



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
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

CARLOS HENRIQUE LUCENA ARAÚJO

**ESTUDO DOS LIPÍDEOS EXTRAÍDOS DO CAROÇO DA MANGA COMO ADITIVO  
SUSTENTÁVEL PARA O PVC EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA**

Recife

2018

CARLOS HENRIQUE LUCENA ARAÚJO

**ESTUDO DOS LIPÍDEOS EXTRAÍDOS DO CAROÇO DA MANGA COMO  
ADITIVO SUSTENTÁVEL PARA O PVC EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA**

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

**Área de concentração:** Aplicação de radioisótopos na indústria e medicina.

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Kátia Aparecida da Silva Aquino.

Recife  
2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

A663e Araújo, Carlos Henrique Lucena.  
Estudo dos lipídeos extraídos do caroço da manga como aditivo sustentável para o PVC exposto à radiação gama. / Carlos Henrique Lucena Araújo. - Recife, 2018.  
105 f. : il., tabs.  
  
Orientadora: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino.  
  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2018.  
Inclui referências e apêndice.  
  
1. Engenharia Nuclear. 2. PVC. 3. Manga. 4. Esterilização. 5. Radiação gama. I. Aquino, Kátia Aparecida da Silva, orientadora. II. Título.

CDD 621.48 (22. ed.)

UFPE

BDEN/2018-30

CARLOS HENRIQUE LUCENA ARAÚJO

**ESTUDO DOS LIPÍDEOS EXTRAÍDOS DO CAROÇO DA MANGA COMO  
ADITIVO SUSTENTÁVEL PARA O PVC EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA**

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

Aprovada em: 13 de Agosto de 2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Kátia Aparecida da Silva Aquino (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Elmo Silvano de Araújo (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Francisca da Silva Santos (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glória Maria Vinhas (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho ao meus pais, minha tias/avós, minha noiva, minha amiga Lindomar Avelino e a minha orientadora que apresentaram enorme importância na minha formação.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda força e perseverança encontrada para realizar este estudo, a Virgem de Fátima, por toda sua intercessão nesse momento de conclusão de mais uma etapa em minha vida.

Aos meus pais, Maria e Sebastião, meu sincero agradecimento por todas as horas de apoio, pela formação do meu caráter, em especial pelas vezes em que minha mãe sacrificou-se para me propiciar o melhor que ela poderia me dar, e quando meu pai sempre aconselhava-me, mostrando que eu conseguiria alcançar meus objetivos.

Aos meus irmãos e outros familiares, em especial às minhas Tias-avós, Josefa, Julia e Eudas, pelo apoio dado ao longo da minha vida e principalmente por nunca duvidarem de mim.

À minha noiva, Karollayne, por estar do meu lado, pelo seu amor, por sua compreensão nos momentos de ausência e por sempre acreditar em meu potencial.

Aos amigos que fiz durante o curso e a vida, em particular aqueles que sempre estão ao meu lado e que contribuíram para minha formação, Lindomar, André, Simone, Paulinho, Felipe, Rejane, Wesley, Valdilene, Thaises, Pablo, Julieta, Marcela, Talita, Delânio, Edson, Charles, Luizy, Paulo, Emanuel e Jô.

À minha orientadora, professora Kátia Aquino, pelos ensinamentos, pela dedicação e tempo disponibilizados, pelas orientações e por ter acreditado na temática escolhida.

Aos professores, Carlos Dantas e Enivaldo Barbosa, pela primeira oportunidade ofertada no Departamento de Energia Nuclear – UFPE.

Aos professores, que passaram pelo curso de tecnologias energéticas e nucleares, que de forma ímpar contribuíram para minha formação.

Aos indivíduos que participaram da atividade de pesquisa neste texto acadêmico.

Aos técnicos dos diferentes laboratórios, pelo tempo cedido e espaço para a realização de inúmeros ensaios.

Ao grupo de pesquisa ligado ao Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas do Departamento de Energia Nuclear que contribuiu com o espaço, material e apoio para realizar as minhas produções bibliográficas.

Por fim, gostaria de agradecer a todos aos meus familiares e amigos, pela atenção, carinho e força nesta etapa da minha vida, e agradeço também, aos que contribuíram de forma indireta, para que esse trabalho fosse executado. A vocês meus sinceros AGRADECIMENTOS.

“A cada dia que estou de pé agradeço! A cada dia que estou de pé agradeço! Que os meus inimigos tendo pés não me alcancem... Tendo mãos não me peguem! Que nem em pensamento eles me façam mal!” (Banda Gloria, 2016).

## RESUMO

O Poli (cloreto de vinilia) (PVC) é um polímero utilizado na produção de artefatos médicos como cateter e bolsa de sangue. Em procedimento de esterilização, esses materiais podem ser expostos a radiação gama. Tal exposição pode acarretar alteração na cadeia polimérica. As alterações podem influenciar em diferentes propriedades do polímero. Nesse estudo, os lipídeos extraídos do endocarpo da manga (LEEM), nas concentrações de 0,3% (m/m) para a Gordura Extraída do Endocarpo da Manga Espada (GEEM-E) e 0,7% (m/m) para o Óleo Extraído do Endocarpo da Manga Palmer (OEEM-P) foram inseridos na matriz do PVC e foram produzidos filmes para os sistemas com e sem aditivação. Os filmes foram irradiados com uma fonte de  $^{60}\text{C}$ , o em ar atmosférico e temperatura ambiente. Análises viscosimétricas apontaram que a massa molar viscosimétrica média (Mv) do sistema sem aditivação apresentou uma perda de 12,7% no sistema irradiado a 25 kGy, apresentando como principal efeito, ocasionado pela radiação, a cisão. De maneira mais discreta esse efeito também foi verificado nos sistemas aditivados com a GEEM-E e o OEEM-P, onde a formulação contendo a GEEM-E conferiu 59% de proteção ao PVC e com o OEEM-P 97%. Os LEEM não conceberam estabilidade térmica para o PVC, contudo parece ter alterado o mecanismo de degradação térmica do polímero. Os ensaios ópticos indicaram o amarelecimento dos sistemas, onde ficou claro que mesmo os LEEM conferindo estabilidade radiolítica ao PVC, o mecanismo de estabilização não ocorreu pela diminuição do número de desidrocloração. Os espectros no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) não indicaram interações químicas entre as moléculas dos lipídeos e as do PVC. Quanto as propriedades mecânicas, os sistemas aditivados apresentaram diminuição no módulo de elasticidade.

Palavras-chave: PVC. Manga. Esterilização. Radiação gama.

## ABSTRACT

Poly (vinyl chloride) (PVC) is a polymer used in the production of medical devices such as catheter and blood bag. In sterilization procedure, these materials can be exposed to gamma radiation. Such exposure may lead to changes in the polymer chain. The changes may influence different properties of the polymer. In this study, lipids extracted from the endocarp of the mango (LEEM), at concentrations of 0.3% (m / m) for Mango Swab Endocarp Extracted Fat (GEEM-E) and 0.7% for the extracted Palmer Mango Endocarp Oil (OEEM-P) were inserted into the PVC matrix and films were produced for the systems with and without additives. The films were irradiated with a source of 60C, o in atmospheric air and room temperature. Viscosimetric analysis showed that the average viscosimetric molar mass (Mv) of the system without additivation presented a loss of 12.7% in the system irradiated at 25 kGy, with the main effect, caused by radiation, the spalling. In a more discrete way, this effect was also verified in the systems added with GEEM-E and OEEM-P, where the formulation containing GEEM-E gave 59% protection to PVC and 97% OEEM-P. The LEEMs did not design thermal stability for PVC, however, it seems to have altered the thermal degradation mechanism of the polymer. Optical assays indicated the yellowing of the systems, where it was clear that even the LEEM conferring radiolytic stability to the PVC, the stabilization mechanism did not occur due to the decrease in the number of dehydrochlorination. The FT-IR by Fourier Transform (FT-IR) did not indicate chemical interactions between lipid and PVC molecules. Regarding the mechanical properties, the additive systems showed a decrease in the modulus of elasticity.

Keywords: PVC. Mango. Sterilization. Gamma radiation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação estrutural do PVC .....	22
Figura 2 –	Fluxograma de fabricação do PVC.....	23
Figura 3 –	Esquema do cristalino do PVC.....	26
Figura 4 –	Esquema representativo da forma de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias moleculares de PVC.....	29
Figura 5 –	Curva termogravimétrica do PVC.....	31
Figura 6 –	Teste mecânico de tração.....	32
Figura 7 –	Desempenho típico das curvas de tensão e deformação...	33
Figura 8 –	Parâmetros de cores do sistema CIAlab.....	34
Figura 9 –	As etapas do mecanismo de desidrocloração do PVC.....	39
Figura 10 –	Estrutura da HAS.....	45
Figura 11 –	(a) Combinação de hidroperóxidos e HAS (b) Reação do produto da combinação com o radical peroxil.....	45
Figura 12 –	Mecanismo de estabilização do R'Cl.....	46
Figura 13 –	Fotografia da manga Palmer.....	51
Figura 14 –	Fotografia da manga Espada .....	51
Figura 15 –	Rejeitos provenientes do processamento de manga em indústria de Araguari-MG.....	52
Figura 16 –	Espectros de <sup>1</sup> H-RMN GEEM-E.....	64
Figura 17 –	Espectros de <sup>1</sup> H-RMN OEEM-P.....	65
Figura 18 –	Curvas de TGA: A) GEEM-E B) OEEM-P.....	68
Figura 19 –	FT-IR e principais bandas observadas pra GEEM-E irradiada e não irradiada.....	70
Figura 20 –	FT-IR e principais bandas observadas pra OEEM-P irradiada e não irradiada.....	70
Figura 21 –	Imagens de MEV para os sistemas A) PVC; B) PVC/GEEM-E e C) PVC/OEEM-P.....	71
Figura 22 –	Relação entre a concentração e a viscosidade reduzida para o PVC controle não irradiado.....	72
Figura 23 –	Valor recíproco da massa molar viscosimétrica (10 <sup>6</sup> /Mv) em relação as doses (0, 25, 50 e 100 kGy) absorvida por	74

	A) PVC; B) PVC/GEEM-E e C) PVC/OEEM-P.....	
Figura 24 –	Valor recíproco da massa molar viscosimétrica ( $10^6/Mv$ ) em relação as doses (0, 15 e 25 kGy) absorvida por A) PVC; B) PVC/GEEM-E e C) PVC/OEEM-P.....	75
Figura 25 –	Esquema representativo dos LEEM atuando como Quencher.....	78
Figura 26 –	Filmes A) PVC; B) PVC/GEEM-E e C) PVC/OEEM-P.....	78
Figura 27 –	Espectro de FT-IR na região de $4000-500\text{cm}^{-1}$ para o PVC e PVC/GEEM-E.....	81
Figura 28 –	Espectro de FT-IR na região de $4000-500\text{cm}^{-1}$ para o PVC e PVC/OEEM-P.....	81
Figura 29 –	Gráfico <i>Score</i> Obtido para as amostras de PVC e PVC/GEEM-E não irradiados.....	82
Figura 30 –	Gráfico <i>Score</i> Obtido para as amostras de PVC e PVC/OEEM-P não irradiados.....	83
Figura 31 –	Comportamento térmico do A) PVC; B) PVC/GEEM-E e C) PVC/OEEM-P.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Características das resinas de PVC originadas por meio dos principais métodos de polimerização.....	25
Tabela 2 –	Morfologia do PVC produzido pelo processo de polimerização em suspensão.....	27
Tabela 3 –	Valores de Tg para o PVC.....	31
Tabela 4 –	Resultados do alongamento de ruptura para o PVC aditivado com fibra de bananeira.....	33
Tabela 5 –	Resultados de ensaios ópticos para o PVC plastificado.....	35
Tabela 6 –	Efeito da radiação gama nas características dos polímeros.....	37
Tabela 7 –	Nutrientes químicos da manga.....	50
Tabela 8 –	Equações usadas na análise físico-química dos LEEM a partir do espectro integrado de RMN-H <sup>1</sup> .....	55
Tabela 9 –	Equações usadas para medições de viscosidade.....	57
Tabela 10 –	Correspondência dos picos encontrados nos espectros de <sup>1</sup> H-RMN para os LEEM.....	66
Tabela 11 –	Resultados da análise do <sup>1</sup> H-RMN da GEEM-E e OEEM-P..	66
Tabela 12 –	Faixa de temperatura de decomposição dos lipídeos.....	69
Tabela 13 –	Temperatura de estabilidade e temperatura Endset de decomposição para sistemas lipídicos vegetais em atmosfera de nitrogênio.....	69
Tabela 14 –	Resultados viscosimétricos dos filmes de PVC e PVC/GEEM-E.....	72
Tabela 15 –	Resultados viscosimétricos dos filmes de PVC e PVC/OEEM-P.....	73
Tabela 16 –	Resultados da análise de captador de radicais livres.....	77
Tabela 17 –	Capacidade da captura de radicais (CR) dos lipídeos.....	77
Tabela 18 –	Índices de amarelecimento e escurecimento.....	79
Tabela 19 –	Diferença total de cor.....	79
Tabela 20 –	Principais bandas dos espectros de PVC, PVC/GEEM-E e PVC/OEEM-P não irradiados.....	82

Tabela 21 – Resultados dos ensaios mecânicos para o PVC e PVC/LEEM irradiados e não irradiados.....	84
Tabela 22 – Parâmetros térmicos obtidos em ensaios de TGA para o PVC, PVC/GEEM-E e PVC/OEEM-P irradiados e não irradiados.....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a. C.	antes de Cristo
apto.	Apartamento
ca.	cerca de
Cia.	Companhia
CNPq	Conselho Nacional de Pesquisa
Coord.	Coordenador, coordenação
ed.	Edição
et al.	e outro
Fil.	Filosofia
FMI	Fundo Monetário Internacional
Gram	Gramática
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Ibid.	na mesma obra
id.	do mesmo autor
il.	ilustrado, ilustração
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
Ltda.	Limitada
núm.	Número
ONU	Organização das Nações Unidas
op. cit.	na obra citada
Org.	Organizador, organização

## LISTA DE SIGLAS

$^{60}\text{Co}$	Cobalto 60
ASTM	American Society For Testing And Materials
ATR	Refletância Total Atenuada
BHT	Di-terc-butil metil fenol
C	Concentração
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CR	Capacidade e captura de radicais
$\text{CuCl}_2$	Cloreto de cobre II
DEHA	Di(2-etilhexil) adipato
DEHP	do mesmo autor
DEN	Departamento de Energia Nuclear
DOP	Ftalato de dioctila
DPPH	N2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil)-hidrazil
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
$\Delta E$	Diferença total de cores
E	Módulo de elasticidade
$E_0$	Energia do fóton incidente
EA	Energia de ativação
$E_c$	Energia do elétron
EDC	Dicloro etano
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
$E_y$	Energia do fóton formado
$\varepsilon$	Alongamento na ruptura
FT-IR	Infra Vermelho por Transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografia gasosa com de detector de massas
GEEM-E	Gordura Extraída do Endocarpo da Manga Espada
Gy	Gray (unidade de dose absorvida na matéria correspondente a 1 joule por quilograma)
HAS	Aminas com impedimento estérico
IA	Índice de Acidez
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ID	Índice de degradação
IE	Índice de escurecimento
II	Índice de iodo
IS	Índice de saponificação
IY	Índice de amarelecimento
K <sub>H</sub>	Constante de proporcionalidade de Huggins
KI	Iodeto de potássio
L	Ácido Linoleico
LEEM	Lípídeos Extraída do Endocarpo da Manga
Ln	Ácido Linolênico
LPN	Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M <sub>v</sub>	Massa molar viscosimétrica
MVC	Mono cloreto de vinila
M <sub>w</sub>	Massa molar ponderal média
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
η <sub>red</sub>	Viscosidade reduzida
η <sub>rel</sub>	Viscosidade relativa
O	Ácido Oleico
OBC	Óleo da Borra do Café
OEEM-P	Óleo Extraído do Endocarpo da Manga Palmer
OVM	Óleo Vegetal Modificado
OVME	Óleo Vegetal Modificado e Epoxidado
PCA	Principal Component Analysis
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RMN-H <sup>1</sup>	Espectro Integrado de Ressonância Nuclear de Prótons
R <sub>oa</sub>	Estado de Oxidação
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análises termogravimétricas
THF	Tetraidrofurano

T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão cristalina
TR	Resistência a tração na ruptura
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>22</b>
2.1	POLI (CLORETO DE VINILA) - PVC .....	22
2.2	CRISTALINIDADE DO PVC.....	26
2.3	CARACTERÍSTICAS E APLICABILIDADE DO PVC.....	28
2.4	INTERAÇÕES INTERMOLECULARES PRESENTES NO PVC.....	29
2.5	PROPRIEDADES DO PVC.....	30
<b>2.5.1</b>	<b>Propriedades térmicas.....</b>	<b>30</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Propriedades mecânicas.....</b>	<b>31</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Propriedades óticas.....</b>	<b>34</b>
2.6	EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO PVC.....	35
<b>2.6.1</b>	<b>Aspectos gerais.....</b>	<b>35</b>
<b>2.6.2</b>	<b>Exposição de materiais à radiação ionizante.....</b>	<b>40</b>
2.7	ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DE POLÍMEROS.....	43
<b>2.7.1</b>	<b>Definições.....</b>	<b>43</b>
<b>2.7.2</b>	<b>Aditivos alternativos.....</b>	<b>47</b>
2.8	CARACTERÍSTICAS DA MANGA.....	49
<b>2.8.1</b>	<b>Manga (<i>Mangifera indica L.</i>) .....</b>	<b>49</b>
<b>2.8.2</b>	<b>Lipídeos extraídos do endocarpo da manga (LEEM).....</b>	<b>52</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>54</b>
3.1	COLETA, EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS LEEM.....	54
<b>3.1.1</b>	<b>Coleta das mangas .....</b>	<b>54</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Extração dos lipídeos do endocarpo da manga.....</b>	<b>54</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Caracterização dos lipídeos do endocarpo da manga (LEEM).....</b>	<b>54</b>
3.1.3.1	Espectro integrado de ressonância nuclear de prótons (RMN-H <sup>1</sup> ) .....	54
3.1.3.2	Ensaio termogravimétrico.....	55
3.1.3.3	Estudos por espectroscopia de infravermelho.....	56
3.2	PREPARO E IRRADIAÇÕES DE FILMES DE PVC E PVC/LEEM.....	56
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO PVC/GEEM-E E PVC/OEEM-P.....	56
<b>3.3.1</b>	<b>Estudo dos efeitos radiolíticos na estrutura molecular de PVC/OEEM-P e PVC/GEEM-E por técnicas viscosimétricas.....</b>	<b>56</b>

3.3.2	<b>Análise dos lipídeos do caroço da manga como capturador de radicais livres.....</b>	<b>59</b>
3.3.3	<b>Colorimetria.....</b>	<b>60</b>
3.3.4	<b>Ensaio mecânico.....</b>	<b>60</b>
3.3.5	<b>Análise do comportamento térmico dos filmes.....</b>	<b>61</b>
3.3.6	<b>Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) ...</b>	<b>61</b>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>63</b>
4.1	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS LIPÍDEOS EXTRAÍDOS DO ENDOCARPO DA MANGA (LEEM).....</b>	<b>63</b>
4.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PVC/GEEM-E E PVC/OEEM-P.....</b>	<b>71</b>
4.2.1	<b>Ensaio viscosimétrico.....</b>	<b>71</b>
4.2.2	<b>Propriedades óticas.....</b>	<b>78</b>
4.2.3	<b>Espectroscopia na região do infravermelho.....</b>	<b>80</b>
4.2.4	<b>Propriedades mecânicas .....</b>	<b>84</b>
4.2.5	<b>Propriedades Térmicas .....</b>	<b>85</b>
5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>91</b>
	<b>APÊNDICE A – GRÁFICOS REFERENTES AO CÁLCULO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA A) PVC; B) PVC/GEEM-E E C) PVC/OEEM-P .....</b>	<b>105</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O Poli(cloreto de vinila) (PVC) é um dos polímeros, que devido a sua estrutura molecular, permite interações com diferentes aditivos. Os aditivos viabilizam modificar as características do PVC dentro de um vasto espectro de propriedades. Essa importante característica possibilita que o PVC seja aplicado em diferentes áreas, que vão desde a construção civil, como polímero rígido, até os mais flexíveis filmes usados em bolsas plásticas para diversas aplicações.

O PVC é bastante utilizado em embalagens de alimentos e produtos médicos que é necessária à esterilização desse material, habitualmente realizada pela técnica de exposição do polímero à radiação gama. Contudo, a exposição à radiação gama pode modificar as estruturas moleculares do PVC apresentando como resultado, cisão ou reticulação da cadeia principal (CHAPIRO, 1962). Essas transformações estruturais demonstram tendência para degradação das propriedades do material. Portanto, o estudo dos métodos para estabilização deste polímero se faz necessário.

Estudos com o objetivo de reduzir os efeitos ocasionados pela radiação no PVC foram realizados, destacando-se o uso de aditivos como nanocargas de sais, misturas de sais, assim como a incorporação de óleos vegetais (FREITAS et al., 2013; LIMA et al., 2013; FACIO et al., 2014). Contudo, ainda não foram registrados resultados com a utilização de lipídeos originários de caroços de frutas como aditivos estabilizantes do PVC.

A manga (*Mangifera indica* L.) faz parte da família *Anacardiaceae* e seu fruto é composto por epicarpo (casca), mesocarpo (polpa comestível) e endocarpo (caroço). Ela possui muita importância para economia do Brasil, e é bastante apreciada por possuir sabor adocicado em suas variedades predominantes: Espada, Rosa e Tommy (CAVALCANTI et al., 2011).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE (2015) o Brasil produziu 976.815 toneladas de mangas no ano de 2015, destas, 239.423 toneladas foram no estado de Pernambuco. O processo de extração da polpa da manga produz o rejeito do caroço e das cascas, produzindo um resíduo correspondente de 28 a 43% do peso total da manga (AZEVEDO et al., 2008). Este resíduo industrial de processamentos da fruta tem sido descartado ou queimado,

recebendo pouco destaque no ponto de vista de seu aproveitamento. Um estudo realizado em torno da casca e da amêndoa da manga apresentou como resultados, que esses dois principais rejeitos da fruta apresentam consideráveis teores de compostos fenólicos, triglicerídeos e tocoferol. Tais componentes podem atuar como estabilizadores na matriz de polímeros (ARBOS *et al.*, 2013).

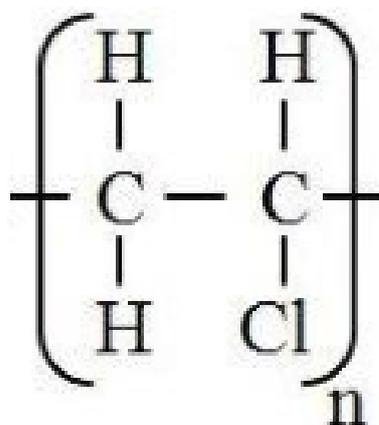
Com isso, esse trabalho pretende utilizar os lipídeos extraídos do endocarpo da manga (LEEM) na matriz de PVC com intuito de averiguar sua ação nas propriedades do PVC após exposição à radiação gama. A importância do estudo passa pela minimização dos efeitos de resíduos vegetais que são descartados no ambiente e ainda o melhoramento da aplicação de materiais poliméricos em diferentes áreas.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 POLI (CLORETO DE VINILA) – PVC

A descoberta do PVC (estrutura na Figura 1) ocorreu em 1872 e passou a ser fabricado para o comércio norte-americano e europeu. Este material não apresenta composição fundamentada em 100% no petróleo, sendo constituída por etileno e cloro (NUNES *et al.*, 2002; NASS *et al.*, 1976). O cloro apresenta 57% do peso, obtido a partir do cloreto de sódio (NaCl) por um processo de eletrólise da água do mar e o etileno com os 43% restantes, retirado do craqueamento do petróleo. Da reação dos dois reagentes, o resultado é a formação do dicloroetano, de onde é adquirido o gás cloreto de vinil, mero do PVC. Posteriormente ao processo de polimerização, o PVC pode ser destinado a passar por diferentes tipos de acabamento como extrusão e injeção (WANG, 2013).

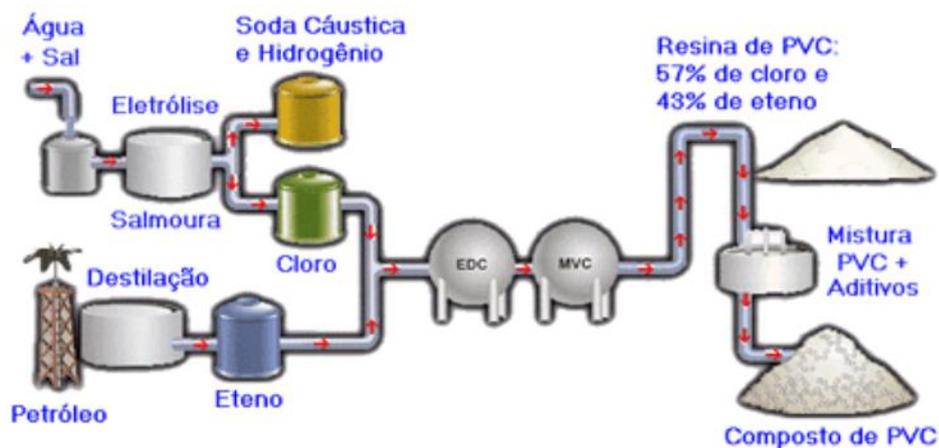
Figura 1. Representação estrutural do PVC.



Fonte: RODOLFO *et al.*, (2006)

Na estrutura do PVC o cloro é o encarregado pela ampla versatilidade do polímero e por sua elevada resistência e baixa taxa de propagação de fogo, portanto, bem utilizado em fios e cabos. Além disso, o cloro colabora para as variedades de formas e propriedades que o material possui (GOTTESMAN *et al.*, 1985). A Figura 2 apresenta o processo de fabricação do PVC.

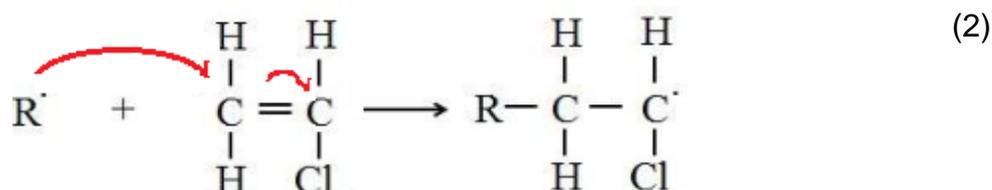
Figura 2. Fluxograma de fabricação do PVC.



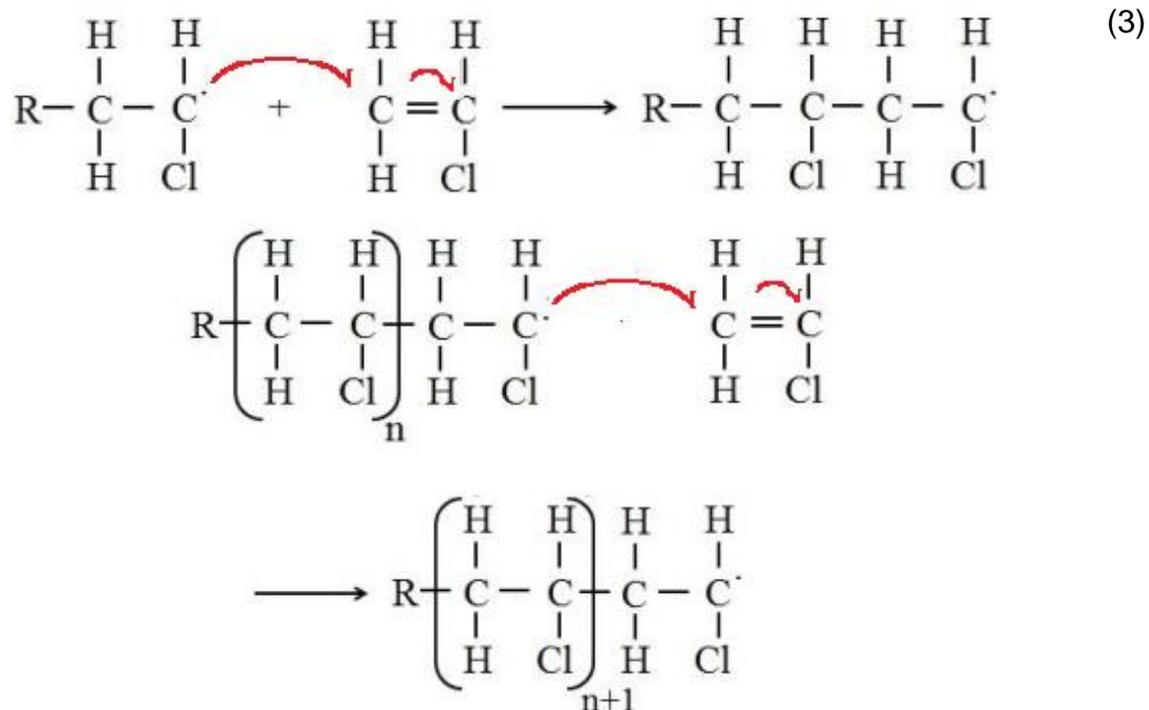
Fonte: INSTITUTO DO PVC (1997).

Onde EDC – Dicloro etano e MVC – Mono cloreto de vinila.

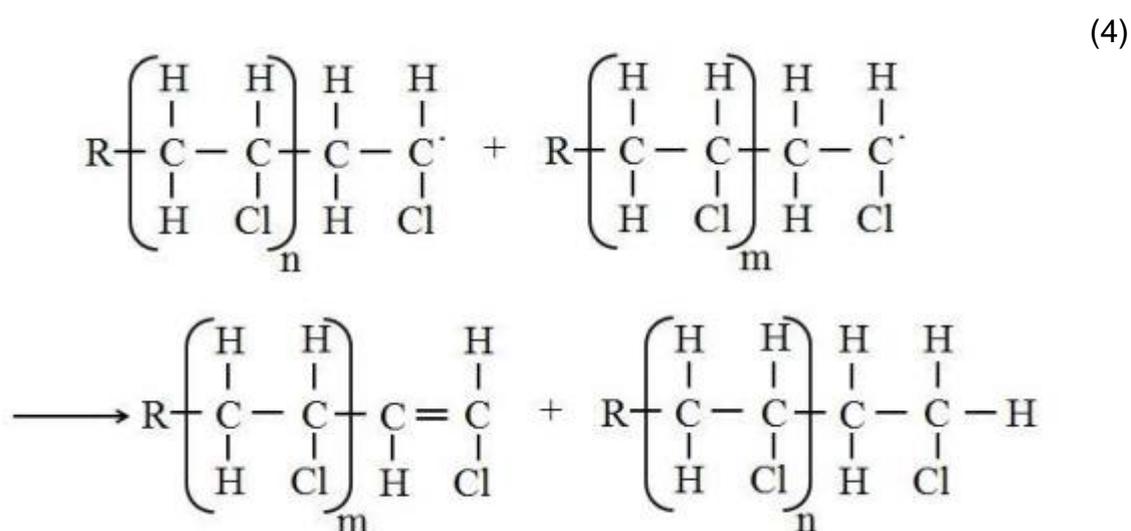
O processo de síntese PVC ocorre pela reação de poliadição, em que a cadeia polimérica é construída através de reações de adição dos monômeros. A poliadição pode ocorrer via três mecanismos: meio aniônico, catiônico e por radicais livres. Industrialmente, o mecanismo mais utilizado para a produção do PVC é através dos radicais livres que está relacionado com as etapas de iniciação, propagação e terminação. A decomposição de um iniciador (I) corresponde a etapa de iniciação (Equações 1 e 2) produzindo centros ativados com a capacidade de interação com as duplas ligações do monômero cloro eteno (MVC) (RODOLFO *et al.*, 2006).

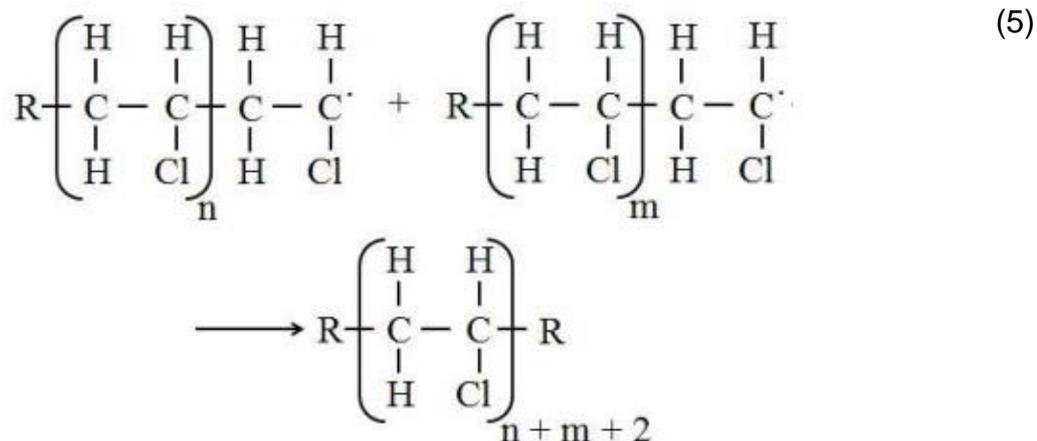


A etapa de propagação (Equação 3) consiste em uma propagação de radicais, com isso, acontece o aumento da cadeia polimérica (SILVA, 2015).



A terminação é a etapa em que ocorre a estabilização dos radicais vistos no processo anterior. A ocorrência da estabilização pode ocorrer através de combinação ou desproporcionamento. A singularidade entre as duas técnicas é que no desproporcionamento (Equação 4) dois radicais produzem duas macromoléculas e na combinação (Equação 5), formam uma macromolécula (RODOLFO *et al.*, 2006).





Para Rodolfo e colaboradores (2006) cerca de 80% do PVC consumido no mundo é fabricado pela reação de polimerização do monômero cloreto de vinila pela técnica de suspensão. Aproximados 15% são angariados no processo de polimerização em emulsão e micro suspensão. A polimerização em solução e a polimerização em massa são técnicas utilizadas na obtenção do PVC, mas quase não possuem representatividade no consumo do PVC. A seguir são listadas as peculiaridades dos tipos de processos de polimerização. Na Tabela 1 encontram-se as características das resinas de PVC em função do método de polimerização:

Tabela 1 – Características das resinas de PVC originadas por meio dos principais métodos de polimerização.

Método de polimerização	Características das resinas de PVC originadas
Emulsão	O produto consiste em partículas com dimensão de 0,1 a 1,0 µm que são separadas através de filtração, lavadas e secas.
Massa	As resinas produzidas por esse processo são de elevado grau de pureza, apresentando ótimas propriedades de transparência e estabilização térmica. Geralmente o diâmetro dessas partículas fica na faixa de 50 a 200 µm.
Micro Suspensão	São realizadas emulsões estáveis com partículas na faixa de 0,1 a 1,0 µm.
Suspensão	O produto apresentado por esse processo possui forma de pérolas, partículas com tamanho uniforme e esféricas. Em geral o diâmetro dessas partículas fica na faixa de 2,0 a 200 µm.

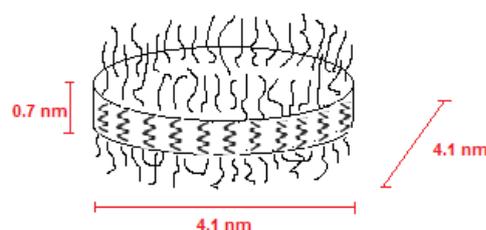
Fonte: JUNIOR *et al.*, (2006). (Adaptada).

O PVC é bastante empregado por apresentar várias características que mostram maior vantagem que outros tipos de materiais. Esse material é imune à ação de bactérias, fungos, insetos, roedores e a uma parcela dos reagentes químicos. Também vale ressaltar que ele é um bom isolante acústico, elétrico e térmico; sendo impermeável a gases e líquidos; não espalha chamas e é reciclável. Essas são algumas características do PVC, que consente um grande campo de utilização, partindo da produção de uma garrafa e podendo chegar a produção de painel automotivo. Na atualidade, tem sido cada vez maior o investimento destinado ao PVC. Também é utilizado na construção civil, na indústria de embalagens e na medicina (SILVEIRA, 2011).

## 2.2 CRISTALINIDADE DO PVC

Polímeros com características cristalinas formam sólidos com uma fase amorfa e outra cristalina, por isso são denominados de semicristalinos. Existem duas premissas para que aconteça a cristalinidade em polímeros: polaridade dos substituintes laterais e regularidade na estrutura molecular (RABELLO, 2000). A relação estequiométrica entre a fase cristalina e a fase amorfa é denominado de grau de cristalinidade, que é apresentado em porcentagem (DE PAOLI, 2008). Na fase cristalina as moléculas encontram-se com empacotamento ordenado e regular, em determinadas regiões, e essas regiões originam os cristalitos. Os cristalitos são determinados como arranjos tridimensionais de diferentes cadeias, arrumados colateralmente uns aos outros (CANEVAROLO, 2002). Rodolfo e colaboradores (2006) explica que no PVC os cristalitos possuem tamanho pequeno, girando em torno de 0,7 nm na direção da cadeia e são empacotados em dimensões consideravelmente maiores, de ordem de 4,1 nm, como mostra a Figura 3.

Figura 3. Esquema do cristalito do PVC.



Fonte: RODOLFO *et al.*, (2006). (Adaptada).

A Tabela 2 apresenta as características primordiais que ajudam a definir a morfologia do PVC produzido por meio da polimerização em suspensão.

Tabela 2 – Morfologia do PVC produzido pelo processo de polimerização em suspensão.

<b>Espécie</b>	<b>Ordem de Grandeza</b>	<b>Descrição</b>
Gotas de monômero	100 µm de diâmetro	Monômero disperso na fase aquosa contínua durante a polimerização em suspensão.
Membrana pericelular	0,01 µm de espessura	Membrana presente na interface monômero-água, consistindo em um copolímero grafitizado de PVC no dispersante.
Partículas	100 µm de diâmetro	Pó de fluxo livre formado após a polimerização. Uma partícula é formada de aproximadamente 1 milhão de partículas primárias.
Membrana	1 µm de espessura	Estrutura que separa as partículas primárias do meio exterior, formada pela precipitação de PVC sobre a membrana pericelular.
Partículas primárias	1 µm de espessura	Formadas pela precipitação do polímero a partir do monômero durante a reação de polimerização. Consistem em cerca e 1 bilhão de moléculas de PVC.
Aglomerados de partículas Primárias	10 µm de diâmetro	Formados durante a reação de polimerização pela adesão de partículas primárias.
Domínios	0,1 µm de diâmetro	Formados a partir de condições especiais (precipitação da fase aquosa ou deformação a quente).
Cristalinos	0,01 µm de espaçamento	Moléculas de PVC empacotadas em meio à fase amorfa.
Cristalinidade secundária	0,01µm de Espaçamento	Cristalinidade formada a partir da fase amorfa e responsável pelo processo de gelificação/fusão.

Fonte: JUNIOR *et al*, (2006).

O PVC é classificado como um polímero de cristalinidade baixa, e conforme as condições de polimerização, varia o seu grau de cristalinidade. Em termos gerais a baixa cristalinidade de um polímero pode ser explicada por sua taticidade ou pelos seus grupos laterais. Esses grupos dificultam um empacotamento regular das moléculas. Os polímeros comerciais detêm cristalinidade com ordem de 8 a 10%, contudo, em condições singulares, existe a possibilidade de aumentar de maneira significativa esse valor. Polímeros produzidos a 5°C apresentam cristalinidade com ordem de 15%, quando a polimerização for executada a -75°C, a cristalinidade passa a ser de cerca de 30% (JUNIOR *et al.*, 2006).

### 2.3 CARACTERÍSTICAS E APLICABILIDADE DO PVC

O que deixa o PVC maleável e flexível é a adição de plastificantes no composto. A quantidade e tipo do aditivo adicionado na formulação implicará no padrão de flexibilidade e resistência química o produto (JUNIOR *et al.*, 2006). Conforme o Instituto do PVC (1997), o material flexível é utilizado em: coberturas de parede, cortinas, estofados e equivalentes. Produtos flexíveis moldados contêm componentes de operação em duto, punhos e botas de proteção e tampas de caixas de saída de eletricidade. Entretanto, sua maior aplicabilidade é localizada em cabos e fios, onde é realizado o isolamento deles.

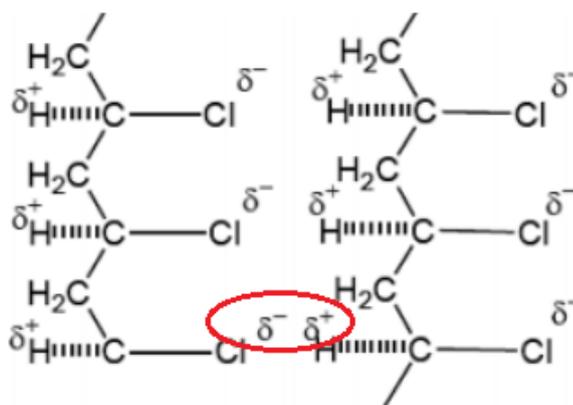
O PVC rígido tem como principais características: resistência à ruptura e dureza. Por apresentar rigidez o composto é resistente a penetrações e riscos. Apresentando, elevado grau de inflexibilidade força em confrontação com outros termoplásticos; alta resistência a produtos químicos; força de impacto normal; boas características adesivas, pode ser produzido por “vacuum”; pode ser termoformado e soldado; estabilidade dimensional boa, resistente ao fogo; mínima absorção de umidade; processamento fácil. Também possui boa resistência a quedas e choques; baixa permeabilidade a gases; impermeável a aromas e odores. Para os diferentes ramos em que o uso do PVC se faz necessário, o composto é fabricado através da extrusão. Além de apresentarem leveza, resistência e fácil instalação, outra vantagem do PVC rígido é ao vigor apresentado perante diferentes tipos de condições climáticas (EMPRESA VICK, 2014). O PVC também possui importante aplicação nos produtos hospitalares por ser considerado um material que apresenta

melhor conservação do sangue, além de ter características antimicrobianas (PIATTI E RODRIGUES, 2005). Devido as características apresentadas por esse polímero, ele vem sendo utilizado para confecção de artefatos médicos, como: Cateteres, bolsas de sangue e soro (NETO, 2007).

#### 2.4 INTERAÇÕES INTERMOLECULARES PRESENTES NO PVC

As moléculas do PVC possuem uma forte interação entre os hidrogênios de uma cadeia com os átomos de cloro de uma outra cadeia, como verifica-se na Figura 4. Isso decorre pela diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e o cloro, formando dipolos ao longo das cadeias do PVC, resultando numa forte atração eletrostática uma com as outras, deixando a cadeia polimérica com pouca mobilidade, ou seja, com rigidez (RABELLO, 2000; RODOLFO *et al.*, 2006).

Figura 4. Esquema representativo da forma de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias moleculares de PVC.



Fonte: VINHAS *et al.*, (2005) (Adaptado).

A presença de cloro no PVC oportuniza uma vigorosa interação com materiais aditivos. Esses materiais podem conduzir a interação presente na estrutura de acordo com os interesses de aplicação. As alterações desejadas através do uso de aditivos podem resultar em produtos opacos ou transparentes, flexíveis ou rígidos (RODOLFO *et al.*, 2006).

## 2.5 PROPRIEDADES DO PVC

### 2.5.1 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas do PVC são verificadas quando a energia térmica (calor) é removida ou fornecida ao material, desta forma o sistema polimérico pode ser classificado com bom ou mal condutor térmico. O poder de transferir calor é mensurado através da condutividade e difusibilidade térmica. A capacidade de armazenamento energético é dada pelo calor específico. As variações na demissão decorrente das diferentes temperaturas são estabelecidas pela expansão térmica. As transformações analisadas no PVC quando em situações de variação de temperatura são bastante importantes e abarcam a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão cristalina ( $T_m$ ) (CAIRES, 2009).

A  $T_m$  é o valor médio da temperatura nas regiões cristalinas quando sofrem desagregação e se fundem com a elevação da temperatura. É um intervalo de transformação endotérmica e de primeira ordem, em que a variação atingiu as características como entalpia e volume específico. A temperatura de fusão cristalina e a temperatura de transição vítrea podem ser estabelecidas pela metodologia da Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) que se fundamenta na transferência de energia térmica, no ensaio, em função do tempo ou da temperatura. Em alguns momentos quando o PVC é submetido a tratamento térmico, pode apresentar algumas mudanças em sua estrutura, sendo através de ruptura de ligações químicas (CANEVAROLO, 2002).

Por outro lado, foram registados diferentes valores de Transição vítrea ( $T_g$ ) para o PVC (Tabela 3) e estão situados numa faixa que oscila entre 80 a 84°C, segundo já preconizava Titow (1984). As diferenças devem estar associadas à presença de pequeno percentual de plastificante que eventualmente é adicionado pelos fabricantes. Rodolfo e colaboradores (2006) apontaram que o PVC não apresenta fusão cristalina, mas sim o que eles classificam como uma faixa de temperatura de amolecimento, pois o PVC é um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade (abaixo de 10%). Segundo Wang (2013) a temperatura de amolecimento do PVC pode variar na faixa de temperatura que vai de 60 a 90°C.

Esses ensaios de temperatura podem fornecer informações importantes como grau de cristalinidade e miscibilidade.

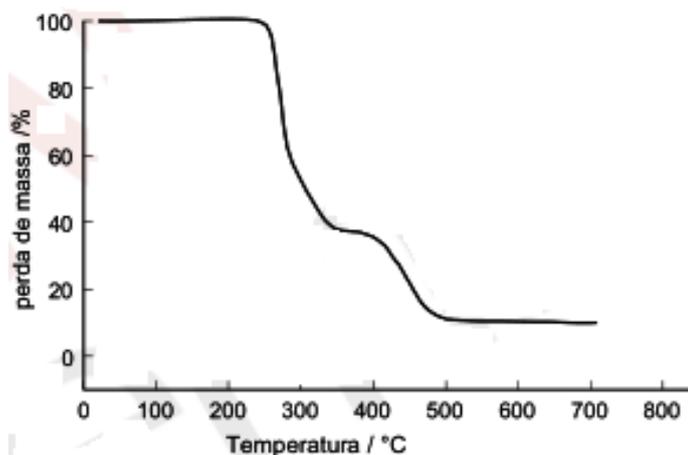
Tabela 3 – Valores de Tg para o PVC.

Característica	Tg (°C)	Referência
PVC em pó fornecido pela Tiletron S/A.	85,0	VINHAS <i>et al</i> , (2005)
PVC fornecido pela Braskem S/A.	83,3	ZAWADZKI <i>et al</i> , (2009)
PVC fornecido pela Companhia Petroquímica Camaçari com densidade de 1,39g.cm <sup>-3</sup>	81,0	PITA <i>et al</i> , (1996)

Fonte: Autor

A curva de TGA do PVC apresenta duas etapas de perda de massa em função da temperatura como mostra a Figura 5. A primeira etapa trata-se da decomposição da macromolécula com formação do HCl com 65% de conversão, e a segunda, a ligação entre os carbonos do PVC (DE PAOLI, 2008).

Figura 5. Curva termogravimétrica do PVC.



Fonte: DE PAOLI (2008) (Adaptado).

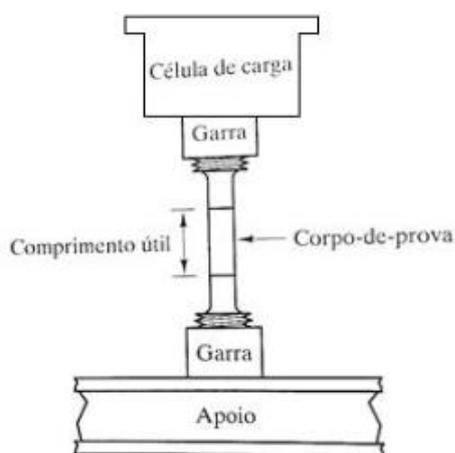
## 2.5.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas estão ligadas com a integridade do produto do PVC. Essas propriedades são extremamente importantes para caracterizar o comportamento do material em seu processamento, acomodação e emissão (SANTOS, 2011). As propriedades mecânicas do PVC são descritas pela maneira como esses materiais se comportam perante as demandas mecânicas aplicadas e

essas podem ser do tipo deformação ou tensão. Existem diferentes maneiras para analisar PVC, os estudos de tração possuem grande destaque pelos pesquisadores na caracterização mecânica do material. Os critérios que avaliam a resistência mecânica em análises de deformação e tensão no ensaio de tração são: módulo de elasticidade (E) ou módulo de Young; alongamento na ruptura ( $\epsilon$ ) e resistência a tração na ruptura (TR) (SILVA, 2013).

O módulo de Young está relacionado a rigidez do material, quão maior for esse módulo, maior rigidez apresentará o material e as deformações no escoamento e na ruptura descrevem a mobilidade das moléculas do polímero de PVC no período de estiramento. Geralmente o teste de tensão e deformação demanda um certo quantitativo de minutos para sua execução e é classificado como um teste destrutivo; em outras palavras, a amostra utilizada no ensaio é deformada, podendo em alguns casos apresentar fraturas (CALLISTER, 2012). O volume imposto para realização de certo alongamento é verificado durante a tração da amostra em uma velocidade constante, como mostra a Figura 6 (SHACKELFORD, 2008):

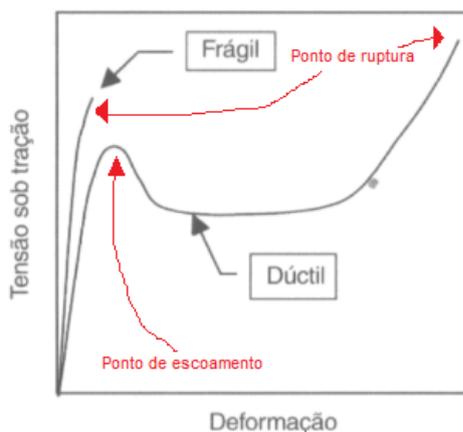
Figura 6. Teste mecânico de tração.



Fonte: SHACKELFORD (2008)

A conduta mecânica do PVC é verificada através da curva de tensão-deformação. Na Figura 7 são apresentados dois desempenhos para o teste mecânico de tração realizado entre duas amostras de PVC.

Figura 7. Desempenho típicos das curvas de tensão-deformação.



Fonte: CANEVAROLO (2002) (Adaptado).

Para Canevarolo (2002), o desempenho classificado como frágil é resultado do rompimento do material antes de alcançar o momento de deformação. O desempenho dúctil é evidenciado quando ocorre um escoamento e uma deformação antes da ruptura do material.

Silva (2015) realizou o estudo sobre as características mecânicas do PVC e PVC com adição do óleo da borra do café (OBC) usando um percentual de 0,5% em massa. As propriedades analisadas foram o alongamento na ruptura ( $\epsilon$ ) e o módulo de elasticidade (E). O estudo teve como foco o PVC industrial para a fabricação de artefatos médicos, em especial a produção de cateteres, que preza pela baixa rigidez e o elevado alongamento. Os resultados apresentados pelo autor, não indicaram variação nas propriedades analisadas.

Balzer e colaboradores (2007) estudaram as propriedades mecânicas do PVC com adição de fibra de bananeira e seus resultados apontaram para redução do alongamento de ruptura ( $\epsilon$ ) de forma discreta a medida em que aumenta o percentual de fibra da bananeira no PVC. Na Tabela 4, verificam-se os resultados:

Tabela 4 – Resultados de alongamento de ruptura para o PVC aditivado com fibra de bananeira.

Teor da fibra (%)	$\epsilon$ (%)
0	21,9 $\pm$ 1,3
5	17,2 $\pm$ 1,5
10	18,4 $\pm$ 0,5
20	17,0 $\pm$ 1,3

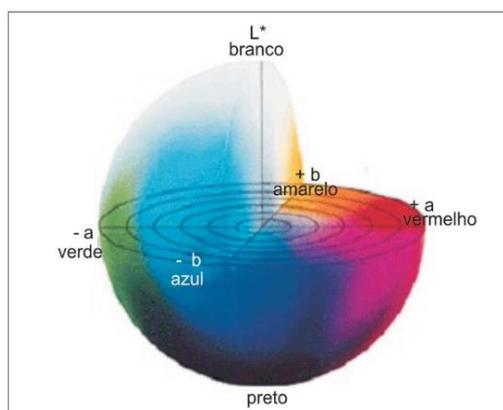
Fonte: Balzer et al., (2007). (Adaptada).

### 2.5.3 Propriedades óticas

As características óticas podem exercer influência na aceitação do produto proveniente do PVC por parte do consumidor. A diafanidade e a coloração são importantes qualidades para acondicionamento de produtos, interferindo de forma direta na assimilação visual dos consumidores e contribuindo para a aceitação da mercadoria em seu ramo de comercialização (SILVA, 2016).

Grande parte das pesquisas utilizam o sistema CIElab<sup>1</sup> para estabelecer a coloração do PVC e é um método subtrativo de cor que é indicado pela *Commision Internationale L'Eclairage* – CIE, que possibilita especificar as percepções de cores em parâmetros de espaço em três dimensões. O eixo central de luminosidade (axial L\*), que na grandeza de 0 a 100, indica o trajeto do espaço da coloração partindo do preto ao branco; temos o eixo que indica a variante entre o verde que possui valores negativos ao vermelho com valores positivos (a\*); por último é apresentado o eixo que retrata a oscilação entre os valores negativos (azul) e os positivos (amarelo) (b\*) como é apresentado na Figura 8 (HUNTERLAB, 2012):

Figura 8. Parâmetros de cores do sistema CIElab.



Fonte: SILVA *et al*, (2007).

Outra importante peculiaridade dos produtos de PVC é a opacidade, fundamentalmente para os que são utilizados como embalagens, nos produtos que precisam de mais visibilidade utiliza-se o PVC com maior transparência, por outro

<sup>1</sup> Espaço de cor L\*A\*B (Método para expressar cor de um determinado objeto).

lado mercadorias que sofrem fotodegradação, necessitam de embalagens com maior opacidade (PELISSARI, *et al.*, 2012).

Em muitas análises ressaltam-se os resultados sobre as propriedades mecânicas e terminam ficando em segundo os aspectos ópticos das amostras. A mudança de cor em amostras de PVC está diretamente relacionada com a formação de polienos conjugados quando o polímero é submetido a algum tipo de degradação. Os polienos apresentam comportamento cromóforo quando as cadeias poliméricas possuem mais que oito ligações duplas conjugadas. Oliveira (1991) produziu ensaios ópticos com intuito de quantificar as transformações de cor sofridas no processo de degradação do PVC plastificado após as esterilizações térmica e radiolítica e os resultados estão na Tabela 5:

Tabela 5 – Resultados de ensaios ópticos para o PVC plastificado.

Compostos	Índice de Amarelamento
I	0,27
II	-0,74
III	3,94

Fonte: Oliveira (1991). (Adaptada).

Segundo a autora, o composto III (64,0% de PVC) sofreu maior degradação térmica em comparação com o I (60,8% de PVC), isso se deu pelo efeito ocasionado pela adição do plastificante. Já o Composto II (61,0% de PVC) sofreu um processo de degradação com maior intensidade no processo radiolítico, na medida em que a dose de radiação foi elevada.

## 2.6 EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO PVC

### 2.6.1 Aspectos gerais

Os polímeros possuem grande variedade de interação com a radiação ionizante. O PVC não difere dos demais polímeros nos aspectos citados. A interação da radiação com o PVC traz como resultado a produção de moléculas excitadas e ionizadas que em seguida se dissociam ou recombinaem gerando íons ou radicais. A abundância de íons é anulada pelo método de solvatação. A produção de radicais é

o ponto com maior importância da interação ionizante com o PVC. Esses radicais participam de reações que acontecem no PVC irradiado (ANDRADE, 2011).

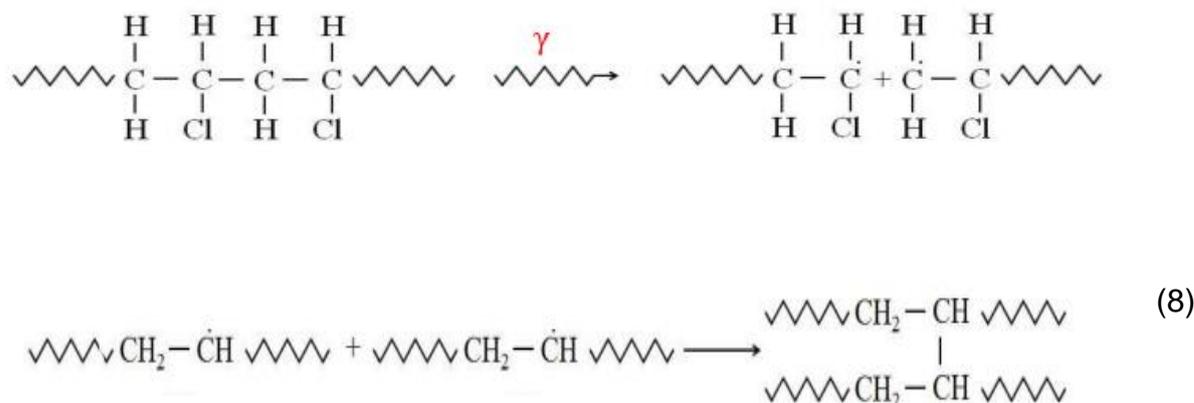
As radiações ionizantes mais usadas nos métodos industriais são as radiações gama, provindas de fontes radioisotópicas (BOLT *et al.*, 1991). As radiações gama possuem comprimento de onda com ordem de  $10^{-12}$  m. A principal fonte radioisotópica aplicada em estudos científicos ou em esterilização de instrumentos é o Cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) com energia média de 1,25 MeV. Os fótons podem apresentar interações com a matéria por meio de efeito Compton, efeito fotoelétrico e por produção de pares (CHARLESBY, 1960). Em especial, os polímeros sofrem o efeito Compton quando interage com a radiação gama. Nesse efeito uma parcela da energia proveniente do fóton incidente é transferida ao elétron que fica acelerado e a outra fração é usada para o espalhamento de um fóton com energia menor do que o do fóton que incidiu (CHAPIRO, 1962). A energia do elétron ( $E_c$ ) é apresentada na Equação 6.

$$E_c = E_0 - E_y \quad (6)$$

Onde  $E_y$  é a energia do fóton formado e  $E_0$  é a energia do fóton incidente.

Nos polímeros radiação ionizante pode acarretar em alterações nas suas propriedades que são decorrentes das transformações à nível de estrutura molecular, como exemplo a cisão na cadeia principal e a reticulação. A cisão (Equação 7) é a ruptura homolítica entre as ligações do tipo C-C, resultando na diminuição da massa molar e de resistência térmica e mecânica do polímero (KELLENT, 1983). Por outro lado, a reticulação (Equação 8) é o resultado da formação de ligações entre macromoléculas promovendo o aumento da massa molar e alterações das características físicas do produto. É importante ressaltar que a reticulação em demasia pode originar produtos quebradiços e frágeis. Em especial o PVC exposto a degradação radiolítica pode sofrer cisões ou reticulação dependendo da dose de irradiação, meio ou disposição dos átomos de cloro (CLEGG *et al.*, 1991).

(7)



É bom destacar que a cisão e a reticulação são os efeitos que possuem maior importância na matriz de um polímero. A Tabela 6 apresenta o comportamento das propriedades poliméricas de acordo com os eventos citados.

Tabela 6 – Efeito da radiação nas características dos polímeros.

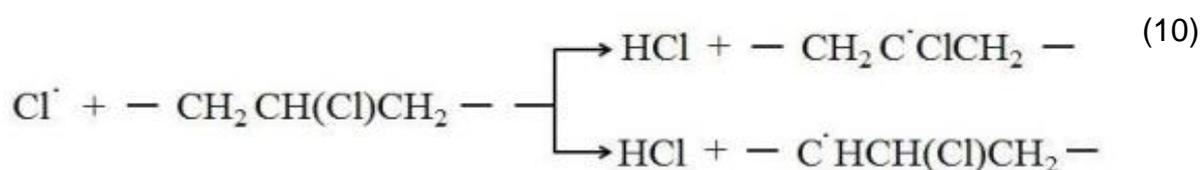
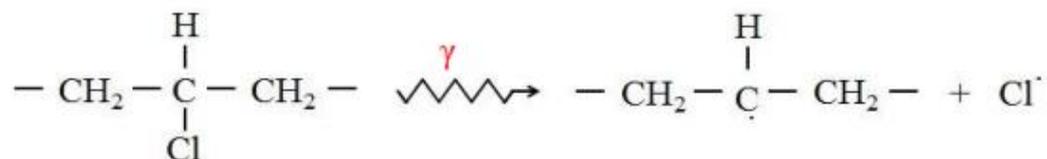
Propriedades	Reticulação	Cisão
Alongamento	Aumenta	Diminui
Dureza	Aumenta	Diminui
Elasticidade	Aumenta	Diminui
Fragilização	Diminui	Aumenta
Peso molecular	Aumenta	Diminui
Solubilidade	Diminui	Aumenta

Fonte: SCHNABEL (1981) e CLOUGH (1988) (Adaptado).

Os polímeros, que em sua formação apresentam halogênios, possuem maior probabilidade de sofrerem cisão, devido a interação com a radiação. Por outro lado, alguns estudiosos mostram que mesmo em menor potencial probabilístico, a reticulação também pode aparecer na cadeia de um polímero com halogênio, como no caso do PVC, e isso vai depender da dose e das condições de irradiação (SILVA *et al.*, 2008). A degradação do PVC exposto a radiação ionizante, em geral forma estruturas insaturadas na cadeia do polímero, resultado da desidrocloreção (liberação de cloreto de hidrogênio), em etapa única, como destacadas nas Equações 9 e 10. Essa exposição à radiação também produz dissociações das ligações C-H e C-C, ocorrendo cisão, formação de ligações duplas e outros acontecimentos como a produção de gases. Em alguns casos também ocorrem

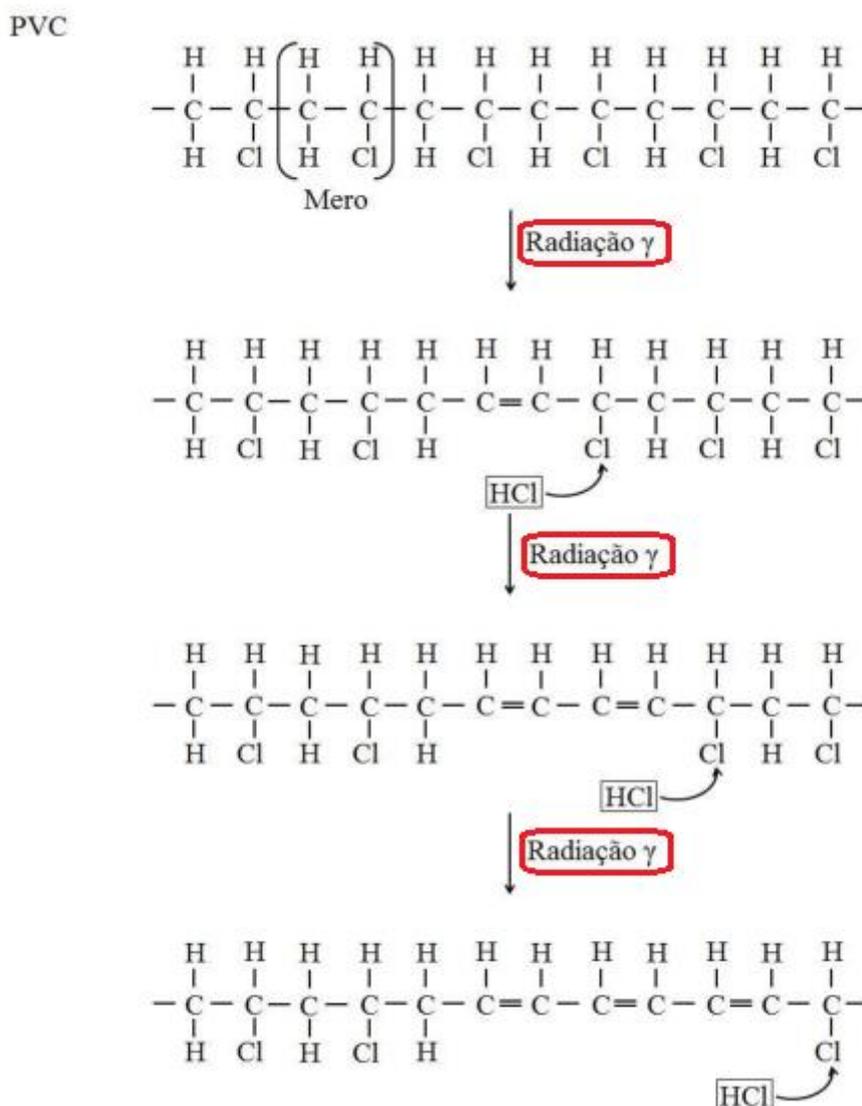
formação de radical hidróxila e grupos carbonila, que podem resultar na degradação oxidativa (MIGUEZ, 2013).

(9)



Geralmente a degradação é evidenciada pela mudança de cor do polímero, partindo do branco para o amarelo, chegando, em algumas situações extremas, na coloração amarronzada (PANZARINI, 1996). A Figura 9 apresenta as etapas do mecanismo de desidrocloreção do PVC. Nos produtos comerciais a coloração não é desejada, para reduzir esse fenômeno são adicionados aos polímeros corantes e estabilizantes (RODOLFO *et al.*, 2006). Em relação ao desempenho mecânico do PVC quando ele é exposto à radiação ionizante, uma das propriedades mais vulneráveis é o alongamento da ruptura. Isso é decorrente das transformações que o material sofre, apresentando maior tendência em diminuir a massa molecular do polímero (OLIVEIRA, 1991).

Figura 9. As etapas do mecanismo de desidrocloreção do PVC.



Fonte: RODOLFO *et al.*, (2006).

A estabilização dos sistemas poliméricos tem ganhado grande destaque por causa da real carência em produzir polímeros com características melhoradas, que envolve a aplicação do material que precisa ser de exposto a radiação gama para serem esterilizados. Dentre as possibilidades de estabilização de uma cadeia polimérica, destacam-se métodos que formulam o polímero com adição de aditivos ou monômeros estabilizantes. Na indústria, o processo de aditivação de um polímero é bastante utilizado, tendo em vista que a técnica de adição de monômero estabilizante demanda maior custo para a produção (CAMILLI, 1991).

A análise da estabilização radiolítica é realizada com o polímero no estado sólido, porque a movimentação molecular tende a diminuir. Com isso, o quantitativo

de possíveis mecanismos que visam a proteção radiolítica também é reduzido, possibilitando no registro de informações que norteiam a natureza das reações que acontecem no estado sólido (CHARLESBY, 1960).

O estudo de Mamdouh e colaboradores (1999) sobre blendas de Poli(metacrilato de metila) (PMMA) e Poliestireno (PS) expostas a radiação ionizante com doses superiores a 25 kGy, apontou que o PS agiu diminuindo a degradação polimérica, resultando no aumento da estabilidade do PMMA. Lima e colaboradores (2002) realizaram uma análise semelhante, em que seu principal objetivo era a estabilização radiolítica do PMMA utilizando a técnica de produção de blendas com PS. Os resultados por ele apresentados, mostraram que o PS presente nas blendas PMMA/PS, nas proporcionalidades de 90/10, 95/05 e 99/01 age como operador estabilizante na matriz polimérica do PMMA quando exposto a radiação gama na variação de dose de 10 a 50 kGy. Esse importante fato assinala que quando o PS atua como supressor e capturador de elétron, o polímero cessa cisões na molécula do PMMA. Desse modo, esse polímero atingiu o grau máximo de proteção radiolítica quando 10% de PS foi adicionado ao PMMA. O PS mostrou ser um bom estabilizante radiolítico mais do que os sistemas alifáticos, isso deve estar relacionado a presença dos anéis aromáticos que fornecem estabilidade radiolítica interno, assim ofertando proteção à radiação (LIMA E ARAÚJO, 1996).

### **2.6.2 Exposição de materiais à radiação ionizante**

O método de esterilização com uso de radiação ionizante vem sendo pesquisado a partir do início do século XX. A estagnação dos micro-organismos é uma função do tipo exponencial, na teoria improvável de alcançar esse estado. Contudo, a melhor definição para esterilização por radiação ionizante é agregada ao grau de esterilidade de segurança, após o produto ter sido submetido à irradiação (MUKHERJJE, 1975). Nos moldes atuais, essa técnica de esterilização pode ser provinda de fontes gama como o cobalto-60 ou através de aceleradores eletrônicos, do qual o feixe de elétrons transmite a energia ao produto de interesse (PORTO, 2013).

Diversos micro-organismos, como fungos e bactérias, vêm sendo encontrados em utensílios médicos e em alguns materiais farmacêuticos. A esterilização deve ser

autenticada para averiguar se é efetiva e realizável. Vale ressaltar que a autenticação da metodologia de esterilização não é fator singular para garantir que o material foi esterilizado de maneira adequada e está pronto para uso (HAMMAD, 2008). Os raios gama de forma direta e/ou indireta reduzem o quantitativo de micro-organismos. Da ação da radiação, o resultado aparece através de danos na estrutura celular, podendo causar efeitos genéticos como quebra do DNA. Os atos indiretos implicam em alterações nas células decorrentes das espécies que são reativas, produzidas nos líquidos celulares, de maneira especial através da radiólise da água (SONNTAG, 1987). A energia radioativa absorvida que é fundamental para inutilizar os microrganismos nos utensílios médicos, obedecerá ao grau de resistência a radiação que esses seres possuem (HAMMAD, 2008).

A designação da dose necessária para esterilização tem como objetivo fixar a dose mínima que é necessária para alcançar a esterilidade ou garantir um nível esperado. Os parâmetros internacionais fazem menção ao nível de segurança esperado na microbiologia, que é provindo matematicamente e tem como definição a probabilidade do micro-organismo está localizado num produto, depois do processo de esterilização (HAMMAD, 2008). O tipo e o quanto está contaminado um produto, possui relação com a origem do material base que o consiste, tal como o processo de fabricação (PORTO, 2013).

A dose de radiação é definida pelo quantitativo de energia absorvida pelo corpo material em função da massa. Dose absorvida é geralmente mensurada através de joules por quilograma, equivalente a Gray (Gy), medida bastante utilizada nos processos de radiação ionizante. A atividade do irradiador define a taxa de dose de radiação no processo ionizante. A taxa corresponde a energia absorvida pelo material, num determinado tempo. A taxa de modo usual é expressa em Grays por hora (MCLAUGHLIN *et al.*, 1989).

Além do uso da radiação ionizante para esterilizar instrumentos médicos feitos de PVC, por exemplo, pode-se aplicar essa técnica para realizar controle biológico em materiais que são designados a processos de regeneração. Pesquisas apontam os efeitos da radiação em materiais como: papeis e celulose microcristalina. Assim como, existem indagações sobre: as telas das obras de arte (RIZZO *et al.*, 2002); objetos feitos com madeira e corpos mumificados que podem ser favorecidos por essa técnica (POINTING *et al.*, 1998); tecidos orgânicos, como

sangue e o seu plasma e pele. Essa técnica tem o objetivo de evitar possíveis rejeições de compostos biológicos e doenças relacionadas ao procedimento médico de transfusão (DZIDZIC-GOCLAWSKA *et al.*, 2008).

Ao final da década de 1960, foram acompanhados experimentos com procedimentos físicos pretendendo pesquisar os efeitos causados pelas radiações que possuíam alta frequência, raios gama e raios ultravioletas em objetos contendo insetos e fungos. A conclusão foi de que a utilização de radiação gama poderia oferecer ótimos resultados, como biocidas, não apresentando contaminantes de ordem radioativa ou química, e exibindo penetração completa nos objetos estudados. Ressaltando ainda que a radiação ionizante não provocou modificações perceptíveis na aparência dos materiais que foram irradiados. Entretanto, se faz muito necessário os estudos voltados à utilização da radiação gama, já que, conforme as doses usadas, os resultados são danos em materiais que possuem em sua formulação a celulose (TOMAZELLO, 1994).

Os estudos dos efeitos da radiação ionizante no papel apontam comprometeram a tenacidade do material (D'ALMEIDA *et al.*, 2009). Um estudo realizado por Gonzales *et al.* (2002) que usou radiação com dose de 14,4 kGy, em inúmeros tipos de papel infectados com fungos e no tipo de papel revista possuiu uma diminuição nas propriedades mecânicas após irradiação. Não foram observadas mudanças de cor e nem na estrutura da fibra do papel. Outros estudiosos mostraram que não existiu ocorrência de nenhum efeito considerado adverso nas características físicas da celulose (FLORES 197-1976).

Quando os polissacarídeos são submetidos à radiação ionizante, passa por um processo de degradação em que uma macromolécula sofre cisão randômica sem ligações cruzadas (ERSHOV, 1998). Vários estudos averiguam o grau de polimerização da celulose depois de serem irradiados e apresentam a diminuição desta medida. Todavia, não apresentam mudanças nas características mecânicas (PHILLIPS E ARTHUR, 1985; STEPANIK *et al.*, 1998, CALVINI e SANTUCCI, 1978-1979).

Segundo Ronsini e colaboradores (2017), a transfusão de sangue é um mecanismo bastante utilizado nos casos em que o paciente apresenta algum tipo de deficiência na produção de componentes vitais ou quando ele apresenta quantitativo elevado de perda de sangue. Entretanto, é uma técnica irreversível e que pode

causar no indivíduo algumas reações adversas ao corpo que são denominadas como reações transfusionais. Com intuito de minimizar essas reações, têm-se utilizado a radiação ionizante na esterilização de bolsas de sangue e seus hemoderivados. Dentre os principais pacientes que são beneficiados pela técnica destacam-se os que sofrem de doença de enxerto contra hospedeiro, pacientes que apresenta, imunodeficiência grave e recém-nascidos prematuros.

## 2.7 ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DE POLÍMEROS

### 2.7.1 Definições

O processo de degradação causa transformações inconvertíveis nas características de um polímero. Podendo ser notado pelo perecimento gradativo das características físicas do material polimérico, e em alguns casos, pela extinção de função do produto proveniente do polímero no qual a definição de degradação envolve implicações químicas (RIBEIRO, 2004). Quando temos polímeros vinílicos como o Poli(cloreto de vinila), esqueletos que apresentam defeitos inclinam-se a provocar instabilidade nos átomos de halogênios (lábeis). O percentual aferido de átomos lábeis de cloro no PVC é menor que 0,5% do total apresentado de átomos de cloro. Contudo, os impactos gerados na estabilidade da cadeia polimérica são significativos. Em contrapartida, a existência de oxigênio no mecanismo de degradação pode ocasionar reação de oxidação formando grupos denominados de carbonilas, carboxilas, hidroperóxidos e peróxidos (TITOW,1984).

Na maioria das vezes, as reações de degradação não são desejáveis, busca-se ótima durabilidade, ou que mostre elevada vida útil pela utilização correta de polímeros, no qual geralmente se insere aditivos estabilizantes na sua composição (KELEN, 1983). A estabilização da cadeia polimérica vem se mostrando ponto de pesquisas, por conta da real carência pelo desenvolvimento de polímeros que possuam propriedades melhoradas e com propósitos que circundem a radiação ionizante (Silva, 2009).

Os aditivos exibem inúmeros meios para a proteção de um polímero. Os captadores de radicais (*radical scavengers*) agem inibindo as reações de cisão ou reticulação na cadeia principal, intervindo na apreensão do radical formado antes

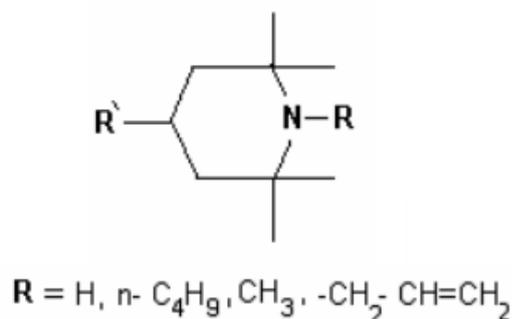
que ele seja capaz de gerar a degradação do polímero. Os aditivos também servem para impossibilitar o rearranjo indesejável entre dois radicais da cadeia polimérica. Nos casos de reticulações indesejáveis, moléculas de captadores podem se readequarem para produzir cadeias laterais com estabilidade ou radicais com menos reatividade. Quando temos cisão indesejável, o aditivo pode juntar os dois radicais provindos da radiólise polimérica, sem a ocorrência significativa de modificação da massa molar média (CHARLESBY, 1960).

Os estabilizantes que atuam na absorção de energia molecular do polímero excitado por meio de transmissão de energia são provenientes dos desativadores de estados excitados. Os desativadores podem dissipar a energia, sem que existam transformações, desta forma, um polímero estável. Na hipótese de transformação, a proteção suspenderá quanto todo quantitativo de moléculas do aditivo for alterado (GÄCHTER; MÜLLER, 1990).

Os aditivos antioxidantes são compostos que diminuem as implicações da oxidação quando presentes em um meio polimérico. Eles são tidos como primários e secundários. De forma cooperativista, agem na captura de radicais peróxidos (primários) e na decomposição dos hidroperóxidos (secundários) (HENNINGER *et al.*, 1984).

As aminas são antioxidantes que possuem impedimento estérico nomeadas HAS. Os HAS propicia uma estabilização foto-oxidativa, e neste caso, observa-se que a estrutura do aditivo é modificada durante a irradiação, produzindo radicais nitroxil, que apreendem radicais alquila originando os éteres. Os éteres interagem com os peróxidos, cessando o mecanismo de degradação e reabilitando os radicais nitroxil. Os HAS podem ser utilizados em concentrações baixas, tendo em vista que possuem grau elevado de eficácia devido regeneração dos radicais nitroxil (DEXTER, 1989). Um dos mecanismos que visam elevar o índice de ataque dos radicais nitroxil é o uso de outro agente sequestrador, que pode resultar na proliferação do radical presente na cadeia de oxidação e com isso formando HAS-hidroxilamina e que age regenerando os radicais nitroxil (AGNELLI, 1988). Na Figura 10, encontra-se a estrutura das HAS.

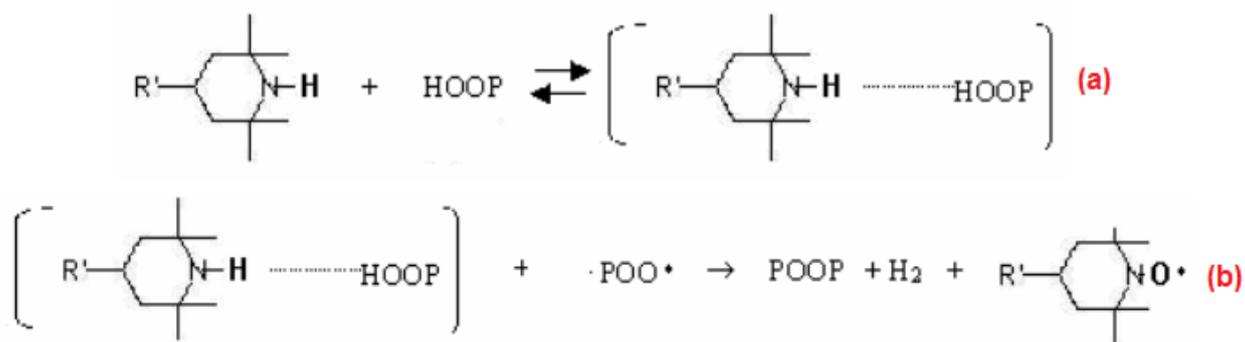
Figura 10. Estrutura das HAS.



Fonte: BREDE (1997).

Encontra-se na Figura 11 a ação da combinação entre os hidroperóxidos e os HAS (a) e a reação de produção dessa combinação com um radical do tipo peroxil (b), isso fornece uma alternativa de retardamento aos efeitos da foto-oxidação dos polímeros, devido a produção do radical nitoxil provindo desta técnica (GÄCHTER; MÜLLER, 1990).

Figura 11. (a) Combinação de hidroperóxidos e HAS e (b) Reação do produto da combinação com o radical peroxil.



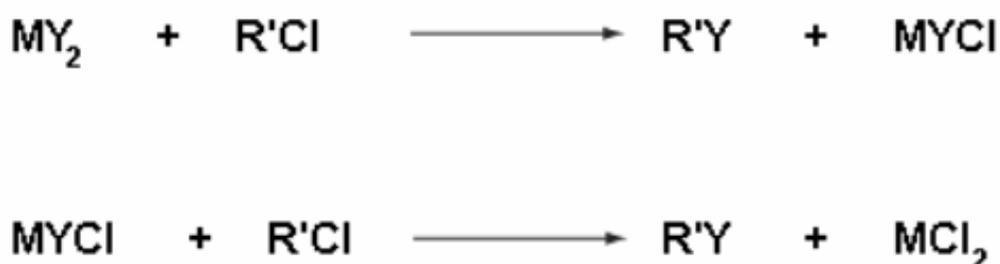
Fonte: GÄCHTER; MÜLLER (1990).

Os sais inorgânicos são aditivos bastante importantes para os polímeros, à ação deles difere das HAS e resultam em produtos com propriedades mecânicas e térmicas potencialmente melhoradas (SANTANA *et al.*, 2004). Os aditivos obtidos de combinações de sais metálicos agem bem em materiais poliméricos através da ação antioxidante. Atualmente, encontra-se uma variedade dessas combinações de sais metálicos, como: bário/cádmio, bário/cádmio/zinco, bário/zinco e cálcio/zinco (RODOLFO; MEI, 2007).

Alguns pesquisadores como o Jansen et al. (1995) se propuseram aos estudos de estabilizantes de sais de cobre perante a degradação termo-oxidativa de poliamidas e o impactos por eles causados pela combinação desses sais com os sais de halogenetos, em especial os sais de bromo e de iodo. O cloreto de cobre (I) não demonstrou função estabilizadora na matriz do polímero, entretanto, não provocou catálise no processo de oxidação das poliolefinas. Os estudos também revelou que o cloreto de cobre (II) promoveu em uma baixa estabilização na ação degradativa por termo-oxidação das poliamidas. Ainda assim, a implicação cooperativa entre o iodeto de potássio e o cloreto de cobre (II), melhorou depois da elevação do tempo em que as poliamidas passaram por oxidação.

Silva e colaboradores (2013) estudaram a ação da mistura entre iodeto de potássio (KI) e o cloreto de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ) na molécula do PVC que foi exposto a radiação ionizante com objetivo de definir se essa mistura propiciava a estabilidade radiolítica no PVC. Os resultados mostraram que as amostras de PVC/mistura de sais e o PVC puro obtiveram valores menores de viscosidade nas amostras expostas a radiação, concluindo que existiu cisão no polímero. As amostras que foram preparadas com 0,5% de misturas dos sais não apresentaram significativa degradação. O índice de degradação (ID) estipulado para o PVC/controle foi de 0,064 e para o PVC/mistura de sais foi de 0,006. Essas informações consistem na redução de 91% nas cisões da cadeia do PVC, isso transmite que os sais adicionados ao polímero apresentaram bom comportamento como estabilizante radiolítico. Na Figura 12 é apresentado o mecanismo simplificado de estabilização do cloro de lábil ( $\text{R}'\text{Cl}$ ) por um sal inorgânico ( $\text{MY}_2$ ) (RODOLFO; MEI, 2007).

Figura 12. Mecanismo de estabilização do  $\text{R}'\text{Cl}$ .



Fonte: JENNINGS; STARNES (2005).

Silva e colaboradores (2008) apuraram sobre a proteção contra a radiação gama em blenda de PVC/PS. A pesquisa exibiu que o PS, na percentagem de 0,5% junto ao PVC, reduziu em 73% o quantitativo de cisões no intervalo de dose de 25-100 kGy.

### 2.7.2 Aditivos alternativos

Atualmente o estudo em torno do uso de aditivos alternativos em Poli(cloreto de vinila) tem ganho grande destaque na academia devido aos bons resultados apresentados. Também existe o fato de que geralmente esses aditivos são oriundos de descartes que aparentemente estavam sem uso. Em sua maioria, os estabilizantes alternativos podem ser de origem vegetal e adicionados ao PVC na forma de óleos ou gorduras.

Silva e colaboradores (2015) realizou a pesquisa sobre as aplicações do óleo extraído da borra do café (OBC). O teor do OBC produzido da borra de café (*Coffea arabica L*) foi de 10% e está compatível com a quantidade vista em óleos vegetais como o óleo de soja que varia de 11 a 25% (VINHAS *et al.*, 2004). A análise primária mostrou que o PVC em forma de filme com adição de 0,5 w/w% de OBC atuou como estabilizante perante o mecanismo de degradação radiolítica. Em seguida a autora partiu para proporção industrial e foram produzidos corpos de prova de PVC aditivado com a OBC, além dos aditivos de processamento. Os corpos de prova foram irradiados, para fins de análise das implicações causadas pela radiação ionizante sobre o parâmetro de massa molar viscosimétrica e as características mecânicas do material analisado.

Os resultados viscosimétricos apontaram que o PVC sem o aditivo OBC obteve uma elevação de 4% da massa molar viscosimétrica em relação ao mesmo material irradiado. Isso expressa que a radiação causa reticulação na matriz, provavelmente pela formação de redes tridimensionais. Entre os corpos de provas irradiados e não irradiados, não foram verificadas variações significativas em relação as massas dos sistemas. Foi discutido que os aditivos de processamento podem ter contribuído diretamente nos resultados, principalmente porque o plastificante (DOP-ftalato de dioctila) é um composto baseado em anéis aromáticos, isto é, parece ter natureza estabilizante contra a radiação gama também (SILVA *et al.*, 2015).

As análises das características mecânicas apresentaram dados equivalentes para o módulo de elasticidade ( $E$ ) entre as amostras irradiadas e não irradiadas. Esse resultado diz que o OBC não atuou na rigidez do PVC. Todavia, foi notado que o alongamento de ruptura ( $\epsilon$ ) aumentou 12% nas amostras que continham adição de OBC. Com isso é provável que na estrutura polimérica haja uma atração elevada do tipo dipolo-dipolo, devido às eletrostáticas interações presente entre o átomo de cloro de uma determinada cadeia (negativo) e o átomo de hidrogênio presente em outra molécula do mesmo polímero (positivo). Um dado importante é que esse tipo de interação pode diminuir por conta da relação entre o OBC e o PVC que favorecem a diminuição da densidade em locais de entrelaçamentos das moléculas poliméricas. O crescente no valor de AR propicia em implicações nas propriedades do polímero (SILVA, 2015).

Os tipos de plastificantes provenientes de matéria vegetal, destinados para o PVC são gerados no processo de epoxidação de ésteres insaturados ou de óleos vegetais, uma vez que esse mecanismo de reação utiliza de perácidos orgânicos. Um exemplo importante é o óleo epoxidado de soja, que possui viscosidade de 500 mPa.s em 20 °C e massa molar de 1000 g.mol<sup>-1</sup>, ele é bastante utilizado pela indústria do PVC, devido as suas propriedades de sinergia perante os termos aditivos, que é compatível com a resina do PVC e apresenta menor miscibilidade, tendo potencial para passar por exsudação ou migração (RODOLFO *et al*, 2006; WILSON, 1995).

Assim como no óleo de soja, a epoxidação pode ser empregada nos demais óleos vegetais e até mesmo em gorduras animais. Pedrozo e colaboradores (2007) elaborou uma técnica de epoxidação para o éster do óleo de milho e concebeu um aditivo plastificante que despertará possível interesse nas indústrias do PVC. Para execução da pesquisa o autor fez uso do óleo extraído do germe do milho industrialmente refinado.

Madaleno (2009) apresentou um comparativo entre formulações flexíveis de PVC, baseando-se em dois plastificantes de origem renovável (óleo vegetal modificado e epoxidado – OVME e óleo vegetal modificado – OVM), e dois plastificantes comerciais (di(2-etilhexil) adipato - DEHA e di(2-etilhexil) ftalato – DEHP). Entre as características mecânicas das formulações não foram constatadas diferenças significativas. A adição dos plastificantes influenciou na resistência

química e dureza das formulações, porém, o grupo epóxi é o maior quantitativo de massa molar no plastificante de origem vegetal, apontam maior grau de compatibilidade com o PVC.

## 2.8 CARACTERÍSTICAS DA MANGA

### 2.8.1 Manga (*Mangífera índica L.*)

Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor da fruta no mundo e o destaque fica para a região nordeste, possuindo uma gama diversa de tipos de manga versus a precarização do comércio dessa fruta, baseando-se na oferta em feiras livres (YANRU *et al.*, 1995).

Inúmeras variedades provindas da Índia passaram por melhoramento genético e foram distribuídas em diversos países e algumas são classificadas pelo nome de origem, como: Alphonse, Mulgoba, Pairi e Sandrsha. A partir dessas mangas, foram concebidas diversas novas variedades, principalmente na Flórida, local em que foram introduzidas as variedades indianas por volta do início do século XX (BLEINROTH, 1976).

A manga Mulgoba é original da Índia, e por meio do cruzamento com uma espécie nativa da Flórida, deram origem à variedade Haden no Brasil. Os valores relacionados aos percentuais de vitamina são aplicados, principalmente às vitaminas A (carotenóide), C (ácido ascórbico) e quantitativo pequeno de vitaminas do complexo B (BLEINROTH, 1976). Em virtude de a manga ser farta em diversos países, ela agrega, tanto em fatores econômicos, quanto em nutricionais. Os valores dos nutrientes químicos da manga são apresentados na Tabela 7 e diferenciam-se de acordo com as formas de cultura, tipo, nível de maturidade, dentre outras condições, sendo basicamente formada por ácidos orgânicos, água, carboidratos, proteínas, minerais e vitaminas (CARDELLO, 1998).

Tabela 7 – Nutrientes químicos da Manga.

<b>Componentes</b>	<b>Unidade</b>	<b>Porção (100g)</b>
Água	g	83,46
Proteína	g	0,82
Gorduras Totais	g	0,38
Carboidratos	g	14,98
Fibra alimentar	g	1,6
Monossacarídeos	g	13,66
Valor Energético	kcal	60

Fonte: ESCOLA PAULISTA DE MEDICINA (2017) (Adaptado).

A manga é classificada como climatérica e pode desenvolver seu amadurecimento mesmo após ter sido colhido, utilizando uma técnica que pode levar de três a oito dias. Entretanto, se o fruto for colhido em fase muito precoce, ele amadurece de forma inadequada. A faixa de temperatura que estimula a maturação encontra-se entre 21 e 24°C (CUNHA, 1994). A classificação climatérica indica aumento acelerado da respiração do fruto durante o amadurecimento, aumento que propicia a produção de etileno, logo, um processo que demanda pouco tempo (AWAD, 1993).

A variedade Palmer possui tamanho mediano e cresce de forma aberta, sendo monoembriônica, bastante produtiva, sendo vulnerável à antracnose. A variedade Palmer é bem aceita pelo mercado interno brasileiro, estando nas casas das pessoas ou sendo utilizada pelas indústrias, implicando num aumento forte na área de cultivo. A manga Palmer pode apresentar pesos de até 900 gramas, sabor aromático, furtos longos, resistente e quase que em sua totalidade sem fibras, de cascas roxeadas ou esverdeadas no período de imaturação, na maturação ficam bem avermelhadas. A polpa é bastante amarela e tem 19 de °Brix (Percentual em massa de sólidos presentes em uma solução de sacarose quimicamente pura). A Figura 13 apresenta a fotografia da manga da variedade Palmer (EMBRAPA, 2010):

Figura 13. Fotografia da manga Palmer.



Fonte: TRINDADE (2007).

A manga Espada é bastante conhecida na região Nordeste, ela é poliembriônica, classificada pela literatura como uma variedade nacional, possui porte e vigor elevado e grande produtividade. Habitualmente a manga da variedade espada é usufruída como porta-enxerto em diferentes regiões do país, devido a reconhecida rusticidade. A variedade Espada é resistente à antracnose e ao colapso interno. Os frutos possuem cor esverdeada em contrastes amarelados, casca densa e lisa, polpa amarela, tamanho mediano e apresentando peso de até 300 gramas, com percentual significativo de fibras. Apresenta-se na Figura 14 a manga Espada (EMBRAPA, 2010):

Figura 14. Fotografia da manga Espada.



Fonte: TRINDADE (2007).

### 2.8.2 Lipídeos extraídos do endocarpo da manga (LEEM)

De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2015), o Brasil obteve cerca de 976 mil toneladas de manga no ano 2015, dos quais 239 toneladas foram em Pernambuco. O processo de beneficiamento da manga gera resíduos provindos do caroço e das cascas do fruto e o percentual de rejeito apresentado por apenas uma manga fica entre 28 a 43% do seu peso total. Na indústria de alimentos, o maior uso da manga é realizado pelo consumo da polpa, que consiste em material base para fabricação de outros produtos. Como visto grande parte da massa de uma manga torna-se resíduo, atualmente esse material é queimado ou descartado, apresentando quase nenhum destaque para o seu reaproveitamento na indústria (AZEVEDO *et al.*, 2008).

De acordo com a base da legislação ambiental brasileira, que rege o descarte de resíduos, ressalta que esse material deve passar por um procedimento indicado para não resultar em poluição nos locais onde são descartados, concebendo um custo adicional para a indústria de beneficiamento alimentar (RIBEIRO, 2006; LOUSADA JUNIOR, 2006). Observa-se na Figura 15 o descarte oriundo do processamento da manga de indústria localizada na cidade de Araguari – MG.

Figura 15. Rejeitos provenientes do processamento de manga em indústria de Araguari-MG.



Fonte: CRUZ (2011).

Nesse caso, os rejeitos da agroindústria formam fontes renováveis naturais, acessível em quantidades elevadas e constituem uma parcela importante de matéria-prima que podem ser destinados em diferentes processos da indústria

química. Logo, as pesquisas voltadas para o reuso desses rejeitos da agroindústria de beneficiamento de manga possui uma súplica ambiental, em que deve ser estudado com o intuito de reduzir os impactos causados na natureza (RIBEIRO, 2006; LAUFENBERG, 2003).

Gonzáles e Montoya (2007) pesquisaram sobre a reutilização do endocarpo (caroço) da Manga, na fabricação de carvão ativo para filtros de tratamento da água. Eles fabricaram o carvão com o endocarpo da manga e através de técnicas de medidas de adsorção de nitrogênio e de azul de metileno, obtiveram resultados expressivos no tratamento de água (VIEIRA, 2007).

Ainda sobre o endocarpo da manga, ele possui estimável quantidade de compostos fenólicos que detêm atividades antioxidantes e compostos com ação antimicrobiana (KABUKI *et al.*, 2000). Os aditivos poliméricos que promovem ação antioxidante apresentam quantidade significativa de compostos aromáticos na molécula (SKIENS, 1980) o que chama a atenção para o endocarpo da manga em uma possível aplicação como aditivo de proteção na degradação radiolítica de polímeros. Tendo em vista que a energia de excitação colocada no interior de um determinado polímero por meio da absorção de radiação ionizante pode ser transferida, por tanto, os compostos aromáticos atuam como armadilhas (FILHO, 1995).

Este trabalho apresenta ganhos na propriedades físico-químicas do PVC aditivado com os LEEM. O caráter inovador e ambiental proposto por este trabalho contribui em destinar os resíduos do caroço da manga para a indústria polimérica e com isso minimizar os impactos causados a natureza por esse tipo de descarte.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 COLETA EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS LEEM**

##### **3.1.1 Coleta das mangas**

As mangas das variedades Palmer e Espada foram obtidas na unidade Semiárido da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) em estágio avançado de maturação. Foram recolhidas as mangas das árvores.

##### **3.1.2 Extração dos lipídeos do endocarpo da manga**

Inicialmente os frutos foram pesados para o registro do peso da fruta “in natura”, da semente sem a polpa e da amêndoa seca. Essas amêndoas ficaram em uma estufa á 100°C no intervalo de 24 horas para que perdessem toda a sua umidade. Em seguida passaram pela fase de tritura com uso de moinho de faca que possui malha de 3mm. A extração dos lipídeos dos endocarpos das mangas foi realizada com o uso do hexano P.A. em um extrator de Soxhlet. A mistura de hexano e lipídeos foi separada na temperatura de 50°C em rotaevaporador de marca Fisatom 713, ambos os equipamentos disponíveis no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN) do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFPE).

##### **3.1.3 Caracterização dos lipídeos extraídos do endocarpo da manga (LEEM)**

###### **3.1.3.1 Espectro Integrado de Ressonância Nuclear de Prótons (RMN-H<sup>1</sup>)**

Uma das etapas utilizadas na caracterização das amostras de Gordura Extraída do Endocarpo da Manga Espada (GEEM-E) e do óleo extraído do endocarpo da Manga Palmer (OEEM-P) foi a técnica do espectro integrado da ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN-H<sup>1</sup>). O equipamento usado foi da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental, fazendo uso da metodologia proposta por Carneiro *et al*, (2005), em que foram utilizados os valores das áreas dos deslocamentos característicos no espectro de RMN-H<sup>1</sup>. Encontram-se

na Tabela 8 as equações para calcular os índices de saponificação (IS), de iodo (II), acidez (IA), estado de Oxidação ( $R_{oa}$ ) e Massa molar das amostras:

Tabela 8 – Equações usadas na análise físico-química dos LEEM a partir do espectro integrado de RMN- $H^1$ .

Propriedades	Equações	Grandezas
Massa molar*	$M_w = 119,70 + 7,036T + 5.983V$	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )
Índice de iodo	$II = \frac{[126,91 \times 100V]}{M_w}$	II (mg I <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> )
Índice de Saponificação	$IS = -0,2358M_w + 398,42$	IS (mg KOH g <sup>-1</sup> )
Índice de acidez	$IA = 3.0597 \times (R_{oa})^2 - 6.3181 \times R_{oa} + 3.3381$	IA (mg KOH g <sup>-1</sup> )
Razão entre prótons oleofínicos e alifáticos**	$R_{oa} = \frac{V}{(A + \ln_{metila})}$	$R_{oa}$
Ácido linoleico	$L = \frac{F}{6} - 2\ln$	L(%)***
Ácido linolênico	$\ln = \frac{\ln_{metila}}{\ln_{metila} + A}$	Ln(%)***
Ácido oleico	$O = \frac{D}{12} - \frac{F}{6} + L$	O(%)***

Fonte: Carneiro et al, (2005) e (2006).

\* O "T" [ $T = (A+B+C+D+E+F+G+H+I)/PA$ ]\*\*\*\* apresenta o número de total de hidrogênio e o "V" representa os picos do espectro de RMN- $H^1$  que são atribuídos aos ácidos insaturados. As áreas dos picos  $\delta$  5,4 ppm (I) e  $\delta$  5,3 ppm (H) das olefinas foram utilizados para obter "V" através da equação:  $V = [(H+I) - PA]/PA$ .

\*\*Pico que faz referência ao grupo metila que faz ligação com ácido linolênico (C18:3) que se encontra entre  $\delta$  0,98-1,0ppm.

\*\*\*Multiplica-se por 100 o valor gerado na equação para estabelecer o valor em porcentagem.

\*\*\*\* Os correspondentes dos picos (A,B,C,D,E,F,G,H e I) encontram-se na Tabela 10;  $PA = G/4$ , onde "G" corresponde ao somatório de dois picos de hidrogênios ligados ao carbono do metileno glicerol ( $\delta$  4,3 e  $\delta$  4,1 ppm).

### 3.1.3.2 Ensaios termogravimétricos

Os ensaios termogravimétricos para os lipídeos e para os sistemas poliméricos aditivados, foram realizados utilizando o equipamento do LPN, TGA/DSC 2 (Mettler Toletto) optando como gás de reação o nitrogênio (N<sub>2</sub>), com

fluxo de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min em uma faixa de temperatura de 25 a 700°C.

### 3.1.3.3 Estudos por espectroscopia de Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram adquiridos no espectrômetro por transformada de Fourier JASCO 4600, presente nas dependências do LPN. Para os estudos da Gordura Extraída do Endocarpo da Manga Espada (GEEM-E), do Óleo Extraído do Endocarpo da Manga Palmer (OEEM-P) e para os filmes de PVC com e sem aditivação foi utilizado Refletância Total atenuada (ATR) e 4cm<sup>-1</sup> de resolução, 32 scans. Com os picos dos espectros dos sistemas poliméricos foram realizados estudos de repetições de quimiometria por meio da Análise de Componente Principal (PCA – *Principal Component Analysis*).

## 3.2 PREPARO E IRRADIAÇÃO DE FILMES DE PVC E PVC/LEEM

O material polimérico estudado foi o PVC comercial cedido pela empresa BRASKEM-Brasil. PVC e PVC/LEEM foram preparados por meio do método “casting” utilizando o Metil-Etil-Cetona por evaporação lenta no ar à temperatura ambiente (≈27°C). As concentrações de LEEM utilizadas nesta pesquisa foram 0,1;0,3;0,5, 0,7 e 1,0% em peso. Os filmes PVC e PVC/LEEM foram irradiados com radiação gama de uma fonte de <sup>60</sup>Co, na dose de 25, 50 e 100 kGy e taxa de 2,205 kGy/h, que é o valor utilizado em processos de esterilização, em condições ambiente no Laboratório Gamalab do DEN na UFPE.

## 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO PVC/GEEM-E E PVC/OEEM-P

### 3.3.1 Estudo dos efeitos radiolíticos na estrutura molecular de PVC/OEEM-P e PVC/GEEM-E por técnicas viscosimétricas

A viscosidade cinemática das soluções PVC e PVC/LEEM em THF foi realizada utilizando um viscosímetro Stabinger Anton Paar SVM 3000 / G2. Os

resultados dos ensaios viscosimétricos foram obtidos por meio das Equações exibidas na Tabela 9.

Tabela 9 – Equações usadas para medições de viscosidade.

Medição de Viscosidade	Equações	Descrição
Viscosidade Relativa ( $\eta_{rel}$ )	$\eta_{rel} \approx v/v_0$	v e $v_0$ são as viscosidades cinemáticas do polímero em solução e o solvente, respectivamente.
Viscosidade específica ( $\eta_{sp}$ )	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	--
Viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ )	$\eta_{red} = \eta_{sp}/C$	C é concentração da solução
Viscosidade intrínseca [ $\eta$ ] Solom-Ciuta	$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}$	$K_H < 0.5$
Viscosidade intrínseca [ $\eta$ ] Qian-Du	$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{C \sqrt{\eta_{red}}}$	$K_H > 0.5$
Índice de degradação ( $\alpha$ )	$\alpha = (M_{v0}/M_v)$	$M_{v0}$ e $M_v$ são, respectivamente, a massa molar viscosimétrica média do Polímero antes e depois da irradiação.

Fonte: Ciuta (1962); Du et al, (1988) e Rosen (1993).

Huggins propôs uma relação entre a concentração (C) e a viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ ) (Equação 11) para soluções poliméricas diluídas ou soluções com densidades próximas da densidade do solvente (DU et al., 1988). Essas condições são possíveis em  $1 < \eta_{rel} < 2$ .

$$\eta_{red} = [\eta] + K_H[\eta]^2 C \quad (11)$$

Onde,  $K_H$  é constante de proporcionalidade de Huggins obtida no sistema polímero-solvente.

O  $K_H$  foi obtido através da inclinação da reta a partir de um gráfico de viscosidade relativa versus a concentração (em 0,2; 0,4 e 0,6 g/dL). Os valores da viscosidade intrínseca foram calculados de acordo pelo proposto por Solom-Ciuta (1962) e Qian-Du e colaboradores (1988). A massa molar ( $M_v$ ) é calculada pela relação de Mark-Houwink (Equação 12):

$$[\eta] = KM_v^a \quad (12)$$

Onde, “K” e “a” são  $1,5 \times 10^{-4}$  dL/g e 0,766, respectivamente, para o sistema THF-PVC em 25°C (BRANDRUP, 1989).

Para as análises otimizadas em D que estão diretamente ligadas às concentrações utilizadas para a constante de Huggins, o quantitativo de níveis devem ser iguais ao número de parâmetros do modelo escolhido. Nos casos dos modelos lineares, onde são definidos por dois parâmetros, o valor mínimo  $(X'X)^{-1}$  é alcançado quando os níveis de concentração correspondem aos dois níveis extremos de calibração. A otimização em D vem para reparar as situações em que não se conhece previamente, se a relação funcional entre “x” e “y” é realmente linear dentro da faixa de interesse (DRAPER, 1981).

O valor G (número de eventos da cadeia principal por 100 eV absorvido de energia) a partir dos dados dos ensaios de viscosidade. A Equação 13 apresentou a relação entre  $M_v$ , G e dose de radiação, D (em kGy), quando o peso molecular mostrou a distribuição de Flory (Araújo, 1998).

$$10^6/M_v = 10^6/M_{v_0} \pm 0.104G D / [\Gamma (a+2)]^{1/a} \quad (13)$$

Onde  $M_{v_0}$  e  $M_v$  são o peso molecular médio de viscosidade antes e depois da radiação,  $\Gamma$  é a função gama e a é a constante usada na equação de Mark-Houwink (Equação 13). A relação entre  $M_v$  e D é linear e fornece o valor G de a inclinação da linha reta. O efeito de cisão predominante presente na cadeia principal do polímero resulta na inclinação positiva da linha reta, nos casos em que a inclinação for negativa, isto é relacionado aos casos de reticulação no sistema polimérico. Desta forma, a Equação 14 torna-se a Equação 14 para sistemas PVC-THF com  $a = 0,77$ .

$$10^6/M_v = 10^6/M_{v0} \pm 0.055 GD \quad (14)$$

O valor G é calculado a partir da inclinação da curva  $10^6/M_v \times D$  (kGy), num intervalo linear de  $10^6/M_v$  em relação à dose. Este parâmetro representa o intervalo de dose onde ocorre o evento de maneira aleatória na cadeia principal. A radioestabilização dos LEEM na matriz do PVC pode ser avaliada pela comparação do parâmetro do índice de degradação (ID),  $DI=(M_{v0}/M_v)-1$ , para uma dose de radiação determinada. O ID é obtido através da análise de viscosidade e reflete o número de quebras de cadeia principal por molécula original após irradiação.

### 3.3.2 Análise dos lipídeos do caroço da manga como capturadores de radicais livres

Para a análise dos LEEM como agente capturador de radicais livres foram preparada três soluções de radical 2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil)-hidrazil (DPPH) em concentração de 240mg/L no etanol adicionando-se 0,0126g da OEEM-P, representando 0,7% na massa do filme polimérico e 0,0054g da GEEM-E (0,3%). Após 40 minutos de reação, foi realizada a análise de absorvância no comprimento de onda de 515nm no espectrômetro V-vis Spectro 22, 108-D e 60 Hz. Foi utilizado o etanol puro como branco, e também foram preparadas três soluções etanólica de radical DPPH sem a adição da LEEM e também em triplicata soluções do radical di-terc-butil metil fenol (BHT) com 0,0126 e 0,0054g. O potencial capturador de radical DPPH (%CR) foi calculado pela diferença na absorvância com e sem LEEM, como apresentado na Equação 15:

$$CR = \left( \frac{A_s - A_{sn}}{A_s} \right) \times 100 \quad (15)$$

Onde:

$A_{sn}$ = Absorvância da solução DPPH com o LEEM;

$A_s$ = Absorvância da solução de DPPH.

### 3.3.3 Colorimetria

A obtenção dos dados ópticos das amostras fez-se uso da técnica de colorimetria de triestímulos no sistema CIELAB, através do colorímetro Minolta CR 400 (Konica Minolta Sensing Inc.) utilizando o modo de reflectância com iluminação difusa, iluminante C (tipo de fonte de luz que representa a média da luz de dia, com temperatura de cor 6740K) e os Ângulos de 0° e de 2°, referentes aos ângulos de detecção e do observador, respectivamente. Os resultados foram obtidos uma vez por semana, chegando ao número de quatro semanas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Físico-química do Departamento de Economia Doméstica da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

O Índice de escurecimento (IE) foi estimado segundo a Equação 16 proposta por Palou e colaboradores (1999):

$$IE = [100 (X - 0,31)]/0,172 \quad (16)$$

Onde:  $X = (a^* + 1,45L^*) / (5,645L^* + a^* - 3,02b^*)$ .

O amarelecimento do material foi calculado pela Equação 17. O índice que mede o amarelecimento do sistema é bastante utilizado para quantificar os efeitos degradativos em termos de coloração (RHIM et al., 1999):

$$IY = \frac{142.86b^*}{L^*} \quad (17)$$

Onde: IY = Índice de amarelecimento.

Quanto a diferença total de cores ( $\Delta E$ ), pode ser calculada em função dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  (Equação 18) (ASTM D2244, 2018):

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \quad (18)$$

### 3.3.4 Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D-882 e as propriedades mecânicas que serão investigadas são:

alongamento na ruptura, módulo de elasticidade e resistência a tração. A máquina universal EMIC, linha DL, com força máxima de 500N e velocidade de 180mm/min será utilizada. As dimensões dos filmes serão iguais a 2,5 x 7,5 cm e 0,13mm de espessura. O local escolhido para os ensaios é o Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPE. No tratamento dos dados também foi realizado o teste T estatístico, a fim de apresentar maior confiabilidade nos resultados.

### 3.3.5 Análise do comportamento térmico dos filmes

A energia de ativação provinda da degradação térmica do PVC foi obtida por meio do método utilizado por Johnson e colaboradores (1972). Esse método é uma integral de várias ordens de reação e faz o comparativo com linearidade de cada caso, para que assim seja selecionada a ordem correta. No caso do PVC foi assumida a primeira ordem, conforme a Equação 19:

$$\log \left[ \frac{-\log(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \frac{AR}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2.303 RT} \quad \text{for } n = 1 \quad (19)$$

Onde T é a temperatura (K),  $\beta$  é a taxa de aquecimento ( $K \text{ min}^{-1}$ ), A é o fator pré-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ), R é a constante de gás ( $8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e  $\alpha$  é a fração reagida obtido pela Equação 20:

$$\alpha = \frac{(W_0 - W_t)}{W_0 - W_f} \quad (20)$$

Onde  $W_0$  é a massa inicial da amostra,  $W_t$  é a massa da amostra à temperatura t, e  $W_f$  é a massa final a uma temperatura no qual a perda de massa é aproximadamente inalterada. Ao traçar os valores apropriados do  $\log [-\log(1-\alpha)/T^2]$  versus  $1/T$ , a inclinação é igual  $EA/2.303R$  que foi encontrada, onde EA é a energia de ativação.

### 3.3.6. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada utilizando o equipamento JEOL JSM- 5900. Para esse tipo de ensaio foi necessário que as amostras fossem metalizadas com ouro em um equipamento de Íon Sputer, modelo

JFC 1100. Aplicando essa técnica nos sistema de PVC, PVC/GEEM-E e PVC-OEEM-P.

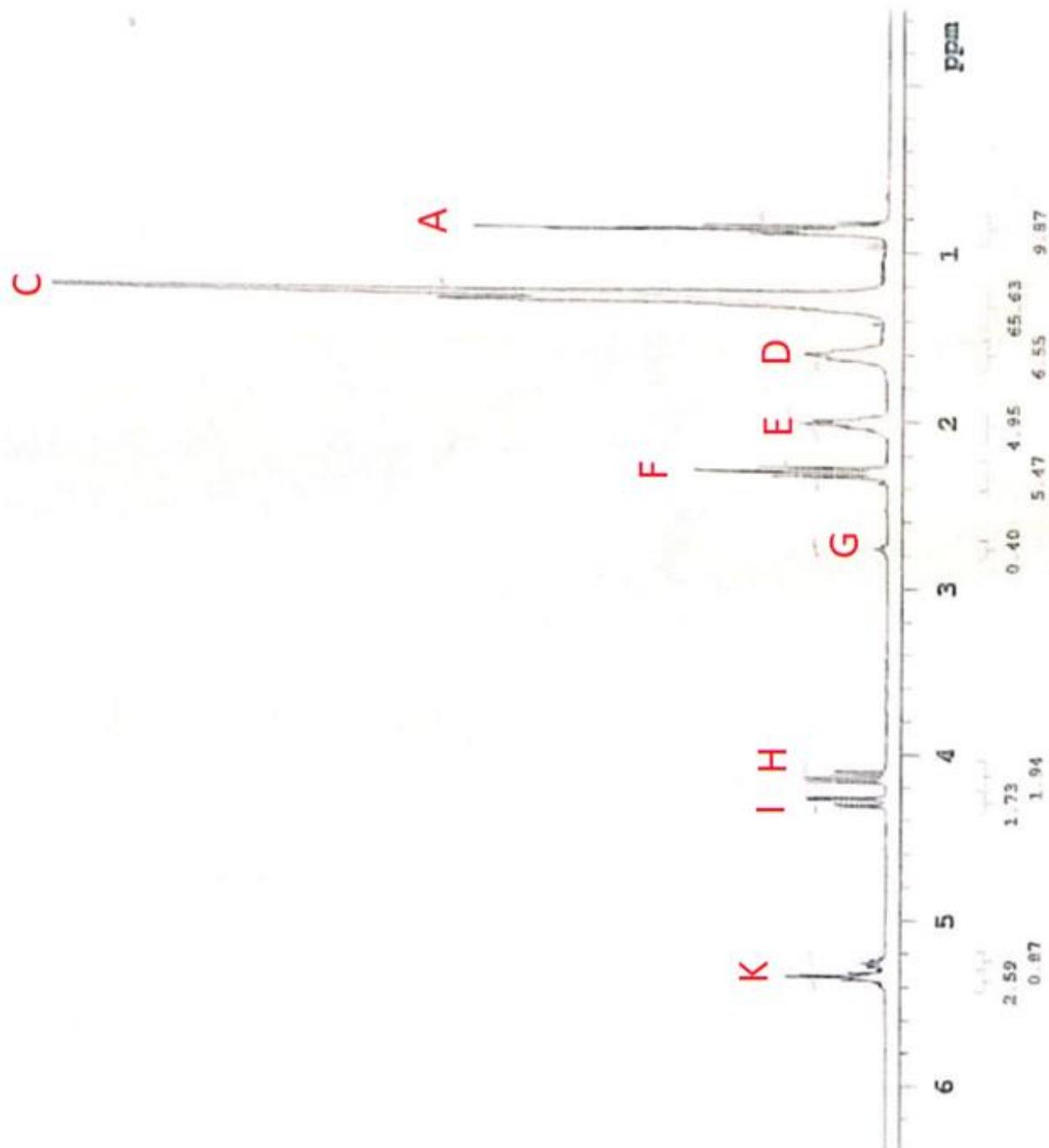
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIPÍDEOS EXTRAÍDOS DO ENDOCARPO DA MANGA (LEEM)

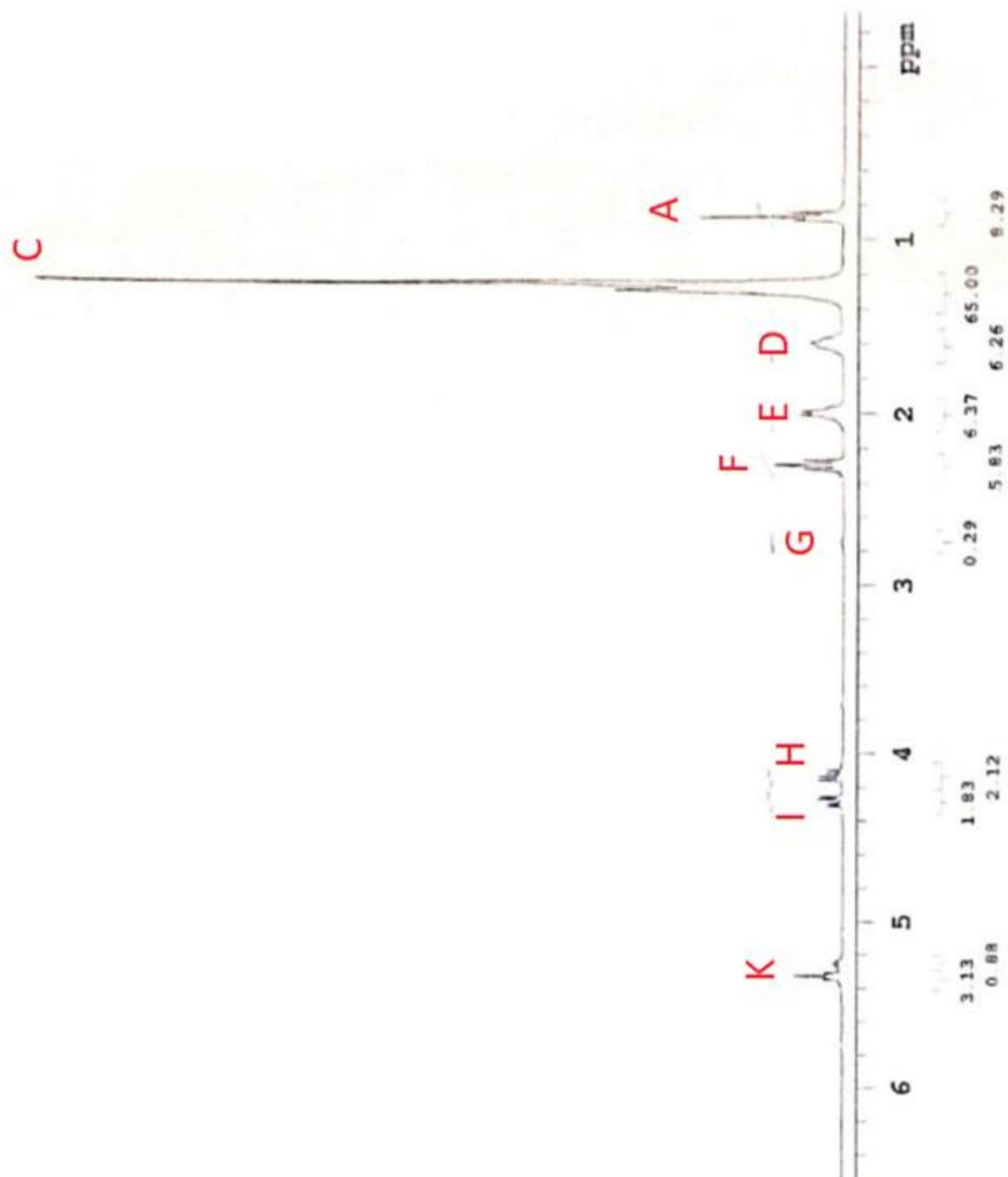
Os rendimentos médios da GEEM-E e do OEEM-P foram calculados em 12,7% e 15,3%, respectivamente. Esses resultados estão compatíveis com outras fontes de lipídios comerciais, como a soja (11-25%). Com isso, percebe-se que a gordura extraída do endocarpo da manga, provinda de resíduos industriais é uma ótima fonte lipídica.

Aquino (2016) realizou um estudo de caracterização físico-química da gordura extraída do endocarpo da manga Thommy. A autora validou o método de espectros de  $^1\text{H}$ -RMN, comparando-o com a técnica de análise de bancada. Ela obteve resultados bem semelhantes usando os dois meios, confirmando que as técnicas são bastantes confiáveis.

Os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN para as gorduras extraídas das variedades Espada e Palmer foram obtidos em triplicada. São apresentados nas Figuras 16 e 17 espectros da GEEM-E e OEEM-P, respectivamente, e na Tabela 10 apresenta o correspondente a cada pico exibido nos espectros.

Figura 16. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN GEEM-E.

Fonte: Autor:

Figura 17. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN OEEM-P.

Fonte: Autor:

Tabela 10 – Correspondência dos picos encontrados no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para os LEEM.

Pico	$\delta$ (ppm)	Proton	Grupo	Integral dos Picos (ppm)
A	0.90	$-\text{CH}_3$	Prótons metil terminal ligado a carbono saturado	A 9,87 e 9,29 B
C	1.2	$-(\text{CH}_2)_n-$	Prótons metilenos	65,63 e 65,00
D	1.6	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOR}$	Prótons metilenos de posição $\beta$ ao grupo éster	6,55 e 6,26
E	2.0	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	Prtons alílicos (ácidos graxos insaturados)	4,95 e 6,37
F	2.2	$-\text{CH}_2-\text{COOR}$	Prótons metilenos de posição $\alpha$ ao grupo éster	5,47 e 5,86
G	2.8	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	Bis-alílicos protons (ácidos graxos insaturados)	0,40 e 0,29
H	4.10-4.40	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COR}$	Glicerol (posição- $\alpha$ )	1,94 e 2,12
I	5.20	$-\text{CH}-\text{O}-\text{COR}$	Glicerol (posição $\beta$ )	1,73 e 1,83
K	5.30	$-\text{CH}=\text{CH}-$	Prótons vinílicos	3,46 e 4,01

Fonte: Adaptado de Carneiro et al, (2005).

Os espectros apresentados para as amostras, Espada e Palmer, mostram resultados próximos para as duas variedades de manga. Porém, fazendo uma análise mais minuciosa das áreas de determinados picos e aplicando as Equações de Carneiro et al., (2005), nota-se diferenças entre os valores das propriedades físico-químicas das LEEM, como mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados da Análise do  $^1\text{H}$ -RMN da GEEM-E e OEEM-P.

Grandezas	GEEM-E	OEEM-P
$M_w$ (g mol $^{-1}$ )	841,28 $\pm$ 0,75	844,67 $\pm$ 0,67
IS (mg KOHg $^{-1}$ )	200,04 $\pm$ 0,17	199,24 $\pm$ 0,16
$R_{oa}$	0,35 $\pm$ 0,05	0,44 $\pm$ 0,02
IA (mg KOHg $^{-1}$ )	2,15 $\pm$ 0,29	1,64 $\pm$ 0,12
II (mg I $_2$ g $^{-1}$ )	45,40 $\pm$ 1,95	53,56 $\pm$ 1,66
L (%)	6,83 $\pm$ 0,70	5,67 $\pm$ 0,70
O (%)	35,89 $\pm$ 1,20	47,80 $\pm$ 1,40
Ácidos graxos insaturados	42,72 $\pm$ 1,95	53,47 $\pm$ 2,11
(%)	57,27 $\pm$ 1,19	46,52 $\pm$ 1,40
Ácidos graxos saturados		
(%)		

Fonte: Autor

Observa-se a partir dos dados que os valores da massa molar ponderal média ( $M_w$ ) dos LEEM para as duas variedades estudadas, estão um pouco abaixo do apresentado no estudo de Aquino (2016) que obteve os valores de 873.76 g/mol e 876,65 g/mol para as mangas Espada e Tommy, respectivamente. A referida diferença pode estar ligada ao cultivo e manejo das frutas em épocas diferentes. Os valores para os índices de saponificação (IS) das amostras apontam que as

gorduras podem ser utilizadas em produtos formados saponificáveis, e que estão dentro da média esperada para gorduras providas de mangas. Valores bem próximos de IS foram encontrados por Dutra e colaboradores (2017) em que a gordura provida de um misto de variedades de manga, apresentou IS de 204 mg KOH<sup>-1</sup>.

Os índices de acidez (IA) da GEEM-E e do OEEM-P apresentaram valores superiores a 0,5 que indica uma pequena perda em termos de qualidade dos lipídeos. Bellaver (2009) indica que gorduras com IA superiores do 0,5 não apresentam boa qualidade. Óleos e gorduras que apresentam elevado IA apontam que o material está passando por um processo de quebra em suas cadeias, tendo seus ácidos graxos liberados.

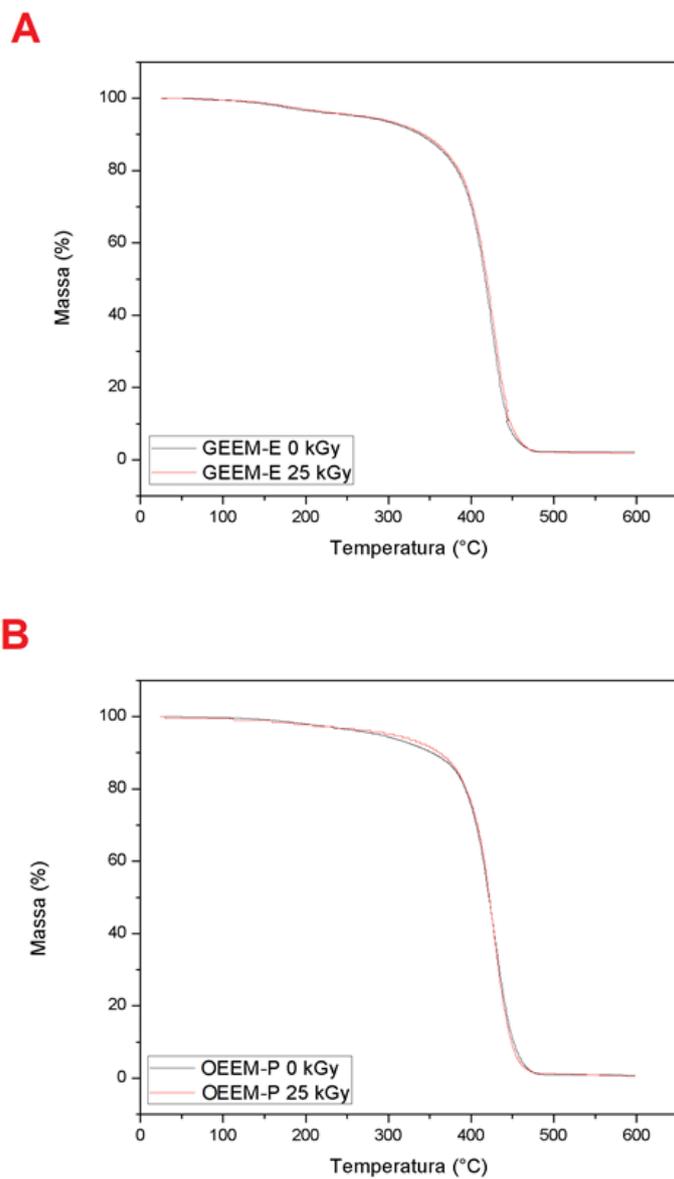
Os índices de iodo (II) das amostras estão em conformidade com o estudo de Aquino (2016). Por outro lado, os resultados de Silva e colaboradores (2015), para o óleo da borra do café, apresentam o II de 101,87 II mg I<sub>2</sub>g<sup>-1</sup>, valor 50% maior do que os GEEM-E. O II é um parâmetro importante para classificar um material como óleo ou gordura, tendo em vista que o II expressa a quantidade de insaturações presente no material, isto é, o valor de II de óleos (mais insaturações) são maiores do que os valores de II de gorduras (menos insaturações). O II corrobora com os percentuais de insaturações que foram apresentados, tendo em vista que mesmo fora da refrigeração a GEEM-E apresentou consistência sólida. Diferentemente, o OEEM-P que ao passar pouco tempo na temperatura ambiente vai tornando-se líquida, e isso é facilmente verificado pelo fato de que o lipídeo apresentou maior percentual de ácidos graxos insaturados que a GEEM-E.

A razão entre os prótons oleofinicos e alifáticos ( $R_{oa}$ ) é utilizada para indicar o estado de oxidação das amostras. Segundo Carneiro e colaboradores (2005) valores de  $R_{oa} \geq 0,66$  apontam que o lipídeo apresenta elevado grau de insaturação. Os resultados de  $R_{oa}$  das amostras concordam com os de II, em que indicam que a GEEM-E em estudo possuem poucas insaturações e por isso é classificada como gordura. Os percentuais de ácido graxos insaturados como o linoleico (% L) e oleico (% O) estão em conformidade para os teores encontrados em outros estudos (AQUINO, 2016).

Quanto a estabilidade térmica, os resultados obtidos na análise termogravimétrica (TGA) para a GEEM-E e OEEM-P irradiados e não irradiados não apresentaram variações conforme a Figura 18. Observa-se um estágio do início da

degradação térmica para as gorduras em torno de 400°C, ocorrendo o processo de degradação em etapa única, encerrando por volta de 450°C (Tabela 12).

Figura 18. Curvas de TGA: A) GEEM-E e B) OEEM-P.



Fonte: Autor.

Tabela 12 – Faixa de temperatura de decomposição dos lipídeos.

Lipídeos	Dose (kGy)	Onset (°C)	Endset (°C)
GEEM-E	0	396,72	446,10
	25	400,07	444,53
OEEM-P	0	397,56	451,83
	25	400,74	448,71

Fonte: Autor

Um estudo semelhante foi desenvolvido por Faria e colaboradores (2002) e os pesquisadores apresentaram resultados de TGA para diferentes tipos de sistemas lipídicos, conforme apresentado na Tabela 13. Os valores da temperatura *Onset* encontrados pelos autores são menores do que os valores obtidos para as GEEM-E e OEEM-P, o que reflete a maior estabilidade térmica dos LEEM e que está diretamente ligada ao seu maior grau de saturação.

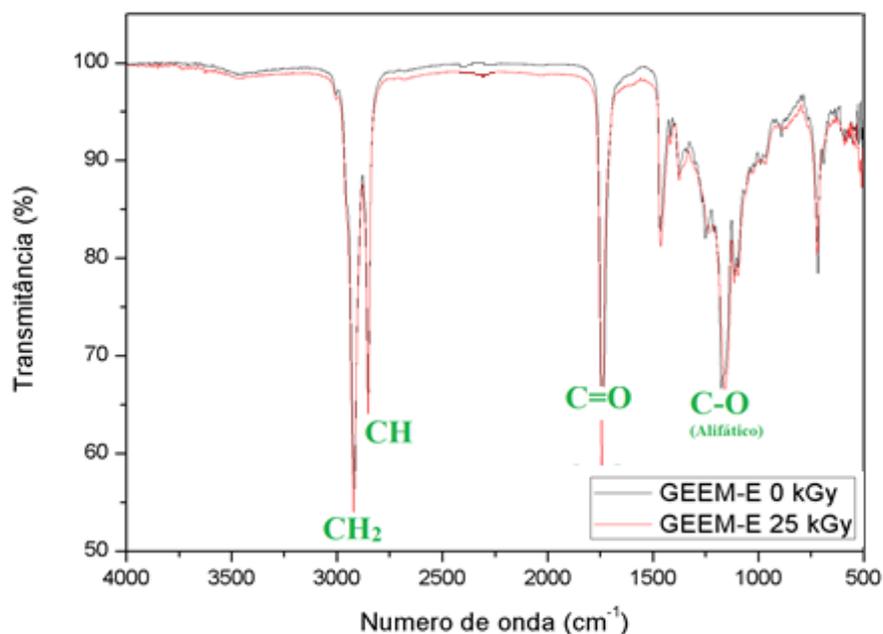
Tabela 13 – Temperatura de estabilidade e temperatura Endset de decomposição para sistemas lipídicos vegetais em atmosfera de nitrogênio.

Óleos e Gorduras	<i>Onset</i> (°C)	<i>Endset</i> (°C)
Murici	271	477
Guaribola	283	433
Buriti	321	483
Babaçu	180	440
Araticum	320	478

Fonte: FARIA *et al.*, (2002). (Adaptada).

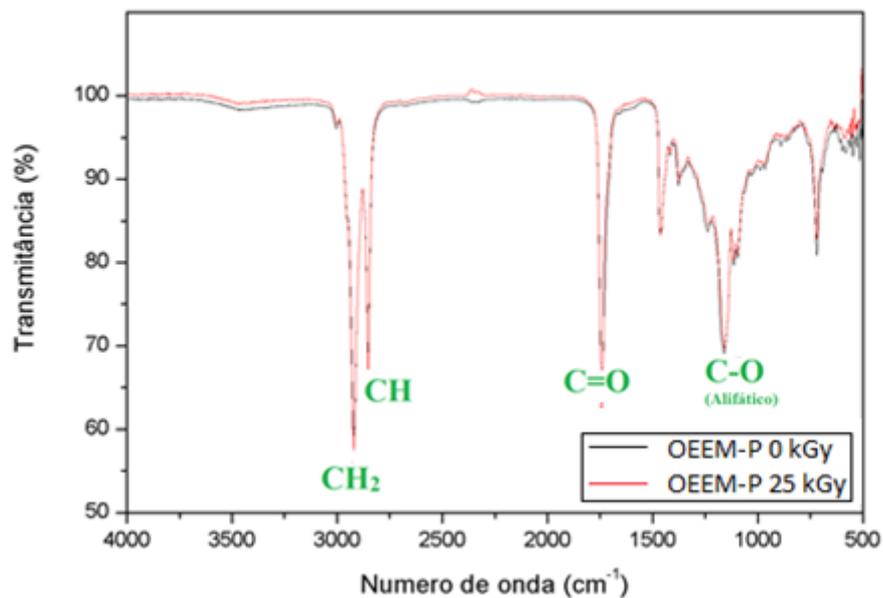
A Figura 19 e 20 exibem, respectivamente, os espectros de FT-IR da GEEM-E e OEEM-P irradiados e não irradiados na região de frequência entre 4000-500 cm<sup>-1</sup>.

Figura 19. FT-IR e principais bandas observadas para GEEM-E irradiada e não irradiada.



Fonte: Autor.

Figura 20. FT-IR e principais bandas observadas para OEEM-P irradiada e não irradiada.



Fonte: Autor.

São observados nos espectros das GEEM-E e OEEM-P bandas de absorção do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) na região  $1750\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$  relativo aos ésteres alifáticos

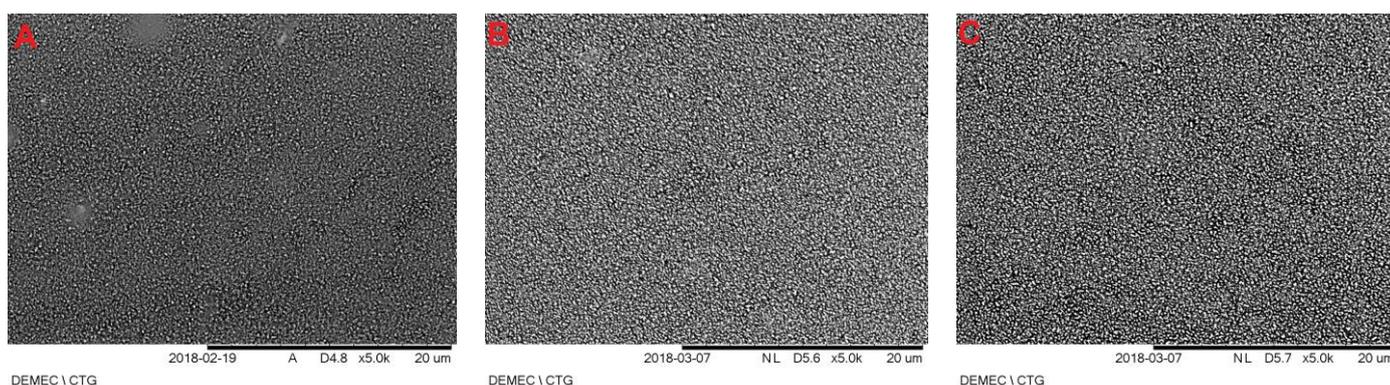
presentes nas gorduras e bandas C-O (grupo éster) na faixa de 1300-1200  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas que se apresentam na região de 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , são referentes ao estiramento C-H ( $\text{sp}^3$ ), e o estiramento do  $\text{CH}_2$  fica por volta dos 3000  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN *et al*, 1998). De modo geral, pode-se observar que as amostras irradiadas não sofreram grandes alterações em relação as não irradiadas.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PVC/GEEM-E E PVC/OEEM-P

### 4.2.1 Ensaio viscosimétricos

Filmes de PVC com a GEEM-E e com a OEEM-P foram produzidos e apresentaram um aspecto homogêneo e transparente. Na Figura 21 são apresentadas micrografias provindas dos ensaios com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), onde é possível observar que os três sistemas apresentaram relativa equivalência de homogeneidade. O resultado evidencia que as GEEM-E e OEEM-P interagem facilmente com a molécula do PVC, resultando em produtos sem falhas residuais.

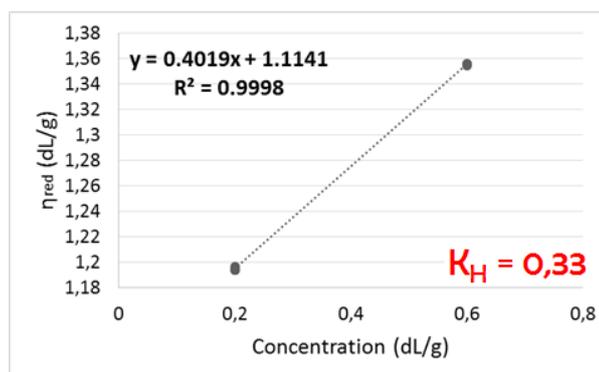
Figura 21. Imagens de MEV para os sistemas A) PVC; B) PVC/GEEM-E e C) PVC/OEEM-P.



Fonte:Autor.

Na Figura 22 é apresentado os resultados para o cálculo da constante de Huggins ( $K_H$ ) referente aos filmes de PVC não irradiados. A determinação dos níveis de concentração fundamenta-se nas condições estabelecidas por Huggins,  $1 < \eta_{rel} < 2$ , para soluções bem diluídas.

Figura 22. Relação entre a concentração e a viscosidade reduzida para o PVC controle não irradiado.



Fonte: Autor.

O valor de  $K_H$  é um importante parâmetro que vai indicar qual equação deverá ser utilizada para obtenção viscosidade intrínseca  $[\eta]$ . O  $K_H < 0,5$  obtido indica que, para o PVC em estudo,  $[\eta]$  será obtida pela Equação de Solomon-Ciuta (Tabela 9). A viscosidade intrínseca é utilizada para os cálculos da massa molar viscosimétrica ( $M_v$ ). Observa-se nas Figura 23 e 24 o valor recíproco de  $M_v$  para os filmes de PVC, PVC/GEEM-E e PVC/OEEM-P em função das doses de irradiação (25kGy). Nas Tabelas 14 e 15 são apresentados os resultados viscosimétricos com todas as concentrações estudadas.

Tabela 14 – Resultados viscométricos dos filmes de PVC e PVC/GEEM-E.

Sistemas	Contrações (% m/m)	ID	Proteção (%)	Dose (kGy)	$M_v$ (g/mol)
PVC	0	0,145	--	0	110287±41
				25	96260±1136
PVC/GEEM-E	0,1	0,184	--	0	110382±1035
				25	93184±1074
	0,3	0,591	59	0	101141±1273
				25	95464±1020
	0,5	0,119	18	0	104679±387
				25	93536±855
	0,7	0,106	27	0	104053±405
				25	94069±874
1,0	0,121	16	0	107025±254	
			25	95408±411	

Fonte: Autor.

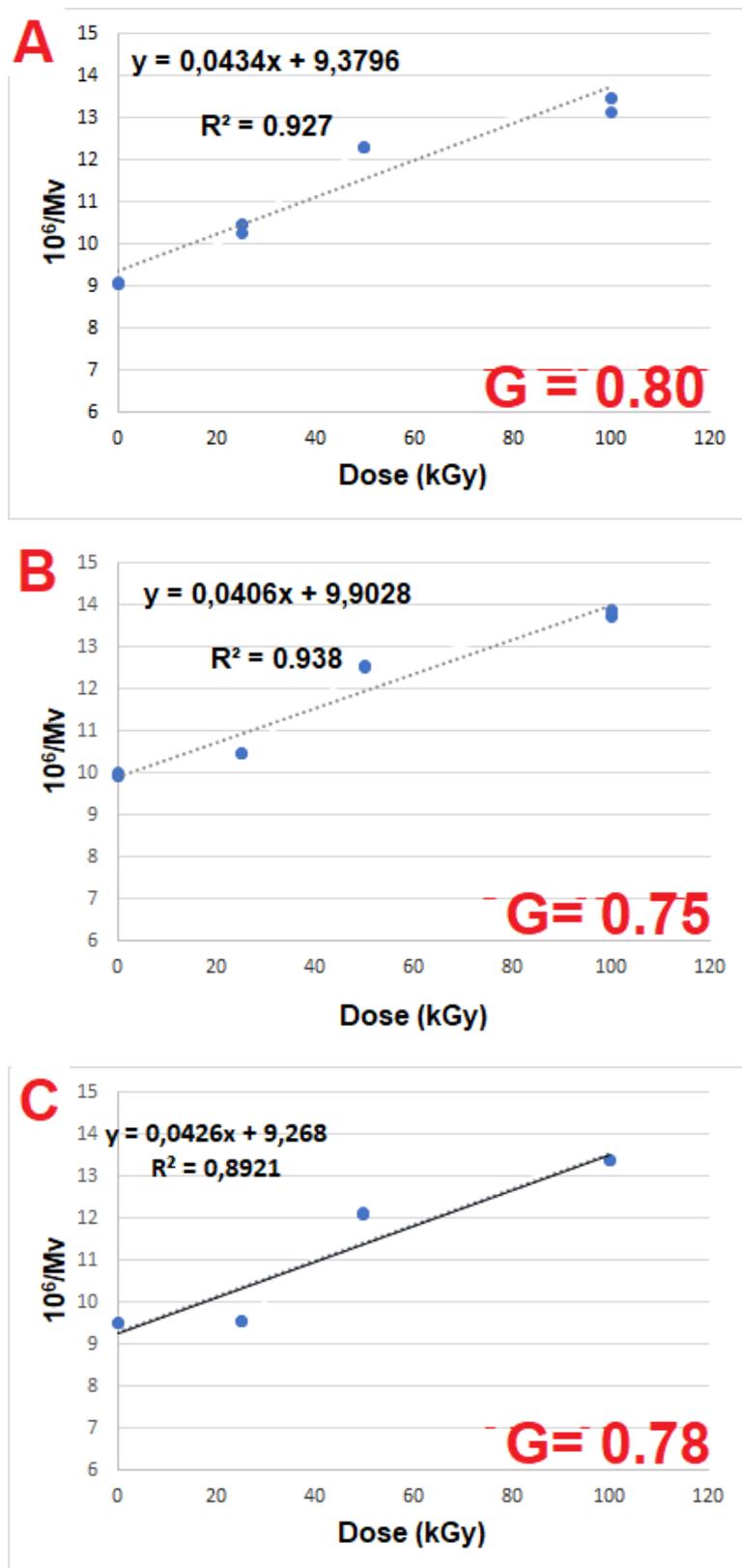
Tabela 15 – Resultados viscométricos dos filmes de PVC e PVC/OEEM-P.

Sistemas	Contrações (% m/m)	ID	Proteção (%)	Dose (kGy)	Mv (g/mol)
PVC	0	0,145	--	0	110287±41
				25	96260±1136
PVC/OEEM-P	0,1	0,015	89	0	110104±684
				25	108399±631
	0,3	0,050	65	0	112107±373
				25	106741±293
	0,5	0,049	66	0	11351±336
				25	106136±334
	0,7	0,003	97	0	105175±79
				25	104785±163
1,0	0,007	95	0	108303±74	
			25	107546±383	

Fonte: Autor.

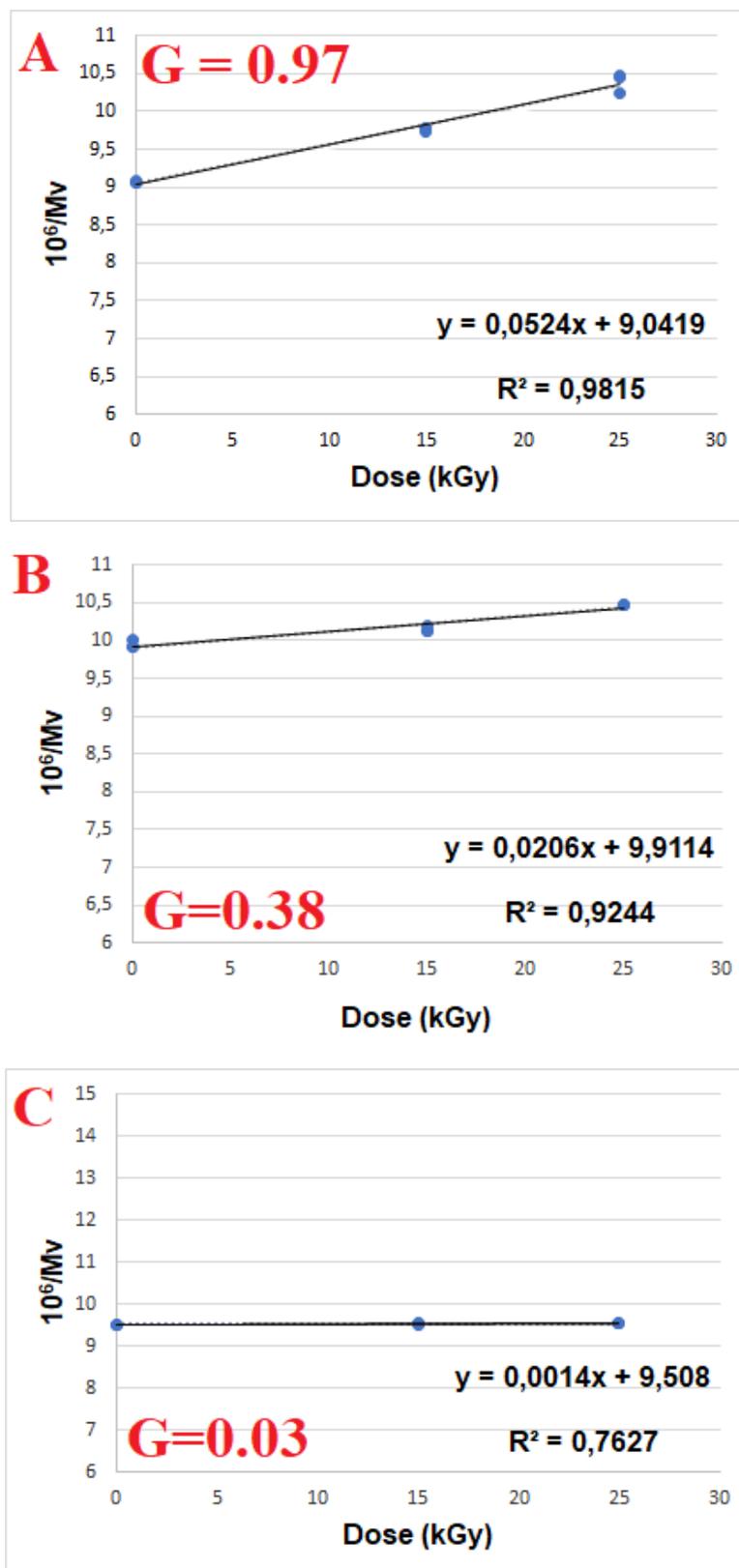
Especialmente para a dose de 25 kGy, que é a dose de esterilização, foi calculado o Índice de Degradação (ID). O sistema PVC/GEEM-E (0,3% m/m) apresentou ID = 0,591 e o PVC/OEEM-P (0,7% m/m) ID = 0,003. Esses números representam uma proteção de 59% (GEEM-E) e 97% (OEEM-P) contra os efeitos de cisão ocasionadas pela exposição à radiação gama. Por se tratar de um descarte, os resultados até aqui mostrados significa um grande avanço para a ciência de polímeros. Este é um resultado que permite novas pesquisas sejam desenvolvidas sobre a estabilização radiolítica com uso de aditivos alternativos e sustentáveis. Nas Figuras 22 e 23 encontram-se os resultados para o valor recíproco da massa molar viscosimétrica das amostras.

Figura 23. Valor recíproco da massa molar viscosimétrica ( $10^6/M_v$ ) em relação a dose (0,25,50 e 100 kGy) absorvida por A) PVC; B) PVC/GEEM-E e C) PVC/OEEM-P.



Fonte: Autor.

Figura 24. Valor recíproco da massa molar viscosimétrica ( $10^6/M_v$ ) em relação a dose (0,15 e 25 kGy) absorvida por A) PVC; B) PVC/GEEM-E e C) PVC/OEEM-P.



Fonte: Autor.

Por outro lado, para os sistemas irradiados com doses maiores do que 25 kGy, os resultados não apresentaram proteção radiolítica. Todos os sistemas apresentaram decréscimo de massa molar viscosimétrica a medida em que aumentava a dose de irradiação, conforme podem ser vistos nas Figuras 23(B e C) e 24(B e C). Os sistemas poliméricos quando expostos a radiação gama, na maioria das vezes, podem apresentar cisões e/ou reticulação na cadeia principal. No caso do PVC, os dois processos coexistem, podendo haver predominância de qualquer um deles, a depender de fatores presentes na irradiação, como ambiente, taxa de dose e temperatura. Outro processo habitualmente presente nos compostos de PVC é a desidrocloração que resulta na eliminação do ácido clorídrico e na aparição de propriedades indesejáveis para o material (CHARLESBY, 1960). Nos ensaios de viscosidade foi revelado que o efeito radiolítico (25 a 100 kGy) predominante nos sistemas foi a cisão.

Os valores G para os sistemas sem e com aditivação dos LEEM de acordo com as condições verificadas na Figura 22, mostram que 0,75 cisões/100eV foi encontrado para o PVC/GEEM-E, e 0,78 cisões/100eV para o PVC/OEEM-P. Os sistemas não apresentaram diferenças significativa em relação ao PVC que apresentou valor G de 0,80 cisões/100eV, ficando evidente que as gorduras não apresentam poder de proteção, quando os sistemas são expostos a altas doses de radiação. No entanto, nas condições apresentadas na Figura 24, é evidenciado que para doses que não ultrapassem os 25 kGy, os efeitos radiolíticos não apresentaram severidade quando o PVC foi aditivado.

Para investigar o possível mecanismo de atuação das gorduras como agentes de proteção radiolítica em 25 kGy na matriz do PVC foram levantadas duas hipóteses. Dentre as hipóteses podemos citar a ação *quencher* (desativador de estados excitados) e a ação *scavenger* (capturador de radicais) de um aditivo (RABELLO, 2000). Nesta direção, foram realizados testes de captura de radicais através do DPPH, esse ensaio foi aplicado para a GEEM-E (0,3% m/m) e OEEM-P (0,7% m/m) e na Tabela 16 são exibidos os resultados quanto a mudança de cor dos sistemas estudados.

Tabela 16 – Análise de capturador de radicais livres.

Soluções	Características Visuais
DPPH	
DPPH + BHT (0,3% m/m)	
DPPH + BHT (0,7% m/m)	
DPPH + GEEM-E (0,3% m/m)	
DPPH + OEEM-P (0,7% m/m)	

Fonte: Autor.

As soluções de DPPH/GEEM-E e DPPH/OEEM-P não apresentaram mudanças de coloração, indicando que a gordura da manga não atua como capturador de radicais. Pode-se observar intensa mudança de cor no sistema DPPH + BHT, pois o BHT é um agente capturador de radicais bastante utilizado na indústrias de alimentos. Os resultados da capacidade de captura de radicais das soluções podem ser visualizados na Tabela 17.

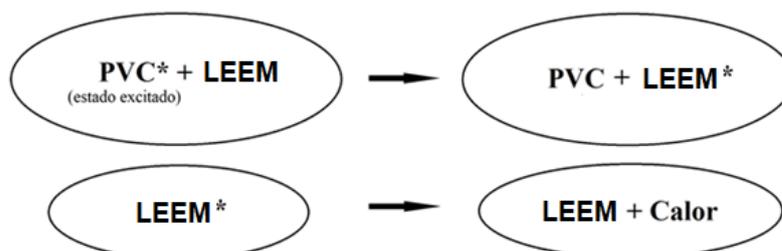
Tabela 17 – Capacidade da captura de radicais (CR) dos lipídeos.

Soluções	Absorbância (515 nm)	CR (%)
DPPH	1,24 ± 0,01	--
DPPH + BHT	0,34 ± 0,05	72,5 ± 0,6
DPPH + GEEM-E	1,28 ± 0,07	--
DPPH + OEEM-P	1,27 ± 0,01	--

Fonte: Autor

Com esses resultados, pode-se inferir que os LEEM atuam provavelmente em sistemas poliméricos como um desativador de estados excitados, logo, os LEEM pode ser classificados como estabilizantes *Quencher* (RABELLO, 2000). Na Figura 25 é apresentado um esquema representativo da ação da LEEM como *Quencher*.

Figura 25. Esquema representativo dos LEEM atuando como Quencher.

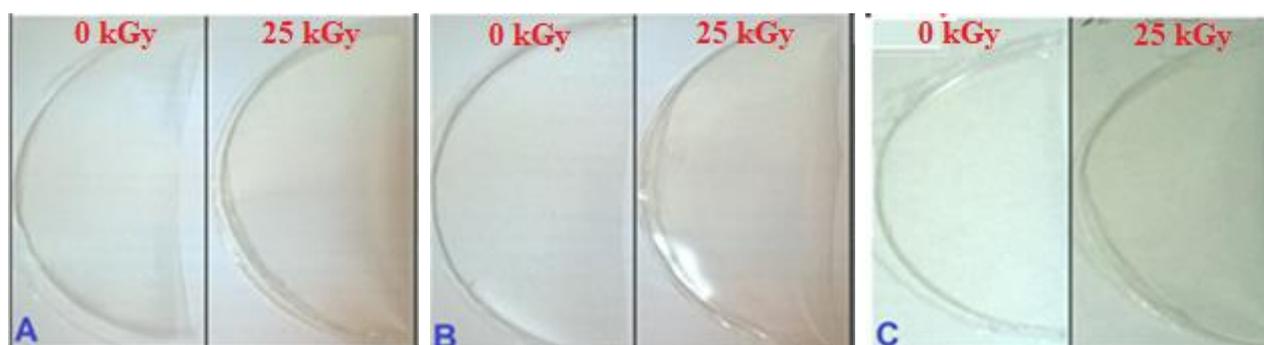


Fonte:Autor.

#### 4.2.2 Propriedade óticas

Os filmes de PVC, PVC-GEEM-E e PVC/OEEM-P são transparentes e após o processo de irradiação eles apresentaram um aspecto amarelado conforme mostra a Figura 26.

Figura 26. Fimes A)PVC; B)PVC/GEEM-E e C)PVC/OEEM-P.



Fonte:Autor.

Os parâmetros obtidos pela análise colorimétrica foram utilizados nas Equações 16, 17 e 18. Nas Tabelas 18 e 19 encontram-se resumidos os resultados óticos das amostras:

Tabela 18 – Índices de amarelecimento e escurecimento.

Índices	Dose (kGy)	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3
IE	0	2,74	2,88	2,61
	25	9,96	7,33	6,73
IY	0	3,91	3,97	3,66
	25	13,58	10,57	9,70

Fonte: Autor.

Os resultados da diferença total de cor foram analisado comparado os sistemas com e sem aditivção irradiados e não irradiados.

Tabela 19 – Diferença total de cor.

Formulações	$\Delta E$
PVC (0 kGy) x PVC/GEEM-E (0 kGy)	0,84
PVC (0 kGy) x PVC/OEEM-P (0 kGy)	1,33
PVC/GEEM-E (0 kGy) x PVC/OEEM-P (0 kGy)	0,53
PVC (0 kGy) x PVC (25 kGy)	6,40
PVC/GEEM-E (0 kGy) x PVC/GEEM-E (25 kGy)	4,43
PVC/OEEM-P (0 kGy) x PVC/OEEM-P (25 kGy)	4,11

Fonte: Autor.

Para Darbello (2008), quando o “L” é igual a 100 o sistema apresenta o branco perfeito. Conforme a Tabela 17, os materiais aditivados e não aditivos apresentaram valores próximos ao branco perfeito, nota-se que os mesmos após irradiação exibiram um leve escurecimento. O autor também realizou o cálculo do índice de amarelecimento (IY) no PVC virgem (IY=18,49) e o PVC reciclado (IY=20,45). Analisando as formulações não irradiadas, verificou-se que as três formulações não apresentam diferença significativas, indicando que a adição dos lipídeos não altera as propriedades óticas do polímero. Já nas formulações após irradiação, todos os sistemas apresentaram aumento do IY e no IE evidenciando a formação de grupos cromóforos, que é uma indicação de degradação do sistema. No entanto, o percentual de aumento das formulações contendo os lipídeos é de aproximadamente 165 % para o IY e 156% para o IE, enquanto que para a formulação padrão esse aumento é de 247 % para o IY e 263 % para o IE.

Na Tabela 19 foram apresentados os resultados da diferença total de cor ( $\Delta E$ ), pode-se observar que a adição dos lipídeos não promoveu diferença total de cor, quando comparadas com a formulação padrão. Já após irradiação, verifica-se que a formulação padrão apresenta uma variação maior de cor que as formulações

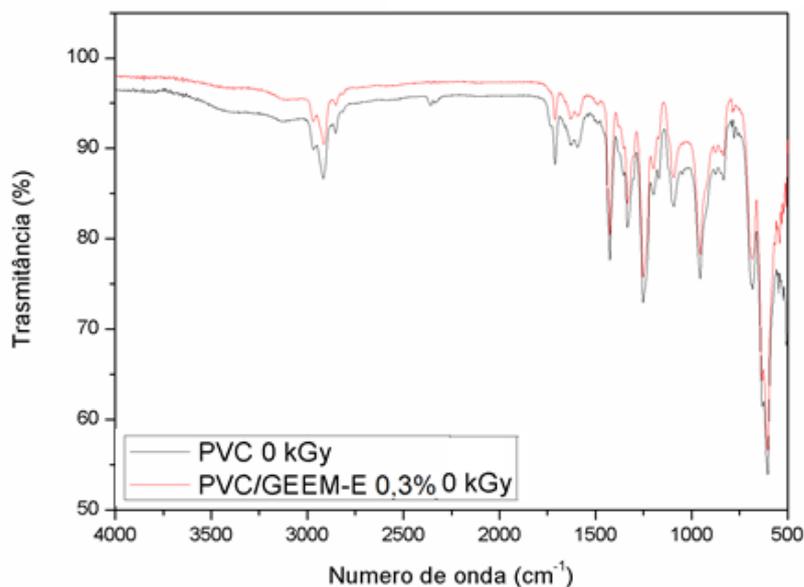
contendo os lipídeos. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos nos ensaios viscosimétricos, ou seja, as formulações contendo os lipídeos apresentam maior estabilidade radiolítica quando comparadas com a formulação padrão.

O estudo da influência de estabilizantes térmicos à base de zinco e cálcio na degradação termo-oxidativa de amostras de PVC submetidas à técnica de envelhecimento em estufa, também apontou o amarelecimento dos filmes de acordo com o aumento de "IY" (CAMPOS *et al.*, 2009). Por outro lado, a irradiação propicia a produção de duplas ligações conjugadas no PVC, que são denominadas de grupo cromóforos, e que concedem ao material a cor amarela (CLEGG; COLLYER, 1991).

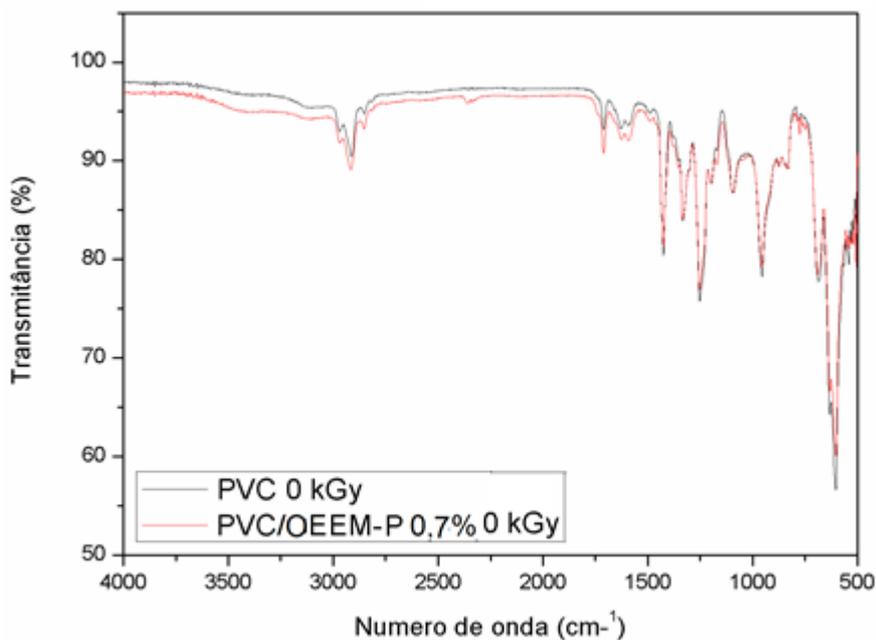
Comparando esses resultados com as análises viscosimétrica, nota-se que a aditivação do PVC com as GEEM-E e OEEM-P concede aos sistemas proteção radiolítica. Contudo, a proteção não parece ocorrer por um mecanismo que possa diminuir a reação de desidrocloração do PVC, resultando em filmes amarelados após exposição à radiação gama. Os resultados apresentados, apontam para um leve escurecimento e amarelecimento dos sistemas, onde concordam com os ensaios de viscosidade. O sistemas aditivados com os LEEM indicaram percentuais de proteção radiolítica, o que valida a pequena variação de cor sofrida pelos filmes.

#### **4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho**

As Figuras 27 e 28 mostram os espectros de FT-IR para o sistema com PVC e PVC/GEEM-E e PVC/OEEM-P, respectivamente. Nos espectros esperava-se encontrar picos característicos das gorduras. Um exemplo seria o pico em  $1740\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento vibracional da carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos, ésteres alifáticos e lipídeos (TAVARES *et al.*, 2012). No entanto, Silva e colaboradores (2015) encontraram em seus resultados uma banda bem característica do grupo carbonila em  $1740\text{ cm}^{-1}$  para o sistema de PVC aditivado com óleo da borra de café.

Figura 27. Espectro de FT-IR na região 4000-500 $\text{cm}^{-1}$  para PVC e PVC/GEEM-E.

Fonte:Autor.

Figura 28. Espectro de FT-IR na região 4000-500 $\text{cm}^{-1}$  para PVC e PVC/OEEM-P.

Fonte:Autor.

Esperava-se encontrar na região entre 1000-700  $\text{cm}^{-1}$  das Figuras 27 e 28 algum pico que pudesse indicar a presença de alguma interação específica entre o PVC e os lipídeos, como verificado por Silva e colaboradores (2015). A região entre 700-600  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a interação cloro/carbomo (C-Cl) (BELTRÁN *et al*, 1997). Todos os sistemas irradiados apresentaram semelhanças com os não irradiados. Na

Tabela 20 se encontram resumidas as atribuições dos principais picos encontrados dos sistemas PVC, PVC/GEEM-E e PVC/OEEM-P não irradiados:

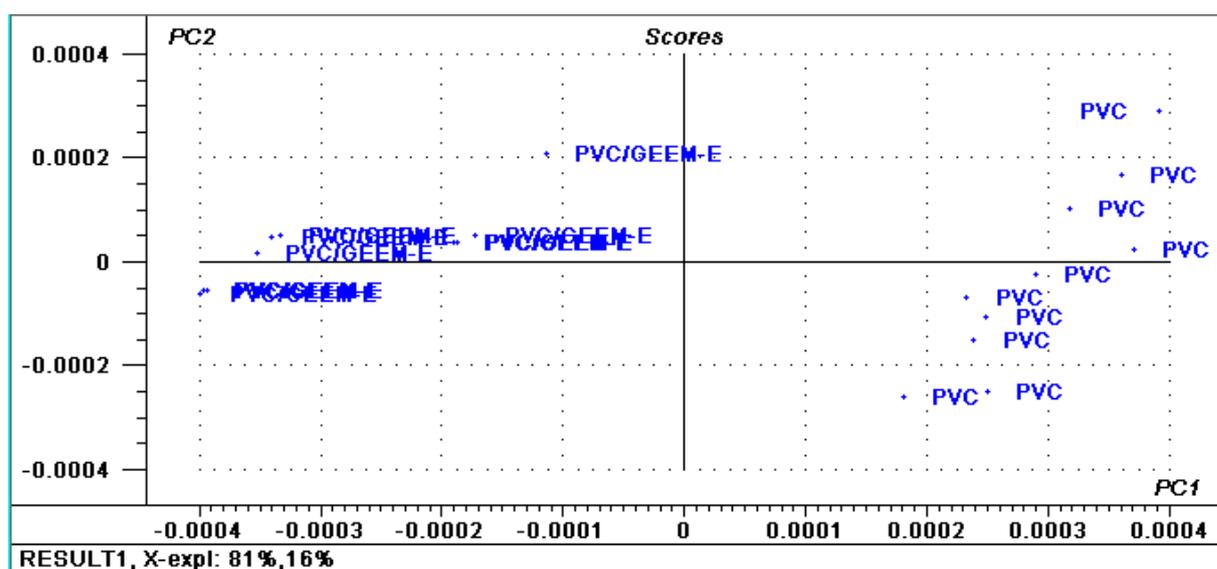
Tabela 20 – Principais bandas dos espectros de PVC, PVC/GEEM-E e PVC/OEEM-P não irradiados.

PVC	PVC/GEEM-E	PVC/OEEM-P	Atribuições
--	2960 cm <sup>-1</sup>	2960 cm <sup>-1</sup>	Vibrações de deformação axial da ligação C-H da ligação dupla em metila e ou metileno.
--	2930 cm <sup>-1</sup>	2930 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial assimétrica do CH <sub>2</sub> .
--	2860 cm <sup>-1</sup>	2860 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial simétrica do CH <sub>2</sub> .
1430-1330 cm <sup>-1</sup>	1460-1330 cm <sup>-1</sup> 1	1460-1330 cm <sup>-1</sup> 1	Vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupos CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> .
1250-950 cm <sup>-1</sup>	1270-9500 cm <sup>-1</sup> 1	1270-9500 cm <sup>-1</sup> 1	Deformação axial assimétrica da ligação C-O-C.
830 cm <sup>-1</sup>	880-830 cm <sup>-1</sup>	880-830 cm <sup>-1</sup>	Vibração de deformação axial no grupo C-C
--	780-740 cm <sup>-1</sup>	780-740 cm <sup>-1</sup>	Deformação angular das ligações C-H.
690-630 cm <sup>-1</sup>	700-635 cm <sup>-1</sup>	700-635 cm <sup>-1</sup>	Estiramento das ligações C-Cl.

Fonte: Silverstein (1998).

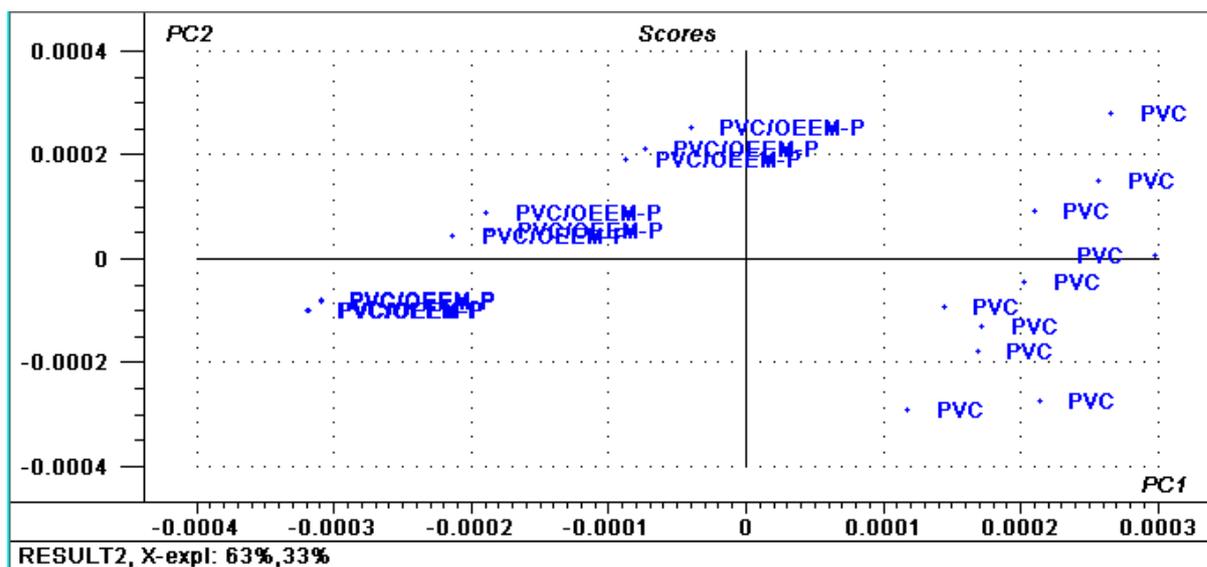
As Figuras 29 e 30 apresentam os gráficos *score* do PVC e PVC/GEEM-E e PVC e PVC/OEEM-P não irradiados, respectivamente.

Figura 29. Gráfico de *score* obtido para as amostras de PVC e PVC/GEEM-E não irradiadas.



Fonte: Autor.

Figura 30. Gráfico de score obtido para as amostras de PVC e PVC/OEEM-P não irradiadas.



Fonte: Autor.

As distinções presentes entre os grupos nos dois gráficos podem ser elucidadas pelas diferenças presentes em bandas distintas pertencentes aos espectros de FT-IR dos sistemas, mesmo não sendo possível a visualização desse fenômeno puramente pela técnica de infravermelho. Como verifica-se nas Figuras 29 e 30, os sistemas PVC, PVC/GEEM-E e PVC/OEEM-P não estão concentradas em um único quadrante, sugerindo assim, que amostras apresentam certo grau de dispersão. Esse resultado pode apontar que estão ocorrendo interações entre as moléculas do PVC e dos LEEM. Como visualizado nas Figuras 27 e 28, não foi possível verificar grandes variações estruturais nos espectros de FT-IR, contudo, pequenas alterações em termos de desdobramentos, deslocamento e intensidade de picos dos espectros, podem indicar que os sistemas apresentaram mudanças nas vibrações das ligações.

Os percentuais de variância obtidos por PC1 e PC2, respectivamente, foram de 81 e 16% (97% dos dados são elucidados pela análise) para o PVC e PVC/GEEM-E e 63 e 33% (96% dos dados são elucidados pela análise) para o PVC e PVC/OEEM-P.

#### 4.2.4 Propriedades mecânicas

Os resultados obtidos dos ensaios mecânicos para o PVC, PVC/GEEM-E e PVC/OEEM-P não irradiados e irradiados na dose de 25 kGy encontram-se na Tabela 21. As propriedades analisadas foram deformação na ruptura ( $\epsilon$ ), módulo de elasticidade (E) e tensão na ruptura (TR). Os valores apresentados no ensaio foram comparados de forma estatística pelo Teste T com nível significância de 95%.

Tabela 21 – Resultados dos ensaios mecânicos para o PVC e PVC/GEEM irradiados e não irradiados.

Sistemas	Dose(kGy)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)	TR (MPa)
PVC	0	13,46±2,56 <sup>a</sup>	545,32±14,1	59,14±6,72 <sup>h</sup>
	25	13,86±2,56 <sup>a</sup>	407,00±9,05 <sup>d</sup>	37,00±2,16 <sup>i</sup>
PVC/GEEM-E	0	14,64±2,08 <sup>b</sup>	498,00±8,00 <sup>c</sup>	42,20±3,10 <sup>j</sup>
	25	14,08±2,32 <sup>b</sup>	432,26±11,4	48,93±1,34 <sup>i</sup>
PVC/OEEM-P	0	13,81±2,12 <sup>a</sup>	342,00±20,2	53,00±5,30 <sup>k</sup>
	25	15,08±0,75 <sup>a</sup>	452,40±18,4	45,00±8,30 <sup>l</sup>

Fonte: Autor

Para as formulações não irradiadas verificou-se que a Formulação PVC/GEEM-E houve uma redução de 8,7 % no valor do módulo de elasticidade (E) em relação a formulação padrão (Formulação 1). Já para o sistema PVC/OEEM-P, a redução do módulo de elasticidade foi de 37,3 %. Tal decréscimo está relacionado com a maior mobilidade das cadeias poliméricas, tornando o sistema mais flexível. Estatisticamente, os valores da deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) não apresentaram variações significativas, logo a adição dos lipídeos não afetou essa propriedade.

No parâmetro de tensão na ruptura (TR), que traduz a força máxima uma amostra apresenta quando exposta a tensões, a Formulação 2 apresentou diminuição de 10,4%, enquanto a Formulação 3 diminuiu 28,6%, quando comparadas com PVC. Essa redução no parâmetro TR indica que o material necessita de menos força para romper. Esse resultado está em conformidade com a diminuição do módulo de elasticidade, provavelmente pelas moléculas dos lipídeos

reduziram as interações intermoleculares entre as cadeias dos polímeros (LIPATOV, 1995). Já para as amostras irradiadas verifica-se alterações no módulo de elasticidade para as três formulações: PVC reduz em 25%; no PVC/GEEM-E reduziu em 13% e no PVC/OEEM-P, percebeu-se um aumento de 32%. Nos resultados da tração na ruptura (TR), o PVC aumenta em 37% e o PVC/GEEM-E aumenta 16%, enquanto que o PVC/OEEM-P reduz em 15%.

Em relação aos resultados da deformação na ruptura não apresentaram alterações significativas após irradiação. Os resultados mecânicos para o sistema irradiado mostram o impacto da radiação gama no sistema e não segue um padrão muito bem definido. Contudo, de forma geral o PVC/GEEM-E e o PVC/OEEM-P apresentam propriedades diferentes do PVC, o que propicia várias aplicações dependendo do que se deseja.

Por tratar-se de um polímero extremamente rígido, a diminuição no valor do E do PVC é bem aceito pela indústria, principalmente quando tratamos da confecção de materiais que necessitam de menor rigidez como o exemplo os artefatos médicos. A interação entre a cadeia do polímero e a GEEM, pode significar um afastamento entre as moléculas de PVC, resultando na elevação da mobilidade entre as moléculas, deixando o material mais flexível (VINHAS *et al*, 2004).

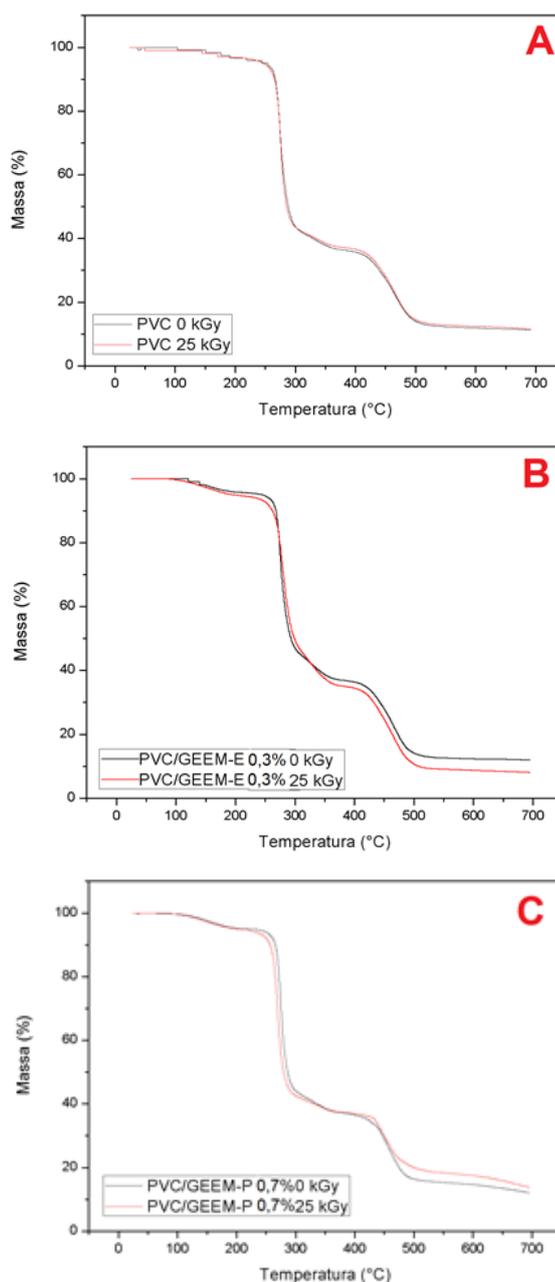
Com relação aos sistemas irradiados, observou-se variações nos valores de algumas propriedades. Esse decréscimo pode estar relacionado com a degradação radiolítica que os sistemas sofreram. Os resultados encontrados com os sistemas aditivados com LEEM possibilitam novas discussões para indicar validade da atuação da mesma como aditivo plastificante.

#### **4.2.5 Propriedades Térmicas**

A degradação térmica do PVC (Figura 31) apresenta duas etapas. A primeira etapa da degradação é o processo da desidrocloração, através dos átomos de cloro e hidrogênio vizinhos, das cadeias poliméricas (TAWFIK *et al*, 2006; MARCILLA *et al*, 1996). Já a segunda etapa corresponde a degradação das duplas ligações, formadas na primeira etapa de degradação, que é um dos fatores que contribuem para a mudança de cor do PVC (ERSHOV *et al*, 1998). Decorrente da ação catalítica do ácido clorídrico (HCl) (na primeira etapa) em produzir ligação dupla, os

hidrocarbonetos insaturados gerados dividem-se em menores. Os resultados apontam pra formação de compostos voláteis insaturados e saturados, alifáticos e aromáticos, onde benzeno e tolueno pela técnica de Diels-Alder são os principais produtos formados em elevado rendimento (TAGHIZADEH *et al*, 2007; TAHIRA *et al*, 2014).

Figura 31. Comportamento térmico do A) PVC; B) PVC/GEEM-E e C) PVC/OEEM-P.



Fonte: Autor

Não foram verificadas mudanças consideráveis na temperatura inicial (onset) de decomposição da primeira etapa dos sistemas irradiados e não irradiados, o

mesmo ocorre ao comparar a temperatura final (ver Tabela 22). Com esses resultados pode-se inferir que adição dos LEEM na matriz polimérica não influenciou significativamente a estabilidade térmica do PVC.

As energias de ativação (EA) de degradação térmica foram calculadas para a primeira etapa da degradação do PVC. Outros estudos apontam que a energia de ativação do PVC varia numa faixa de 126 a 190 kJ/mol, menor do que os valores encontrados neste estudo, o que pode estar relacionado com o método de processamento do polímero (PETRE *et al*, 1999; DICKENS *et al*, 1983). Já os valores de EA obtidos para os sistemas com os LEEM são mais elevados do que para o PVC controle. Tal resultado indica que a presença de aditivos ao sistema, de acordo com Jimenez e colaboradores (1996), pode contribuir para a mudança no mecanismo de degradação térmica da matriz. Mudanças no mecanismo de degradação térmica do PVC também foram observados nos sistemas irradiados. A combinação de produtos provenientes da degradação radiolítica com o aumento da temperatura, parece ter propiciado um novo mecanismo de degradação térmica, visto que os valores de EA dos sistemas não irradiados e irradiados são diferentes.

Ademais, compostos provindos de sistemas lipídicos são bastante conhecidos por sua ação estabilizante no PVC. O principal efeito desses estabilizantes é que eles agem como aceptores para o cloreto de hidrogênio. A grande importância desses compostos, como no caso dos LEEM, é que podem ser combinados com estabilizantes metálicos (FRYE *et al*, 1959; BENANIBA *et al*, 2001). Em adição, na Tabela 20, pode-se perceber que as temperaturas da segunda etapa de degradação não apresentam alterações significativas. Como os LEEM degradam totalmente a 450°C (Tabela 20), não foi calculada a EA de degradação térmica para a segunda etapa de degradação.

Tabela 22 – Parâmetros térmicos obtidos em ensaios de TGA para o PVC, PVC/GEEM-E e PVC/OEEM-P irradiados e não irradiados.

Sistemas	Dose(kGy)	1ª Etapa			2ª Etapa	
		Onset (°C)	Endset (°C)	*EA(kJ/mol)	Onset (°C)	Endset (°C)
PVC	0	266	288	299	429	491
	25	268	284	373	429	490
PVC/GEEM-E	0	269	290	346	430	492
	25	268	299	206	425	491
PVC/OEEM-P	0	268	285	367	430	487
	25	261	278	490	433	481

Fonte: Autor

\*Encontram-se nos Apêndices os gráficos correspondentes a Energia de ativação.

## 5. CONCLUSÃO

Nesta pesquisa foram apresentados os resultados do estudo da ação da gordura extraída do endocarpo da manga das variedades Espada e Palmer como estabilizantes radiolítico no PVC. Os filmes de PVC com 0,3% (m/m) GEEM-E e 0,7% (m/m) OEEM-P foram analisados quanto as características espectroscópicas, mecânicas e térmicas. Os estudos dos espectros de FT-IR não exibiram interações entre a GEEM e a molécula do PVC.

Os sistemas de PVC/GEEM-E e PVC/OEEM-P irradiados e não irradiados apresentaram alterações significativas na massa molar viscosimétrica. O fenômeno resultante da ação radiolítica foi a cisão das moléculas, apontando que para a dose de 25 kGy (dose utilizada em esterilização). Os sistemas aditivos obtiveram índice de proteção molecular de 59% e 97% para as GEEM-E e OEEM-P, respectivamente. Entretanto, quando os sistemas foram expostos a doses mais elevadas (50 e 100 kGy) não foi verificada proteção. As propriedades mecânicas indicaram que a aditivação dos sistemas com as GEEM-E e OEEM-P contribuiu para diminuição do valor do módulo de elasticidade.

Em relação ao comportamento térmico dos sistemas não foram observadas mudanças significativas nos valores de início de degradação térmica. Contudo, nota-se diferenças nos valores da energia de ativação, isso significa que os LEEM exercem um papel importante no mecanismo de degradação térmica na matriz do PVC.

Dentre os LEEM, além da diferença física dos lipídeos (gordura e óleo), os resultados apontaram que a OEEM-P apresentou maior destaque em relação a GEEM-E em termos de proteção radiolítica. Também vale ressaltar que mesmo a GEEM-E apresentando resultados inferiores, os dois lipídeos utilizados foram provindos de resíduos agroindustrial, que se mal descartados, resultaria numa possível contaminação ambiental.

Por fim, atualmente a academia tem dado grande destaque para pesquisas que possuam um cunho ambiental. Essa dissertação vem mostrar que é possível destinar resíduos industriais para setores tecnológicos, como o caroço da manga provindo de indústrias de sucos e polpas que pode ser utilizado em diferentes aplicações. Ficando assim evidente, que precisamos repensar a maneira que nossa

sociedade trata os seus resíduos, para que num futuro não tão distante, possamos reduzir os impactos ambientais.

## REFERÊNCIAS

AGNELLI, J.A.M. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: UFSCar, 1988.

ANDRADE, W. **Uso da radiação ionizante em polímeros de embalagens: Conhecimento social: Uma análise qualitativa**. São Paulo: IPEN-USP, 2011.

AQUINO, F. S. **Potencial larvicida, deterrente de oviposição frente ao mosquito *Aedes aegypti* e antimicrobiano da gordura da amêndoa de manga (*Mangifera indica* L.)**. Recife: UFRPE, 2016.

AQUINO, K. A. S. DUTRA, E. D. LIMA, T. A. SOUZA, J. L. O. SILVA, J. G. V. AQUINO, F. S. RAMOS, C. S. MENEZES, R. S. C. **Characterization of fat and biodiesel from mango seeds using <sup>1</sup>HNMR spectroscopy**. Biomass Conversion and Biorefinery, Spring, Vol. 8, n. 1. 2016.

ARAÚJO, E.S. KHOURY, H.J. SILVEIRA, S. V. **Effects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate**. Radiation Physics and Chemistry. 53(1):79-84. 1998.

ARBOS, K. A.; STEVANI, P.C.; CASTANHA, R. F. **Atividade antimicrobiana, antioxidante e teor de compostos fenólicos em casca e amêndoa de frutos da manga**. Rev. Ceres, Viçosa, v. 60, n.2, p. 161-165, mar/abr, 2013.

ASTM D2244-16: Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates. West Conshohocken, 2018. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.

AWAD, M. **Fisiologia pós-colheita de frutos**. São Paulo, Nobel. 12 - 33 p.1993.

AZEVEDO, L. C. DE AZOUBEL, P. M. L. SILVA, I. R. A. ARAUJO, A. J. de B. OLIVEIRA, S. B. **Caracterização físico-química da farinha da casca de manga cv. tommy atkins**. Anais do XXI CBCTA, 2008.

BALZER, P.S.; VICENTE, L.L; BRIESEMEEISTER, R.; BECKER, D. **Estudo das propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.17, n.1, p.1-4, 2007.

BANDA GLÓRIA. A cada dia, **Quinto**. São Paulo, Jornada Adobe, 2016.

BELTRÁN, M.; MARCILLA, A.; GARCIA, J.C. **Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion**. European Polymer Journal - Elsevier. J, 33, 1135 (1997).

BENANIBA, M. T. BELHANECHÉ-BENSEMRAB, N. GELBARD, G. **Polymer degradation and stability**, 74, 501, 2011.

BLEINROTH, E.W. **Caracterização de variedades de manga para industrialização**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1976.

BOLT, R. O; CARROL, J. G. **Radiation effects on polymers**. London: Elsevier Applied Science, 1991.

BRANDRUP, J e IMMERGUT, E.H. **Polymer Handbook**, New York: John Wiley & Sons 77p, 1989.

BREDE, O. **The resolved study of the antioxidant action of sterically hindered amines in alkane systems**. Radiation Physics and Chemistry, v. 49, n.1, p. 39-42, 1997.

CAIRES, F. C. **Tecnologia dos Polímeros**. Centro Universitário Padre Anchieta, Jundiaí-SP, 2009).

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**.8<sup>a</sup> ed. LTC, 2012.

CALVINI, P.; SANTUCCI, L. **Alcuni dati sugli effetti dell'irradiazione gamma sulla carta**. Boll.ICPL, v.35, p.55-62, 1978-1979.

CAMILLI, M. C. **Princípios de estabilização térmica e à luz UV de materiais poliméricos.** São Paulo: Ciba-Geisy S/A Divisão de aditivos, 1991.

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

CANEVAROLO JR., SEBASTIÃO V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para Tecnólogos e engenheiros.** São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CARDELLO, H. M. A. B.; CARDELLO, L. **Teor de vitamina C, atividade de ascobarto oxidase e perfil sensorial de manga (*Mangífera índica L.*) VAR. HADEN, durante o amadurecimento.** Ciênc. Tecnol. Aliment. vol.18 n.2 Campinas-SP1998.

CARNEIRO P I B, REDA S Y, CARNEIRO E B B. **<sup>1</sup>H NMR Characterization of Seed Oils from Rangpur Lime (*Citrus limonia*) and “Sicilian” Lemon (*Citrus limon*).** Annals Magnetic Resonance. v. 4, n. 3, p. 64-68, 2005.

CARNEIRO P. I. B.; REDA, S.Y. **Parâmetros físico-químicos do óleo de milho *in natura* e sob aquecimento calculado pelo programa PROTEUS RMN H1.** Publ. UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng., Ponta Grossa, 12 (2): 31-36, ago. 2006.

CAVALCANTI, M. T.; SILVA, V. C.; COSTA, T. S.; FLORÊNCIO, I M.; FLORENTINO, E. R. **Obtenção do amido do endocarpo da manga para diversificação produtiva na indústria de alimentos.** Revista Verde (Mossoró – RN – Brasil), v.6, n. 5, p. 80 – 83, 2011.

CHAPIRO, A. **Radiation chemistry of polymeric systems,** New York: Jonh Wiley & Sons,1962.

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

CLEGG, D. V; COLLYER, A. A. **Irradiation effects on polymers**. Elsevier Applied Science Publisher. London and New York, 1991.

CLOUGH, RL. **Radiation resistant of polymers and composites**. In: Encyclopedia of polymer science and engineering. 2<sup>a</sup> ed. V. 13. New York: John Wiley & Sons, p. 667- 708, 1988.

CRUZ, S. F. **Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do caroço da manga para aplicação como aditivo em argamassas**. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2011.

CUNHA, G. A. P. **Manga para exportação: aspectos técnicos da produção**. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária, Secretaria de Desenvolvimento Rural, Programa de Apoio à Produção e Exportação de Frutas, Hortaliças, Flores e Plantas Ornamentais. – Brasília: EMBRAPA – SPI. 1994.

D'ALMEIDA, M.L.O.; BARBOSA, P.S.M.; BOARATTI, M.F.G.; BORRELY, S. I. **Radiation effects on the integrity of paper**. Radiation Physics and Chemistry, v.78, n.7-8, p.489-492, Jul.-Aug. 2009.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Chemkeys, Campinas – SP, 2<sup>a</sup> versão. 2008.

DEXTER, M. **Antioxidants**. In: Encyclopedia of polymer science and engineering. Vol. 2, New York: John Wiley & Sons, 1989.

DICKENS, B. FLYNN, J. H. In: **Craver C, editor. Polymer characterization**. Advances in chemistry. Washington, DC: American Chemical Society, 209, 1983.

DRAPER, N. U. and SMITH, H., 1981, Applied Regression Analysis. (New York: John Wiley).

DZIEDZIC-GOCLAWSKA, A.; KAMINSKI, A.; UHRYNOWSKA-TYSZKIEWICZ, I.; MICHALIK, J.; STACHOWICZ, W. **Radiation sterilization of human tissue grafts**. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, trends in radiation sterilization of health care products. Viena: IAEA, 2008.

EMBRAPA SEMIÁRIDO. **Cultivo da Mangueira**. Petrolina – PE: EMBRAPA Semiárido, 2010.

EMPRESA VICK. **PVC rígido**. Revisão 5.0, pág.1-2, dez/2014.

ERSHOV, B.G. ERDOGDU, C. A. ATAKUL, S. DALKOSE, D. ULKU, S. **Radiation-chemical degradation of cellulose and other polysaccharides**. Russian Chemical Review, v.67, n.4, p.315-334, 1998.

ESCOLA PAULISTA DE MEDICINA. **Magifera indica**. Disponível em <<http://tabnut.dis.epm.br/alimento/09176/manga-crua>>. Acesso em: 02 mai. 2018 (2017).

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

FARIA, E. A. LELES, M. I. G. IONASHIRO, M. ZUPPA, T. O. FILHO, N. R. A. **Estudo da Estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA**. Eclét. Quím. Vol. 27, São Paulo, 2002.

FILHO, W. M. **Efeito da radiação ionizante no Polipropileno nacional**. USP-IPEN, São Paulo, 1995.

FLORES, S. C. P. **Gamma irradiation as fungicide and its effects on paper**. Bull. AIC, v.16, p.15-44, 1975-1976.

FREITAS, D. M. S; LIMA, T. A; AQUINO, K. A. S; ARAÚJO, E. S. **Sonochemical synthesis of cooper II sulfide nanopartucles and their use as radiolytic stabilizer in polyvinyl chloride matrix**. In: INTERNACTINAL NUCLEAR ALTANTIC CONFERENCER, 2013, Recife.

FRYE, A. H. HORST, R. W. **Journal of polymer Science**.,40, 419, 1959.

GÄCHTER, R.; MÜLLER, H. **Plastics additive handbook**. New York: Munich Hanser Publishers, 1990.

GONZALES, M. E.; CALVO, A. M.; KAIRIYAMA, E. **Gamma radiation for preservation of biologically damaged paper**. Radiation Physics and Chemistry, v.63, n.3-6, p.263-265, 2002.

GONZÁLEZ, M. P. E.; MONTOYA, V. H. **Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbono for wastewater treatment**. Biochemical Engineering Journal, v.36, n.3, p.230-238, 2007.

GOTTESMAN, R. T.; GOODMAN, D. **Poly(vinyl chloride)**. Applied Polymer Science, cap. 18, 1985.

HAMMAD, A. A. **Microbiological aspects of radiation sterilization**. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Trends in radiation sterilization of health care products, Viena: IAEA, 2008.

HENNINGER, F.; GUGUMUS, F.; PEDRAZZETTI, E. **Processing, heat and light stabilization of polyefins**. In: TECHNICAL SEMINARY FOR POLYMERS, 3., 1984 Salvador: Anais. Bahia: SBP, 1984.

HUNTERLAB. **Measuring color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L\*a\*b\***. 2012.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2009) **Áreas destinada à colheita e colhida, quantidade produzida, rendimento médio e valor da produção, segundo os principais produtos das lavouras permanentes Brasil – 2015**. Disponível em <

[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2015/default\\_xls.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2015/default_xls.shtm)>.

Acesso em: 19 mai. 2017 (2015).

INSTITUTO DO PVC. **A fabricação do PVC**. Disponível em: <  
[http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal\\_id=39&subcanal\\_id=40](http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=39&subcanal_id=40)>.

Acesso em: 17 fev. 2017 (1997).

JANSEN, K.; GIJSMAN, P. AND TUMMERS, D. **Mechanistic aspects of the stabilization of polyamides by combinations of metal and halogen salts.** Polymer Degradation and Stability. V.49, p.127-133, 1995.

JENNINGS, T.C.; STARNES Jr. W. H. **PVC stabilizers and lubricants**, IN: PVC handbook, C. E. Wilkes, J.W. Summers; C.A. Daniels (ed.), Hanser Gardner Publishers, Cincinnati, 2005.

JOHNSON JR, D. W. GALLAGHER, P. K. **Comparison of dynamic with isothermal techniques for the study of solid state decomposition kinetics.** J. Phys. Chem.,76 , 1474, , 1972.

JUNIOR, A. R.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC.** São Paulo: ProEditores Associados Ltda., 2006.

KABUKI, T.; NAKAJIMA, H.; ARAI, M.; UEDA, S.; KUWABARA, Y.; SHUN, I; DOSAKO, I. **Characterization of novel antimicrobial compounds from mango (*Mangifera indica L.*) kernel seeds.** Food Chemistry, v.71, n.1, p.61-66, 2000.

KELEN, T. **Polymer degradation.** New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1983.

LAUFENBERG, G. **Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations.** Bioresource Technology, v.87, n.2, p.167-198, 2003.

LIMA, I. S. **Estabilização radiolítica do poli (metacrilato de metila) em misturas físicas com o poliestireno.** Tese de Doutorado. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2002.

LIMA, I. S.; ARAÚJO, E. S. **Gamma radiation effects on polystyrene.** In: Proceedings of the 3. Brazilian Meeting on Nuclear Applications. v. 2, 1196.

LIMA, T. A. de; AQUINO, K. A. da S.; ARAÚJO, E. S. **Effect of oil extracted from coffee grounds in the radiolytic stabilization of PVC.** In: INTERNACIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2013, Recife. Anais Recife, 2013.

LIPATOV YS. **Polymer Reinforcement.** Canada: ChemTec Publishing, 1995.

LOUSADA JUNIOR, J. E.; COSTA, J. M. C.; NEIVA, J. N. M.; RODRIGUEZ, N. M. **Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do processamento de frutas tropicais visando seu aproveitamento na alimentação animal.** Revista de Ciências Agrônômicas, v.27, n.1, p.70-76, 2006.

MADALENO, E. ROSA, D. S. PEDROZO, T. ZAWADSKI, S, RAMOS, L. **Estudo do uso de plastificantes de fonte renovável em composições de PVC.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 4, p. 263-270, 2009.

MAMDOUH, M; EL-SALMAWI, K.; ABU ZEID , M. M.; EL-NAGGAR, A. M. **Structure property vibration of gamma-irradiated polystyrene and poly (methyl methacrylate) miscible blends.** Journal Applied Polymer Science,v. 72, n. 4, p. 509-520, 1999.

MARCILLA, A. BELTRAN, M. **Effect of the plasticizer concentration and heating rate on the thermal decomposition behavior of pvc plastisols. Kinetic Analysis.** Polym Degrad Stab., 53, 251, 1996.

MCLAUGHLIN, W.L; BOYD, A. W.; CHADWACK, K. H.; MCDONALD, J. C.; MILLER, A. **Dosimetry for radiation processing.** Great Britain: Taylor e Francis, 1989.

MIGUEZ, C. Q. **Influência da exposição às radiações no desempenho de um compósito de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC) – Aplicação em estabelecimentos de Saúde Rio De Janeiro.** Instituto Militar de Engenharia-UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2013.

MUKHERJEE, R. **Radiation: a means of sterilization.** IAEA Bulletin, v.17, n.6, p.28-37, 1975.

NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. **Encyclopedia of PVC**. V. 1, p. 271, New York: Marcel, 1976.

NETO, M. B. PVC preservando o meio ambiente. Disponível em <<http://pvc.org.br/conhecimento/artigos-tecnicos/pvc-preservando-o-meio-ambiente-%E2%80%93-2007>>. Acesso em: 17 jun. 2018 (2007).

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

OLIVEIRA, Y.M.B. **Estudo do efeito de processo de esterilização nas propriedades de interesse para compostos de PVC plastificado utilizado na confecção de bolsas para a coleta e transfusão de sangue**. Universidade de Campinas, Campinas-SP, 1991.

PALOU, E. MALO, A. L. CÁNOVAS, G. V. B. CHANES, J. W. SWANSON, B. G. **Polyphenoloxidase activity and color of blanched and high hydrostatic pressure treated banana puree**. Journal of Food Science, v. 64, n. 1, p. 42-45, 1999.

PANZARINI, L. C. G. A. **Efeito da radiação ionizante no Poli(cloreto de Vinila) nacional**. 1996. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP, 1996.

PEDROZO, T.; ZAWADSKLi, S. & RAMOS, L. **“Desenvolvimento de plastificante alternativo para PVC à partir do óleo de milho”**. Relatório de atividades. Universidade Federal do Paraná, Departamento de química, Curitiba (2007).

PELISSARI, F. M. et al. **Constrained mixture design applied to the development of cassava starch – chitosan blown films**. Journal of Food Engineering, v.108,n.2, p. 262-267, 2012.

PETRE, A. L. BUDRUGEAC, P. SEGAL, E. **Thermal degradation of polyvinyl chloride**. J Therm Anal Calorim., 56, 1065, 1999.

PHILLIPS, G. O. ARTHUR Jr, J.C. **Effects of high-energy radiation on physical and chemical properties of purified fibrous cellulose.** In: NEVELL, T.P.; ZERONIAN, S.H. (Eds.). Cellulose chemistry and its applications. Chichester, UK: Ellis Horwood, 1985.

PIATTI, T. RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais.** Maceió, AL, p.51, 2005.

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

POINTING, S.B.; JONES, E.B.G.; JONES, A.M. **Decay prevention in water logged archaeological wood using gamma irradiation.** International Biodeterioration & Biodegradation, v.42, p.17-24, 1998.

PORTO, K. M. B. G. **Efeitos da radiação gama (Cobalto-60) nas principais propriedades físicas e químicas de embalagens compostas por papel grau cirúrgico e filme plástico laminado, destinadas à esterilização de produtos para a saúde.** São Paulo, IPEN-USP, 2013.

QIAN, J.W. DU, Z.Q. **A new one-point intrinsic viscosity.** Acta Polymer. Sin., 2, 113, 1998.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros.** São Paulo. Artliber, 2000.

Rhim, J., Wu, Y., Weller, C., & Schnepf, M. (1999). Physical characteristics of a composite film of soy protein isolate and propylene-glycol alginate. Journal of Food Science, 64(1), 149–152.

RIBEIRO, M.V. **Procedimentos para avaliação da degradação de reservatórios de polietileno para água potável expostos a intempéries.** São Paulo. 2004.

RIBEIRO, S. M. R. **Caracterização e avaliação do potencial antioxidante de mangas (*Mangifera indica* L.) cultivadas no estado de Minas Gerais.** Viçosa – MG: Universidade federal de Viçosa, 149p. 2006.

RIZZO, M.M.; MACHADO, L.D.B.; BORRELY, S.I.; SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; FARAH, J.P.S.; SCHUMACHER, R. I. **Effects of gamma rays on a restored painting from the XVIIth century.** Radiation Physics and Chemistry, v.63, p.259-263, 2002.

RODOLFO JR. A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC.** São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002. 2ª edição revista ampliada. 2006.

RODOLFO, A. Jr.; MEI, L.H. **Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC.** São Paulo: ProEditores/Braskem, 2007.

ROSEN, S.L. **Fundamental principles of polymeric materials.** J. Wiley & Sons, New York, 1993.

SANTANA, A. L.; NODA, L.K.; PIRES, A. T.; BERTOLINO, J. R. **Poly(4-vinylpyridine)/cupric salt complexes: spectroscopy and thermal properties.** Polymer Testing, v.23, n.7, p.839-845, 2004.

SANTOS, J.C. et al. **In vitro antimicrobial activity of essential oils from oregano, garlic, clove and lemon against pathogenic bacteria isolated from *Anomalocardia brasiliana*.** Ciências Agrárias, Londrina, v. 32, n. 4, p. 1557-1564, out./dez. 2011.

SCHNABEL, W. **Polymer degradation – Principles and practical applications.** New York: Macmillan Publishing Co. Inc, cap. 5, p. 79 – 156. 1981.

SHACKELFORD, J. F. **Ciências dos Materiais.** 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008.

SILVA, C. F. **Desenvolvimento e avaliação de filme ativo a base de PVC incorporado com óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*).** Recife, UFPE, 2016.

SILVA, F. F.; AQUINO, K. A. S.; ARAÚJO, E. S.; **Effects of gamma irradiation on poly(vinyl chloride)/polystyrene blends: investigation of radiolytic stabilization and miscibility of the mixture.** Polymer Degradation Stability. v. 93, p. 203 - 219, 2008

SILVA, L. A.; AQUINO, K. A. S.; ARAUJO, E.S.; ABATH, E.R.; FILHO, J.M.S. **Influência do óleo da borra do café no Poli (cloreto de vinila).** v.16, p.206-212, 2015.

SILVA, R. A; PETTER, C. O; SCHNEIDER, I. A. H. **Avaliação de perda da coloração artificial de ágatas.** Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 60(3): 477-482, jul. set. 2007.

SILVA, R. F.; GÓIS, L. M. N. **Tecnologias para a produção e purificação do PVC.** Revista CIATEC, Salvador – BA, vol.5 (1), p.p.12-26, 2013.

SILVA, W.B. **Estudo comparativo da influência de sais inorgânicos e estabilizadores amínicos bloqueados (HAS) nas propriedades do PMMA e do PVC expostos à radiação gama.** Recife, UFPE, 2009.

SILVA, W.B.; AQUINO, K. A. S.; VASCONCELOS, H. M.; ARAÚJO, E.S. **Influence of copper chloride and potassium iodide mixture in poly(vinyl chloride) exposed to gamma irradiation.** Polymer Degradation and Stability. v.98, p. 241-245, 2013.

SILVEIRA, E. **Casa de Plástico – Polímeros substituem tijolos de argila e dormentes de ferrovias.** Revista Pesquisa FAPESP, São Paulo, ed. 190, dez. 2011.

SILVERSTEIN, R. M. WEBSTER, F. X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** John Wiley & Sons, Inc. New York, ed. 6, 1998.

SKIENS, W.E. **Sterilizing radiation effects on selected polymers.** Radiat. Phys. Chem., v.15, 1980.

SOLOMO, O. CIUTA, Z. Z. **Determination of the intrinsic viscosity of polymer solutions by a simple determination of viscosity.** Appl. Polym. Sc., 6, 663, 1962.

SONNTAG, C. **The chemical basis of radiation biology.** London: Taylor & Francis, 1987.

STEPANIK, T. M.; RAJAGOPAL, S.; EWING, D.; WHITEHOUSE, R. **Electron-processing technology: a promising application for the viscose industry.** Radiation Physics and Chemistry. V.52, p.505-510, 1998.

TAHIRA, B. E. KHAN, M. I. SAEED, R. AKHWAN, S. **International Journal of Research.**, 1, 732, 2014.

TAVARES, M.K.; PEREIRA, R.G.F.A.; NUNES, C.A.; **Pinheiro ACM “Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicação à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café”,** Quim. Nova, 35, 1164 (2012).

TAWFIK, S.Y. ASSAD, J.N. SABAA, M.W. **Thermal and mechanical behaviour of flexible poly(vinyl chloride) mixed with some saturated polyesters.** Polymer Degrad Stab., 91, 385, 2006.

TITOW, W.V. **Stabilizers: General aspects,** in: PVC technology, 4.ed, W.V. Titow (ed.), Londres: Elsevier Applied Science Publisher, 1984.

TOMAZELLO, M.G.C. **A aplicabilidade da radiação gama no controle de fungos que afetam papéis.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, 1994.

TRINDADE, L. C.; VIANA, F. M. P.; CARDOSO, J. E.; SARAIVA, H. A. O.; FERREIRA, M. A. S. V.; MARIANO, R. L. R. **First report of a bacterial leaf and fruit spot of cashew nut (*Anacardium occidentale*) caused by *Xanthomonas campestris* pv. *mangiferaeindicae* in Brazil.** Plant Disease. St. Paul, v. 91, p. 1361, 2007.

VIEIRA, P. A. F. **Caracterização dos resíduos da manga (*Mangifera indica L.*) e efeitos sobre o desempenho e os parâmetros bioquímicos em frangos de corte.** Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2007.

VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; ALMEIDA, Y. M. B. **Estudo de propriedades de PVC modificado com grupos alquila e benzila.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, n. 3, p. 207-211, 2005.

VINHAS, G.M.; SOUTO-MAIO R.M.; ALMEIDA, Y.M.B. **“Radiolytic degradation and stabilization of poly(vinylchloride)”**, Polym. Degrad. Stab., 83, 429 (2004).

WANG, R. R. **Cloreto de Polivinil – PVC.** UFPR, Curitiba.2013.

WILSON, A. S. - **“Plasticisers Principles and Practice”**. The Institute of Materials, Cambridge (1995).

YANRU,Z., PANDEY,M., PRASAD, N.K., SRIVASTAVA, G.C. **Ripening associated changes in enzymes and respiratory activities in three varieties of mango (*Mangifera indica L.*)**. Indian J. Plant Physiol. v. 38, n.1, p.73-6, 1995.

ZAWADZKI, S. F.; PEDROZO, T.H., RAMOS, L.P. **Estudo do uso de plastificantes de fontes renováveis em composição de PVC.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 4, p. 263-270, 2009.

APÊNDICE A – GRÁFICOS REFERENTES AO CÁLCULO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA A) PVC; B) PVC/GEEM-E E C) PVC/OEEM-P

