos	Dose
Carne de porco fresca e processada	Controle da *Trichinella spiralis*	0,3 kGy (mín.) e 1 kGy (máx)
Alimentos frescos	Inibição do crescimento e maturação	1 kGy (máx)
Todos os alimentos	Desinfestação de artrópode	1 kGy (máx)
Preparações de enzimas secas ou desidratadas	Desinfecção microbial	10 kGy (máx)
Temperos secos ou desidratados	Desinfecção microbial	30 kGy (máx)
Produtos de aves crus, frescos ou congelados	Controle de patogênicos	3 kGy (máx)
Carnes embaladas e congeladas (uso exclusivo da NASA)	Esterelização	44 kGy (mín)
Carnes cruas e refrigeradas	Controle de patogênicos	4,5 kGy (máx)
Carnes cozidas e congeladas	Controle de patogênicos	7 kGy (máx)
Ovos frescos	Controle da *Salmonella*	3,0 kGy (máx)
Sementes para brotamento	Controle de micróbios patogênicos	8,0 kGy (máx)
Moluscos frescos ou congelados	Controle de espécies *Vibrio* e de outros agentes patogênicos de origem alimentar	5,5 kGy (máx)

ANEXO B

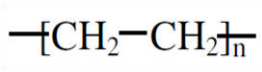
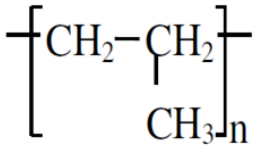
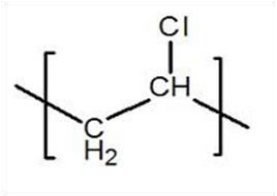
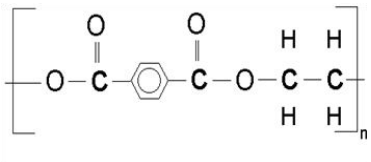
Diretrizes para os tipos de embalagens empregados na irradiação de alimentos conforme o código 21CFR179.45.

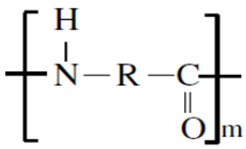
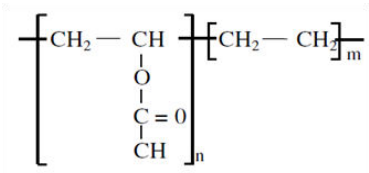
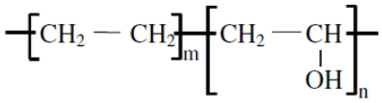
Seção	Embalagem	Dose máxima (kGy)
179.45(b)	Celofane revestido de nitrocelulose	10
	Papel cristal	10
	Papel cartão revestido de cera	10
	Filme de polioleifina	10
	Papel kraft	0.5
	Filme de polietileno tereftalato	10
	Filme de poliestireno	10
	Filme de *Rubber hydrochloride*	10
	Filme de Poli (cloreto de cloreto de vinilo-co-vinilideno)	10
	Nylon 11 [poliamida-11]	10
179.45(c)	Poli (etileno-co-acetato de vinilia)	30
179.45(d)	Papel vegetal	60
	Filme de Polietileno	60
	Filme de polietileno tereftalato	60
	Nylon 6 [poliamida-6]	60
	Filme de Poli (Cloreto de vinil acetato-vinil)	60

Fonte: Komolprasert (2007)

ANEXO C

Principais polímeros utilizados em embalagens flexíveis para alimentos e suas principais características.

Polímero	Características	Mero	Aplicações
Polietileno (PE)	Boa resistência mecânica, baixo custo, equilíbrio de suas propriedades de selagem, da atoxidade e barreira a vapor d'água.		
Polipropileno (PP)	Densidade específica na ordem de 0,9 g/cm³, barreira ao vapor d'água, boa estabilidade térmica, estabilidade dimensional, transparência, translucidez.		
Policloreto de vinila (PVC)	Fácil processamento; boa barreira a gases; baixa barreira ao vapor de água; excelente transparência e brilho; boa resistência ao impacto, resistente a produtos químicos; baixa resistência a solventes; baixa resistência térmica.		
Polietileno tereftalato (PET)	Possui propriedades termoplásticas com isso pode ser reprocessado várias vezes pelo mesmo processo, a altas temperaturas, esse plástico amolece, se funde e pode ser novamente modelado.		

Poliamida (PA)	Boa barreira a gases e a aromas, alta resistência mecânica, boa resistência térmica, boa resistência a óleos e gorduras, a produtos térmicos.		
Copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA)	Restrita para embalagens flexíveis, solda com maior facilidade, boa adesão e selagem (dependendo do teor do acetato de vinila), ótima propriedade de barreira.		
Copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH)	Sua baixa concentração de etileno assegura excelentes propriedades a odor, gases, a sabor e especialmente ao oxigênio.		

Fonte: Moura (2006).