



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

LINDOMAR AVELINO DA SILVA

**UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DO CAFÉ COMO ADITIVO SUSTENTÁVEL
NA MATRIZ DO POLI (CLORETO DE VINILA) EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA**

Recife

2019

LINDOMAR AVELINO DA SILVA

**UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DO CAFÉ COMO ADITIVO SUSTENTÁVEL
NA MATRIZ DO POLI (CLORETO DE VINILA) EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA**

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

Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos na Indústria e Medicina

Orientadora: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino

Recife

2019

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

S586u Silva, Lindomar Avelino da.
Utilização do óleo da borra do café como aditivo sustentável na matriz do Poli (cloreto de vinila) exposto à radiação gama. / Lindomar Avelino da Silva. - Recife, 2019.
146 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2019.
Inclui referências, apêndices e anexo.

1. Engenharia nuclear. 2. Poli (cloreto de vinila). 3. Radiação ionizante. 4. Estabilizante térmico. 5. Óleo da borra do café. 6. Sustentabilidade. I. Aquino, Kátia Aparecida da Silva, orientadora. II. Título.

LINDOMAR AVELINO DA SILVA

**UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DO CAFÉ COMO ADITIVO SUSTENTÁVEL
NA MATRIZ DO POLI (CLORETO DE VINILA) EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA**

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

Aprovada em 08 / 08 / 2019

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Katia Aparecida da Silva Aquino (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Elmo Silvano Araújo (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Renata Francisca da Silva Santos (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Gloria Maria Vinhas (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Juliana de Almeida Yanaguizawa Lucena (Examinadora Externa)
Instituto Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças e iluminado meu caminho, para que pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais, **Severina e Ivanildo**, que não me deixaram desistir e me mostrando que sou capaz de chegar onde desejo. Ao meu esposo, **André Ferreira**, por me fazer enxergar minhas capacidades, por sua atenção, incentivo e carinho. Às minhas irmãs, **Lucimar e Lucineia**, por todos os conselhos e opiniões que contribuíram para a escrita deste trabalho.

À minha orientadora, professora **Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino**, pela amizade e confiança, pelos ensinamentos, por ter me disponibilizado tempo, pela dedicação e compreensão no auxílio da concretização dessa tese.

Aos professores do grupo de pesquisa Aplicações das radiações em sistemas poliméricos e nanoestruturas **Elmo Araújo, Patrícia Araújo e Renata Santos** pelas discussões que contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento deste trabalho e por aceitarem participar da banca de defesa.

Aos professores **Juliana Almeida, Glória Vinhas e Pietro Paolo**, pelas contribuições e sugestões no comitê de acompanhamento. À professora **Ana Paula Pacheco** por me acolher no estágio à docência e contribuir para mais essa etapa de formação e por aceitar participar da banca da defesa.

Aos Técnicos da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental/UFPE, pelas análises de RMN e CG/MS. Ao CETENE, na pessoa de **Joana Silva**, pelas análises viscosimétricas e GC/FID. À amiga **Fabiana Aquino** e ao CENAPESQ/UFRPE, pela colaboração nas análises físico-química do óleo de café. À amiga **Jaqueline** do Departamento de Economia Doméstica/UFRPE pelas análises de colorimetria. Aos amigos **Paulo e Isabel** que ajudaram nas análises de MEV e nas discussões dos textos.

Ao amigo **Carlos Henrique** e ao professor **Dr. Maurício Santos**, do Departamento de Engenharia Química/UFPE pela contribuição com os ensaios mecânicos. Ao GAMALAB – UFPE, na pessoa de **André**, pela atenção na irradiação das amostras.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, em especial **Thaíses, Valdilene, Andreza e Paulo Victor**, pela amizade, pelas horas de estudo e conversas. Sem vocês essa trajetória não seria tão prazerosa.

A todos que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho meu eterno **AGRADECIMENTO**.

RESUMO

Produtos comerciais de poli(cloreto de vinila), PVC, são formados a partir da combinação do polímero puro com aditivos que dão propriedades necessárias para o uso final. Em aplicações como os dispositivos médicos, o PVC pode ser esterilizado via radiação gama. Como consequência a radiação ionizante pode promover alterações nas propriedades do polímero, devido à cisão ou reticulação das cadeias poliméricas e tais alterações podem refletir em suas propriedades físicas. Por outro lado, o PVC apresenta baixa estabilidade térmica e em sua produção comercial são adicionados estabilizantes térmicos comerciais. Nesta pesquisa, o óleo extraído da borra do café (OBC), nas concentrações de 0,5% e 1,0% (m/m) foi incorporado ao PVC e corpos de prova foram produzidos industrialmente. Também foi avaliado o potencial do OBC como estabilizante térmico em substituição ao estabilizante térmico comercial. As amostras de PVC foram irradiadas com radiação gama em temperatura ambiente e ar atmosférico, na dose de 25 kGy (taxa de dose igual a aproximadamente 3,032 kGy/h). A fim de analisar o comportamento do óleo exposto à radiação, foi realizada a caracterização físico química do OBC em diferentes doses de irradiação. Os resultados indicaram que o OBC apresenta uma boa estabilidade radiolítica. As análises dos corpos de prova de PVC mostraram que a adição do OBC minimiza o efeito radiolítico no PVC, podendo assim, ser utilizado como um aditivo em grades industriais de PVC que necessitem ser expostas à radiação. Para as formulações contendo o OBC como substituto do aditivo comercial, destinado a proteção térmica, não apresentaram alterações significativas nas propriedades analisadas, isto é, o OBC pode ser utilizado como um estabilizante térmico sustentável em composições comerciais de PVC. Cabe ressaltar que não foi realizado nenhum pré-tratamento no OBC que promovesse modificação em sua composição ou estrutura. Assim, a utilização do OBC, oriundo de um descarte, significa um novo aditivo sustentável para a indústria de polímeros.

Palavras-chave: Poli(cloreto de vinila). Radiação ionizante. Estabilizante térmico. Óleo da borra do café. Sustentabilidade.

ABSTRACT

Commercial products of polyvinyl chloride, PVC, are formed from the combination of the pure polymer with additives and provide the properties required for the final use. In applications such as medical devices, PVC can be sterilized via gamma radiation. As consequence, ionizing radiation may promote changes in polymer properties due to scission or crosslinking of the polymer chains and such changes may reverberate on their physical properties. On the other hand, PVC has low thermal stability and in commercial production, commercial thermal stabilizers are added. In this research, the oil extracted from the coffee grounds oil (OGC), at concentrations of 0.5% and 1.0% (m / m) was incorporated into the PVC and test bodies were produced industrially. The potential of OGC as a thermal stabilizer in place of the commercial thermal stabilizer was also evaluated. The PVC samples were irradiated with gamma radiation at room temperature and atmospheric air, at the dose of 25 kGy (dose rate about 3,022 kGy/h). In order to analyze the behavior of the oil exposed to the radiation, physical chemical characterization of the OGC was carried out at different irradiation doses. The results indicated that the OGC has a good radiolytic stability. The analysis of the PVC specimens showed that the addition of OGC minimize the radiolytic effect in the PVC and can therefore be used as an additive in PVC industrial grids that need to be exposed to radiation. However, the formulations containing the OGC as a substitute for the commercial additive, intended for thermal protection, did not present significant changes in the properties analyzed, that is, the OGC can be used as a thermal stabilizer sustainable in commercial compositions of PVC. It should be noted that no pretreatment was carried out in the oil that could promote modification in its composition or structure. Thus, the use of OGC from a disposal means a new sustainable additive for the polymer industry.

Keywords: Poly (vinyl chloride). Ionizing radiation. Thermal stabilizer. Coffee grounds oil. Sustainability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Reação de polimerização do monômero cloreto de vinila.....	20
Figura 2 – Mecanismo de poliadição via radical livre: etapa de iniciação.	20
Figura 3 – Mecanismo de poliadição via radical livre: etapa de propagação.....	21
Figura 4 – Mecanismo de poliadição via radical livre: etapa de terminação por desproporcionamento.	21
Figura 5 – Mecanismo de poliadição via radical livre: etapa de terminação por combinação.	21
Figura 6 – Mecanismo do efeito Compton.....	23
Figura 7 – Cisão homolítica das ligações C-C no poli(cloreto de vinila).....	24
Figura 8 – Reticulação entre as macromoléculas individuais.	24
Figura 9 – Formação de produtos insaturados na cadeia polimérica do PVC após degradação radiolítica.	25
Figura 10 – Mecanismo de desidrocloração do PVC e suas etapas.....	26
Figura 11 – Curvas de tensão em função da deformação sob tração para as diversas amostras de PVC rígido, DOP (Ftalato de dioctila) e PVC aditivado com fibra de vidro: com ausência de compatibilizante (A), contendo compatibilizante OH (B) e contendo compatibilizante COOH (C).....	28
Figura 12 – Mecanismo de desidrocloração do PVC.....	30
Figura 13 – Termograma do PVC com diferentes plastificantes: Ftalato de dioctila (DOP), Adipato de dioctila (DOA), triacetina (TRIA) e Viernol (VIER).....	31
Figura 14 – Mecanismo de estabilização térmica do PVC utilizando compostos de estanho..	32
Figura 15 – Mecanismo de estabilização térmica do PVC utilizando carboxilato de Zinco. ..	32
Figura 16 – Número de patentes mundiais concedidas sobre estabilizadores térmicos para o PVC.	33
Figura 17 – Neutralização do HCl por óleo de soja epoxidado.....	33
Figura 18 – Representação da interação de aditivo tipo ftalato entre duas cadeias poliméricas de PVC.....	37
Figura 19 – Viscosidade dos corpos de prova do PVC e PVC/OBC irradiado nas doses 10, 25, 50 e 100 kGy e não irradiado.....	47
Figura 20 – Espectro de ^1H RMN do OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.....	62
Figura 21 – Cromatograma dos ésteres metílicos do OBC irradiado e não irradiado.	65
Figura 22 - FTIR do OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiados na região de frequência entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1}	68

Figura 23 – Gráficos de scores (A) e X-loadings (B) da PCA para o OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.	69
Figura 24 – Termogramas do OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.	71
Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV das formulações de PVC: A) Amostra 1, B) Amostra 2 e C) Amostra 3.	73
Figura 26 – Espectros de FTIR das formulações de PVC: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.	74
Figura 27 – Gráficos de scores (A) e X-loadings (B) da PCA para as formulações de PVC, na região entre 600 e 1000 cm^{-1} : Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.	76
Figura 28 – Espectros de FTIR das formulações de PVC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado: A) Amostra 1, B) Amostra 2 e C) Amostra 3.	78
Figura 29 – Gráficos de scores (A) e X-loadings (B) da Amostra 1 irradiada na dose de 25 kGy e não irradiada.	80
Figura 30 – Gráficos de scores (A) e X-loadings (B) da Amostra 2 irradiada na dose de 25 kGy e não irradiada.	81
Figura 31 – Gráficos de scores (A) e X-loadings (B) da Amostra 3 irradiada na dose de 25 kGy e não irradiada.	82
Figura 32 – Constante de Huggins para o PVC plastificado.	83
Figura 33 – Estrutura básica dos triglicerídeos e seus pontos reativos.	84
Figura 34 – Gráfico do índice de degradação versus dose de irradiação (kGy) das amostras de PVC: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.	87
Figura 35 – A) Ensaio do DPPH (2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil) - hidrazil) puro; B) Ensaio do BHT (di-terc-butil fenol) e DPPH; C) Ensaio do óleo da borra do café e DPPH.	89
Figura 36 – Mecanismo quencher para óleo no PVC.	89
Figura 37 – Termograma das formulações de PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.	92
Figura 38 – Termograma das formulações de PVC plastificado antes e após a irradiação na dose de 25 kGy: A) Amostra 1, B) Amostra 2 e C) Amostra 3.	93
Figura 39 – Análise de migração de aditivos de processamento das formulações de PVC plastificado em n-heptano: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.	98
Figura 40 – Análise de migração de aditivos de processamento em n-heptano após a irradiação na dose de 25 kGy: A) Amostra 1, B) Amostra 2 e C) Amostra 3.	99
Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV das formulações de PVC plastificado: A) Amostra 1, B) Amostra 4 e C) Amostra 5.	101

Figura 42 – Espectros de FTIR das formulações de PVC plastificado: A) Amostra 1, B) Amostra 4 e C) Amostra 5.	102
Figura 43 – Gráficos de scores (A) e X-loadings (B) da PCA para as formulações de PVC, na região entre 600 e 1000 cm ⁻¹ : Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.....	103
Figura 44 – Espectros de FTIR das formulações de PVC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.....	104
Figura 45 - Gráficos de scores (A) e X-loadings (B) da Amostra 4 irradiadas na dose de 25 kGy e não irradiada.....	106
Figura 46 - Gráficos de scores (A) e X-loadings (B) da Amostra 5 irradiadas na dose de 25 kGy e não irradiada.....	107
Figura 47 – Gráfico do índice de degradação versus dose de irradiação (kGy) das amostras de PVC: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.	110
Figura 48 – Termograma das formulações de PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.....	112
Figura 49 – Termograma das formulações de PVC irradiadas na dose de 25 kGy e não irradiadas: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.....	113
Figura 50 – Análise de migração de aditivos de processamento nas formulações de PVC plastificado em n-heptano: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.....	118
Figura 51 – Análise de migração de aditivos de processamento nas formulações de PVC plastificado em n-heptano após a irradiação na dose de 25 kGy: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.....	120
Figura 52 – Espectro de ¹ H RMN do OBC irradiado na dose de 10, 50 e 100 kGy e não irradiado.	140
Figura 53 – DTGA do OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.....	141
Figura 54 – DTGA das formulações de PVC irradiadas na dose de 25 kGy e não irradiadas: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.....	142
Figura 55 – DTGA das formulações de PVC irradiadas nas doses 25 kGy e não irradiadas: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.....	143
Figura 56 – Produção por ano-safra.....	144
Figura 57 – Indicadores do desempenho da cafeicultura Brasileira de 1996 a 2016.....	145
Figura 58 – Evolução do consumo interno do café no Brasil	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeito da reticulação e cisão nas propriedades em materiais poliméricos após exposição à radiação gama.	24
Tabela 2 – Temperaturas de degradação térmica do PVC contendo estabilizante Ca/Zn e Ca/Zn-ESO, tendo ESO como co-estabilizante térmico.	34
Tabela 3 – Principais tipos de aditivos para o PVC e seus efeitos na formulação.	36
Tabela 4 – Valores de temperatura de transição vítrea (Tg) para as formulações de PVC com diferentes tipos de plastificantes.	38
Tabela 5 – Viscosidade obtidas para filmes de PVC e PVC/CuS.	44
Tabela 6 – Análise mecânica obtida para filmes de PVC controle e PVC/sais.....	45
Tabela 7 – Viscosidade obtida de filmes de PVC/Sb ₂ S ₃	46
Tabela 8 – Viscosidade obtida para filmes de PVC e PVC/OBC.....	47
Tabela 9 – Equações utilizadas para análise físico-química do OBC a partir do espectro integrado de ¹ H RMN (Carneiro et al., 2005).....	53
Tabela 10 – Fator de contribuição de alguns ésteres metílicos.	54
Tabela 11 – Composição dos corpos de prova de PVC plastificado em pcr.....	55
Tabela 12 – Análise físico – química do OBC irradiado nas doses 10, 25 50 e 100 kGy e não irradiado obtidos por ¹ H RMN.....	63
Tabela 13 – Comparação das técnicas ¹ H RMN e análise de volumétrica para o OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.	67
Tabela 14 – Comparação das técnicas ¹ H RMN e GC/FID para os valores de índice de iodo do OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.	67
Tabela 15 – Resultado da análise viscosimétrica para o OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.....	70
Tabela 16 - Bandas características no espectro do PVC plastificado na região entre 4000 cm ⁻¹ e 500 cm ⁻¹ adaptado de Silverstein (2013).	75
Tabela 17 - Análise viscosimétrica das formulações de PVC em diferentes doses de irradiação.	86
Tabela 18 – Ensaio de tração do PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.....	91
Tabela 19 – Análise térmica da primeira etapa de degradação térmica do PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.....	94
Tabela 20 – Análise térmica da segunda etapa de degradação térmica do PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.....	95

Tabela 21 – Análise colorimétrica para as formulações de PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.....	96
Tabela 22 – Diferença total de cor entre as formulações de PVC plastificado: Amostra 1 x Amostra 2 e Amostra 1 x Amostra 3.....	96
Tabela 23 – Diferença total de cor das formulações de PVC após irradiação na dose de 25 kGy: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.....	97
Tabela 24 - Análise viscosimétrica das formulações do PVC em diferentes doses de irradiação.	109
Tabela 25 – Ensaio de tração do PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.....	111
Tabela 26 – Análise térmica da primeira etapa de degradação térmica: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.....	114
Tabela 27 – Análise térmica de segunda etapa de degradação térmica: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.....	115
Tabela 28 – Análise colorimétrica das formulações de PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.	117
Tabela 29 – Diferença total de cor entre as formulações de PVC plastificado: Amostra 1 x Amostra 4 e Amostra 1 x Amostra 5.....	117
Tabela 30 – Diferença total de cor entre as formulações de PVC após irradiação na dose de 25 kGy: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

η_{cin}	Viscosidade cinemática
η_{esp}	Viscosidade específica
η_{red}	Viscosidade reduzida
η_{rel}	Viscosidade relativa
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
1H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
AGL	Ácidos graxos livres
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Attenuated total reflection
BHT	Di-terc-butil metil fenol
Ca	Cálcio
CMNE	Comando Militar do Nordeste
CuS	Sulfeto de cobre
DE	Diferença total de cor
DEHP	di-2-etilhexil ftalato
DOA	Adipado de dioctila
DOP	Ftalato de dioctila
DPPH	2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil) - hidrazil
EAOSE	Ésteres alílicos do óleo de soja epoxidado
EDTA	Ethylenediamine tetraacetic acid
EEOSEA	Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido acético
EEOSEB	Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido benzóico
EEOSEF	Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido fórmico
EME	Ésteres etílicos de óleo de milho epoxidado
ESO	Óleo de girassol epoxidado
HALS	Hindered Amine Light Stabilizer

HCl	Cloreto de hidrogênio
HDPE	Polietileno de alta densidade
IA	Índice de acidez
ID	Índice de degradação
IE	Índice de escurecimento
II	Índice de iodo
IP	Índice de peróxido
IS	Índice de saponificação
IY	Índice de amarelecimento
KH	Constante de Huggins
KI	Iodeto de potássio
KOH	hidróxido de potássio
L	Ácido linoleico
Ln	Ácido linolênico
MCV	Monômero cloreto de vinila
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MM	Massa molar
Mv	Massa molar viscosimétrica média
NaOH	Hidróxido de sódio
O	Ácido oleico
OBC	Óleo da borra do café
OM	Óleo de mamona
OSEA	Óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido acético
OSEF	Óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido fórmico
OVM	Óleo vegetal modificado
OVME	Óleo vegetal modificado e epoxidado
PCA	Principal Component Analysis
pcr	Partes por cem de resina
ppm	Partes por milhão
PS	Poliestireno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
R _{oa}	Razão entre prótons oleofínicos e alifáticos
rpm	Rotação por minuto

Sb_2S_3	Sulfito de antimônio
T_{endset}	Temperatura final de degradação
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
T_{inicial}	Temperatura inicial de degradação
T_{final}	Temperatura final de degradação
T_{inflect}	Temperatura da taxa máxima de degradação
T_m	Temperatura de fusão cristalina
T_{onset}	Início da deflexão da curva térmica
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1	Poli (cloreto de vinila) - PVC.....	20
2.2	Efeitos da radiação ionizante no PVC	22
2.3	Propriedades do PVC submetido à radiação gama.....	27
2.3.1	Propriedades mecânicas.....	27
2.3.2	Propriedades ópticas	29
2.4	Propriedades térmicas do PVC	29
2.5	Métodos de esterilização do PVC.....	34
2.5.1	PVC aplicado em embalagens de alimentos	34
2.5.2	PVC aplicado em artefatos médicos.....	35
2.6	Aditivos no PVC comercial	36
2.6.1	Aditivos comerciais.....	36
2.6.2	Óleos vegetais	39
2.6.3	Óleo da borra do café.....	41
2.6.4	Aditivos estabilizantes radiolíticos para o PVC.....	42
2.7	Aplicações da borra do café	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1	Extração do óleo da borra do café (OBC)	50
3.2	Caracterização do óleo da borra do café (OBC)	50
3.2.1	Caracterização físico-química do OBC por volumetria	50
3.2.2	Ressonância Magnética Nuclear de Prótons	52
3.2.3	Cromatografia gasosa	53
3.2.4	Análise do óleo da borra do café como capturador de radicais livres.....	54
3.3	Confecção e irradiação das amostras.....	55
3.3.1	Confecção dos corpos de prova de PVC.....	55
3.3.2	Irradiação dos corpos de prova e óleo da borra do café	56
3.4	Caracterização dos corpos de prova de PVC	56
3.4.1	Microscopia de varredura eletrônica dos corpos de prova de PVC	56
3.4.2	Análise espectroscópica no infravermelho com transformada de Fourier dos corpos de prova de PVC	57

3.4.3	Análise viscosimétrica dos corpos de prova de PVC	57
3.4.4	Análise das propriedades mecânicas dos corpos de prova de PVC	59
3.4.5	Análise das propriedades térmicas dos corpos de prova de PVC	59
3.4.6	Análise colorimétrica dos corpos de prova de PVC.....	59
3.4.7	Estudo na migração de aditivos.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1	Óleo da borra do café	61
4.1.1	Extração do óleo da borra do café	61
4.1.2	Caracterização físico-química do OBC pelos espectros de ¹ H RMN	61
4.1.3	Caracterização do OBC por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectroscopia de Massa (GC-FID).....	65
4.1.4	Caracterização físico química do OBC por volumetria.....	66
4.1.5	Espectroscopia no infravermelho com Transformada em Fourier do OBC	68
4.1.6	Análise viscosimétrica do OBC	70
4.1.7	Análise termogravimétrica do OBC.....	70
4.2	Caracterização dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC	72
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC	72
4.2.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada em Fourier dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC	73
4.2.3	Análise viscosimétrica dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC	83
4.2.4	Análise mecânica dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC	90
4.2.5	Análise termogravimétrica dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC ..	91
4.2.6	Análise colorimétrica dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC	95
4.2.7	Análise de migração de aditivos em água e em n-heptano dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC.....	97
4.3	Caracterização do PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial.	100
4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial	100
4.3.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada em Fourier dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial.....	101

4.3.3	Análise viscosimétrica dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial.....	108
4.3.4	Análise mecânica dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial.....	110
4.3.5	Análise termogravimétrica dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial.....	112
4.3.6	Análise colorimétrica dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial.....	116
4.3.7	Análise de migração de aditivos em água e em n-heptano dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial ..	118
5	CONCLUSÕES	121
6	PERSPECTIVAS.....	123
	REFERÊNCIAS	124
	APÊNDICE A – Espectros de ¹H RMN do OBC expostos nas doses 10, 50 e 100 kGy	140
	APÊNDICE B – DTGA do OBC e das formulações de PVC irradiadas na dose de 25 kGy e não irradiadas	141
	ANEXO A – O café no Brasil.....	144

1 INTRODUÇÃO

O Poli (cloreto de vinila) (PVC) é considerado um dos polímeros mais versáteis devido a sua facilidade em reagir com diferentes aditivos. As alterações estruturais provocadas pelos aditivos podem fornecer um material opaco ou transparente, rígido ou flexível, colorido ou translúcido e até suportar diferentes temperaturas (RODOLFO JÚNIOR et al., 2006), possibilitando o PVC ser utilizado em aplicações que vão desde a construção civil, que necessita de materiais mais rígidos, até filmes flexíveis, como bolsas plásticas para diversos usos.

Em algumas de suas aplicações, como embalagem de alimentos e artefatos médicos, o PVC necessita ser esterilizado antes do uso e um dos métodos utilizados é a radioesterilização. Entretanto, quando os sistemas poliméricos são submetidos à esterilização via radiação gama podem ocorrer modificações em suas estruturas moleculares resultando, como efeitos principais/majoritários, a cisão ou reticulação na cadeia principal (CHAPIRO, 1962), que podem alterar algumas propriedades importantes. Assim, faz-se necessário reduzir esses efeitos indesejados na matriz polimérica.

Diversos estudos têm sido realizados para diminuir os efeitos da radiação em filmes de PVC, por meio do uso de aditivos como nanocargas de sais, misturas de sais, e também a incorporação de óleos vegetais (ALBUQUERQUE et al. 2011; FREITAS et al., 2013; LIMA et al., 2013; FACIO et al., 2014 e SILVA, 2015). Os estudos de Lima et al., (2013), no qual foi adicionado o óleo da borra do café (OBC) na concentração de 0,5% (m/m), como aditivo radioestabilizante em filmes de PVC, produzidos em escala laboratorial, mostraram índice de degradação igual a 0,041. Este valor é menor que o valor apresentado pelo PVC controle (0,126) que significa uma redução de 67% das cisões na matriz polimérica.

Ao adicionar OBC à matriz industrial de PVC plastificado, na concentração de 0,5% (m/m), verifica-se que o sistema contendo todos os aditivos de processamento é bastante estável radioliticamente, na dose de 25 kGy. Assim o percentual de OBC utilizado parece não influenciar nessa propriedade, quando aplicado à grade industrial direcionada para a produção de cateter (SILVA, 2015). Assim, os estudos de Lima et al.(2013) e Silva (2015) foram utilizados como base para o desenvolvimento da presente investigação.

O café é uma das bebidas mais consumidas no Brasil. Os dados da Associação Brasileira da Indústria de Café – ABIC- mostram que no período de novembro de 2017 a outubro de 2018 foram consumidas 21 milhões de sacas. Já o consumo per capita equivale a 6,02 kg/ano de café cru e 4,82 kg/ano de café torrado e moído, mantendo o Brasil como o segundo maior consumidor de café no mundo.

Esse alto consumo traz alguns malefícios para o meio ambiente, advindos dos descartes gerados pelo consumo do café. Entre esses resíduos encontra-se a borra do café, que chega a 1,08 milhão de toneladas por ano no Brasil. A borra do café em contato, por um longo tempo e em grandes quantidades, com o solo e a água pode contaminá-los com o óleo presente em sua constituição e pela decomposição da matéria orgânica (ROCHA et al. 2013). Vários pesquisadores tentam, portanto, obter aplicações para esse óleo e assim evitar a contaminação do meio ambiente (MAKKAR; CAMEOTRA, 2002; SANDI, 2003).

Nesta direção, este trabalho teve como objetivo realizar um estudo sobre as propriedades do PVC comercial, específica de cateteres, contendo OBC como aditivo. Foi investigada a ação do óleo da borra do café (OBC) como agente estabilizante do PVC, tanto na degradação radiolítica quanto na degradação térmica, analisada por técnicas de viscosimetria e termogravimetria, respectivamente. Os experimentos foram realizados em cinco amostras de corpos de prova de PVC industrial, contendo aditivos de processamento como plastificantes, cera, estabilizante térmico e OBC, este último com exceção apenas na amostra controle. Em duas das amostras houve a substituição de algum dos aditivos pelo OBC em concentrações distintas.

Discussões sobre as interações intermoleculares e propriedades ópticas também foram realizadas nos sistemas, assim como a análise das propriedades mecânicas, propriedade de muita importância na área industrial, devido a forças ou cargas que alguns materiais poliméricos são submetidos nas diversas aplicações industriais. Para esta análise foram realizados testes de tração.

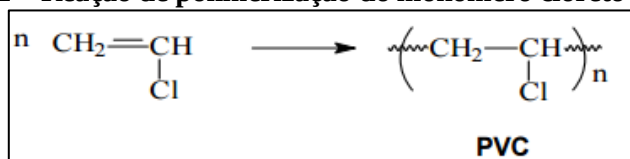
Os resultados deste estudo produzem impactos positivos, pois o OBC é proveniente de um descarte cuja aplicação não só influencia na preservação do meio ambiente, mas destina à indústria de polímeros um aditivo altamente sustentável, por atender as três dimensões da sustentabilidade. Atende a dimensão ambiental, que se refere a ações para evitar danos ao meio ambiente, como a redução da emissão de poluentes e preservação da biodiversidade. A dimensão social, visto que sua extração pode gerar emprego e renda, sendo um produto socialmente justo e acessível a todos. Atende a dimensão econômica, pois o custo para a obtenção do OBC deve ser menos que os aditivos normalmente utilizados (BARBIERI et al. 2010).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Poli (cloreto de vinila) - PVC

O poli (cloreto de vinila) (PVC) é composto por 57% de cloro, proveniente do sal marinho, sendo o radical vinil proveniente do eteno a partir do petróleo e gás natural. O PVC também é produzido a partir do etanol de cana de açúcar (BRITO et al., 2010). É um polímero termoplástico muito versátil, devido a sua possibilidade de interagir com diferentes aditivos. O PVC tem cristalinidade baixa que pode variar de 5 a 15%, e por isso, é considerado um polímero amorfo. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) compreende uma faixa de 78°C a 86°C. Sua obtenção se dá por meio da reação de polimerização do monômero cloreto de vinila, como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Reação de polimerização do monômero cloreto de vinila.

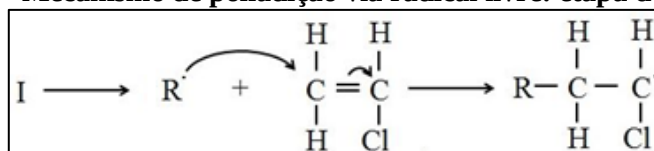


Fonte: Rodolfo Júnior et al., (2006) (Adaptado)

A síntese do PVC acontece por poliadição, onde a cadeia polimérica é formada por meio de reações de adição dos monômeros. A poliadição pode acontecer por meio de três mecanismos: via radicais livres, aniônico e catiônico. O mais utilizado, comercialmente, para produção do PVC é o mecanismo de poliadição via radical livre que está relacionado com as etapas de iniciação, propagação e terminação (RODOLFO JÚNIOR et al., 2006).

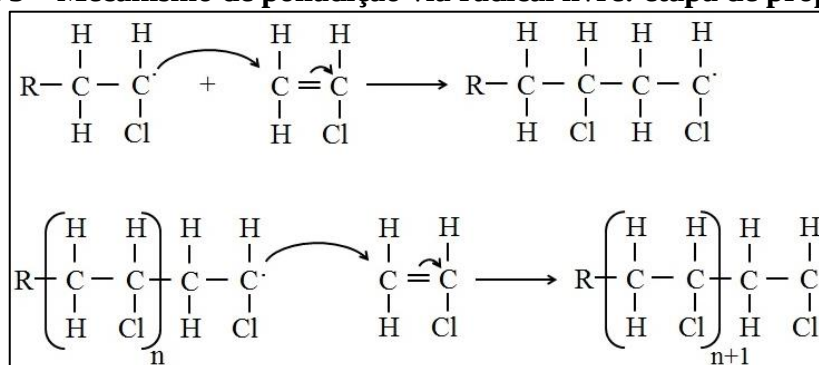
A iniciação corresponde à decomposição de um iniciador (I), formando centros ativos capazes de interagir com as ligações duplas do monômero cloreto de vinila (MCV) (Figura 2).

Figura 2 – Mecanismo de poliadição via radical livre: etapa de iniciação.



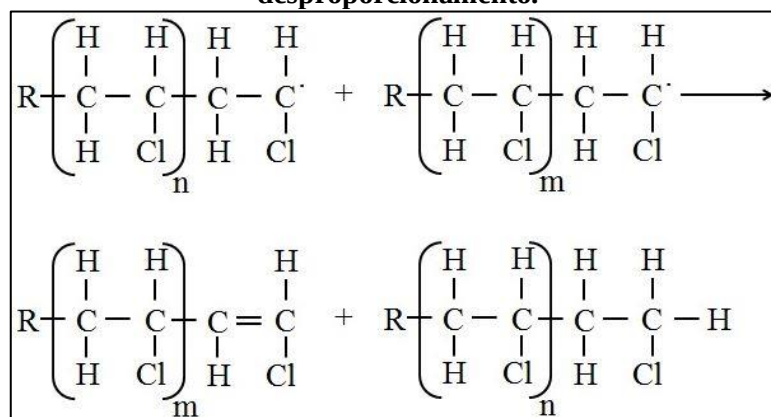
Fonte: Rodolfo Júnior et al., (2006) (Adaptado)

A propagação (Figura 3) consiste na propagação de radicais, em consequência, ocorre o aumento da cadeia polimérica.

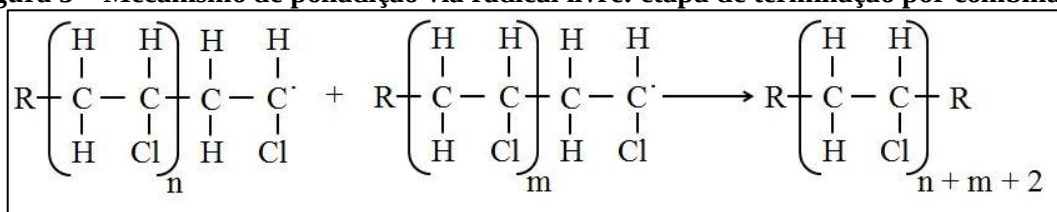
Figura 3 – Mecanismo de poliadição via radical livre: etapa de propagação.

Fonte: Rodolfo Júnior et al., (2006) (Adaptado)

A terminação é onde ocorre a estabilização dos radicais anteriormente formados (ver Figuras 4 e 5). A estabilização pode acontecer por desproporcionamento ou combinação. A diferença entre esses processos é que no desproporcionamento (Figura 4) dois radicais formam duas macromoléculas e na combinação (Figura 5), dois radicais formam uma macromolécula (RODOLFO JÚNIOR et al., 2006).

Figura 4 – Mecanismo de poliadição via radical livre: etapa de terminação por desproporcionamento.

Fonte: Rodolfo Júnior et al., (2006) (Adaptado)

Figura 5 – Mecanismo de poliadição via radical livre: etapa de terminação por combinação.

Fonte: Rodolfo Júnior et al., (2006) (Adaptado)

Sobre as reações de polimerização do monômero cloreto de vinila pode ser realizado via suspensão, emulsão, micro-suspensão, massa ou solução. Na polimerização em suspensão o

produto final apresenta forma de pérolas, partículas esféricas e de tamanho uniforme com diâmetro, normalmente, na faixa de 50 a 200 μm . Na polimerização em emulsão o produto final apresenta partículas na dimensão de 0,1 a 1,0 μm que são separadas por filtração, lavadas e secas. Já em micro-suspensão são produzidas emulsões estáveis com distribuição do tamanho de partícula na faixa de 0,1 a 1,0 μm . E na polimerização em massa as resinas obtidas nesse processo são de alta pureza e apresentam boas propriedades de transparência e estabilidade térmica. As partículas apresentam diâmetro, normalmente, na faixa de 50 a 200 μm .

Segundo Rodolfo Júnior et al. (2006) 80% do PVC consumido no mundo é produzido pela reação de polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão. Cerca de 10 a 15% são obtidos pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão. Já a polimerização em massa e polimerização em solução são outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC, mas possuem pouca representatividade no consumo total dessa resina.

A resina do PVC, na sua forma pura, não possui nenhuma aplicação industrial. Assim, para a fabricação de produtos de PVC se faz necessário a adição de produtos químicos (aditivos). A resina junto aos aditivos de processamento irão determinar as características finais do produto desejado. Dentre as principais características do PVC destacam-se: a boa resistência a fungos e bactérias, isolante térmico e elétrico, retardante de chamas, resistência a intempéries e vida útil em construções superior a 50 anos (INSTITUTO PVC, 2019).

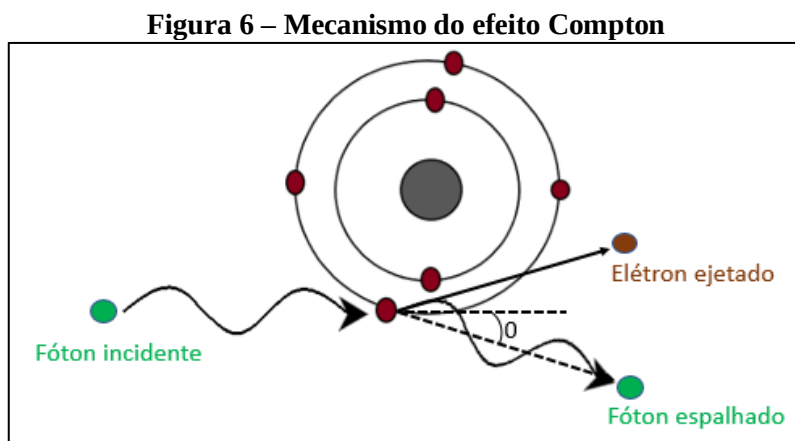
Os compostos de PVC são utilizados na área médica em várias aplicações como na fabricação de bolsas de sangue e soro, tubos endotraqueais e cateteres cardiovasculares. Materiais que necessitam serem esterilizados para o uso, um dos métodos aplicados para a esterilização de artefatos médicos é a esterilização gama, na dose de 25 kGy. A radiação gama pode promover alterações moleculares nos compostos poliméricos resultando, na cisão e reticulação na cadeia principal (CHAPIRO, 1962), podendo modificar propriedades importantes. Assim, se faz necessário conhecer os principais efeitos da radiação gama no polímero aplicado, neste trabalho, o PVC.

2.2 Efeitos da radiação ionizante no PVC

A esterilização por radiação gama se dá por meio da interação dos elétrons liberados a partir da interação dos fótons de raios gama com a eletrosfera dos átomos que compõem os polímeros. Essa interação acontece ao utilizar uma fonte de ^{60}Co ou ^{137}Cs , onde ocorre, predominantemente, o efeito Compton, que é caracterizado pela transferência parcial de energia

do fóton para um elétron orbital que é expulso do átomo, chamado de elétron Compton (CLEGG; VOLLYER, 1991).

No efeito Compton uma parte da energia do fóton incidente é transmitida ao elétron que é acelerado e a outra parte é utilizada na criação de outro fóton com a energia menor que a do incidente (CHAPIRO, 1962). A Figura 6 mostra como o efeito ocorre.



Fonte: Morgon (2008) (Adaptado)

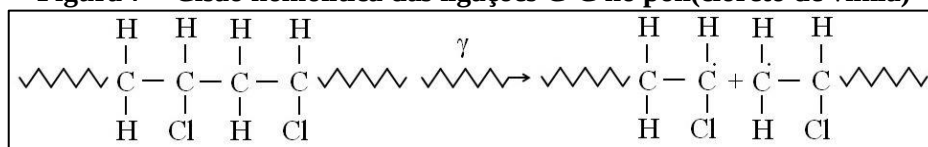
A energia do elétron, é dada pela Equação 1:

$$E_c = E_o - E_y \quad (1)$$

Onde E_o e E_y são, respectivamente, a energia do fóton incidente e a energia do fóton espalhado.

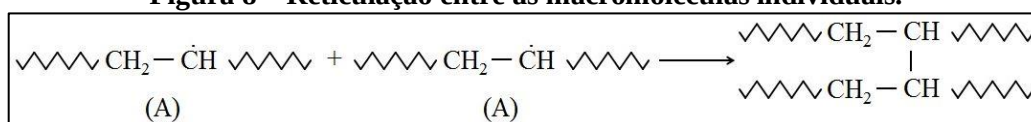
Na radioesterilização, a radiação gama ou feixe de elétrons, ao interagir com as sequências de DNA de microorganismos, provoca a quebra da molécula do DNA, por meio da retirada de elétrons orbitais dessas moléculas. Esse processo é chamado de ionização e tem como consequência a morte desses microorganismos (SILVA et al., 2014). Já com relação à interação dessa radiação ionizante com os polímeros, as mesmas podem causar efeitos indesejáveis em suas propriedades.

Quando os polímeros são irradiados, via radiação gama, eles podem ter alterações nas suas propriedades, devido a modificações na sua estrutura molecular. Os eventos mais comuns que promovem essas modificações estruturais são cisão na cadeia principal e reticulação. A cisão é a quebra homolítica das ligações C-C (Figura 7), este evento reduz a massa molar do polímero e conseqüentemente promove redução da resistência mecânica e térmica do material (KELLENT, 1983).

Figura 7 – Cisão homolítica das ligações C-C no poli(cloreto de vinila)

Fonte: Rodolfo Júnior et al., (2006) (Adaptado)

Na reticulação ocorre o inverso, formam-se ligações químicas entre as macromoléculas individuais (Figura 8), aumentando a massa molar e a resistência mecânica, entretanto, o excesso de reticulação pode tornar o material frágil e quebradiço (SCHNABEL, 1981; CLEGG; COLLYER, 1991).

Figura 8 – Reticulação entre as macromoléculas individuais.

Fonte: Rodolfo Júnior et al., (2006) (Adaptado)

A Tabela 1, mostra de maneira geral, as alterações nas propriedades em polímeros após a exposição à radiação gama, no que se refere à cisão e reticulação (SCHNABEL, 1981; CLOUGH, 1988).

Tabela 1 – Efeito da reticulação e cisão nas propriedades em materiais poliméricos após exposição à radiação gama.

Propriedade	Reticulação	Cisão
Peso molecular	Aumenta	Diminui
Resistência mecânica	Aumenta	Diminui
Dureza	Aumenta	Diminui
Alongamento	Diminui	Aumenta
Solubilidade	Diminui	Aumenta

Fonte: Schnabel (1981) e Clough (1988). (Adaptado)

Cabe salientar que esses fenômenos coexistem e a predominância de um sobre o outro depende da estrutura química do polímero e das condições de irradiação. Além da cisão e reticulação, também ocorre formação de gases e compostos de baixa massa molar pela radiólise do polímero e a formação de ligações insaturadas (BUCHALLA et al., 1993).

Para polímeros que possuem halogênios em sua estrutura molecular, como o PVC, ocorre, principalmente, a predominância da cisão na cadeia principal, como consequência da interação radiolítica (O'DONNELL; SANGSTER, 1970). Entretanto, dependendo da dose de

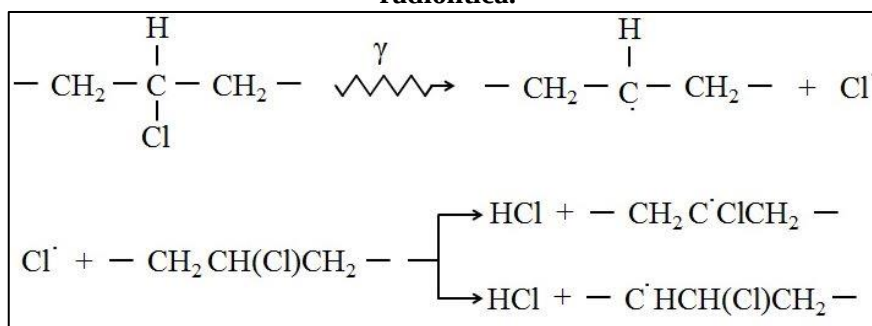
irradiação e das condições do ambiente em que ocorre a irradiação, a reticulação também pode prevalecer na cadeia do PVC, como mostram os estudos de Panzarini (1996) e Silva et al., (2008).

Panzarini (1996) estudou os efeitos da radiação no PVC, variando a dose de 0 a 215 kGy em presença de ar à temperatura ambiente e obteve resultados que mostraram uma redução da massa molar numérica do PVC puro, indicando a predominância na cisão. Já o PVC irradiado na ausência de ar, ocorreu o aumento da massa molar numérica, indicando a reticulação, mostrando que o O₂ é responsável pelas reações de cisão.

Silva et al. (2008) realizaram estudos sobre os efeitos da radiação gama em blendas de PVC e Poliestireno (PVC/PS). O estudo mostrou que quando o PVC puro é submetido à radiação gama, os efeitos de reticulação predominam em baixas doses (0-15 kGy), enquanto em doses mais altas (25-100 kGy) as cisões de cadeias principais são mais evidentes.

A degradação radiolítica do PVC leva a formação de produtos insaturados na cadeia polimérica resultantes da desidrocloração (liberação do HCl), em uma única etapa de acordo com as reações mostradas nas Figura 9 (MIGUEZ, 2013).

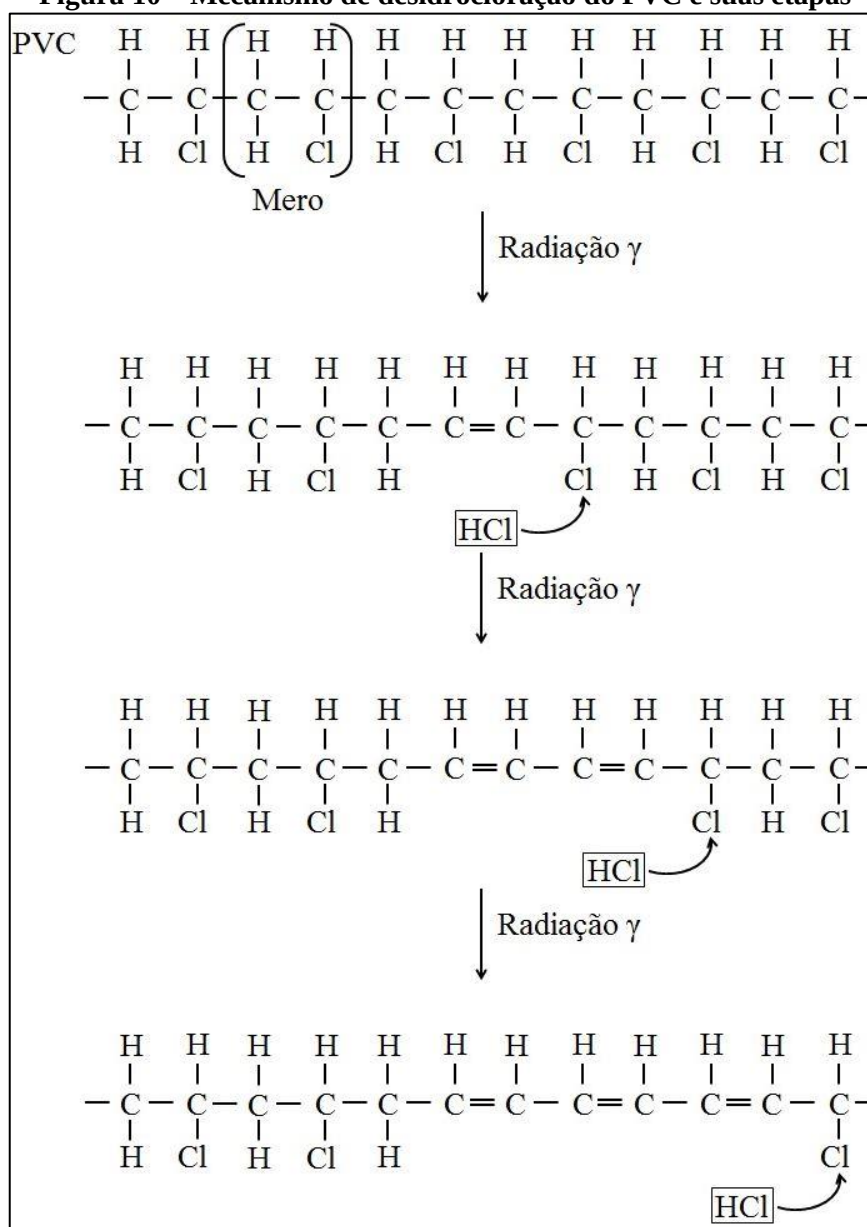
Figura 9 – Formação de produtos insaturados na cadeia polimérica do PVC após degradação radiolítica.



Fonte: Rodolfo Júnior et al., (2006) (Adaptado)

Estudos apontam que o amarelamento do PVC após a irradiação é consequência da formação de poliênicos conjugados provenientes da desidrocloração intramolecular do polímero conforme mostra as reações no esquema da Figura 10 (RODOLFO JÚNIOR et al., 2006). Em produtos comerciais, geralmente, essa coloração é indesejável e para minimizar esse efeito são utilizados estabilizantes e corantes que disfarçam essa alteração de cor.

Figura 10 – Mecanismo de desidrocloração do PVC e suas etapas



Fonte: Rodolfo Júnior et al., (2006) (Adaptado)

Outras propriedades do PVC também são modificadas após irradiação, como o comportamento mecânico. Bastos de Oliveira (1991) realizou um estudo e verificou que após expor o PVC à radiação gama, houve alterações no alongamento na ruptura. Este resultado é devido às interações intermoleculares influenciadas pela massa molecular do polímero que é modificada pela radiação quando ocorre cisão e/ou reticulação na cadeia principal.

Sobre a propriedade térmica, Panzarini (1996) encontrou uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) no PVC puro após irradiação, como consequência da cisão na cadeia principal do polímero. Nesta direção, pode-se observar a importância de estudos de métodos que promovam a estabilização radiolítica do PVC.

2.3 Propriedades do PVC submetido à radiação gama

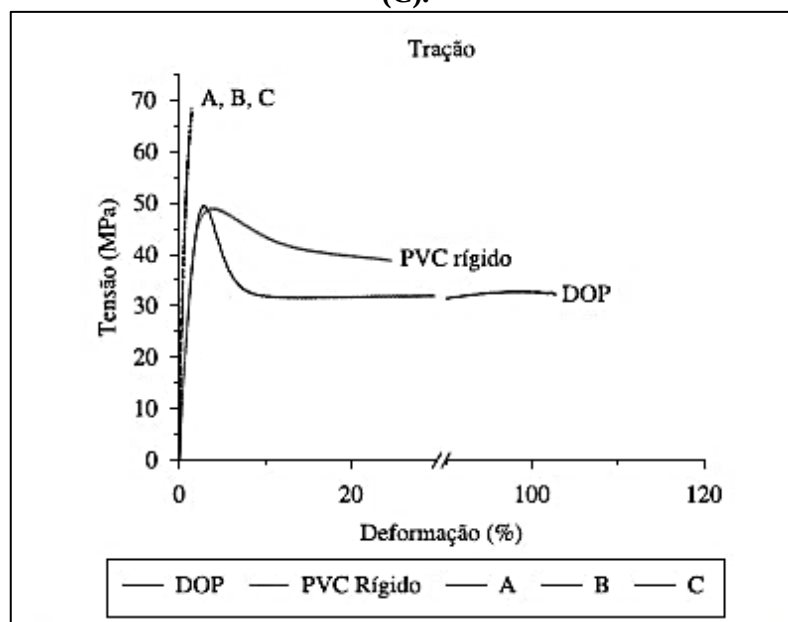
2.3.1 Propriedades mecânicas

No decorrer da degradação radiolítica do polímero algumas propriedades mecânicas como, resistência à tração, módulo de *Young* e alongamento na ruptura podem ser modificadas significativamente devido à cisão ou reticulação que ocorrem na cadeia principal do polímero.

A análise mecânica de materiais poliméricos pode ser realizada por várias técnicas. Ensaio de tração, de compressão, de flexão e de cisalhamento são alguns métodos para obtenção das propriedades mecânicas de um material. O ensaio de tração é um dos métodos mais utilizados para obter as medidas das propriedades mecânicas, por ser um teste relativamente rápido e permitir avaliar diversas propriedades dos materiais (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2013).

No ensaio de tração a amostra é deformada até sua ruptura, obtendo assim uma curva de tensão em função da deformação, conforme mostra a Figura 11. Para a análise do ensaio alguns parâmetros são importantes como o limite de resistência à tração, que é a tensão máxima que a amostra suporta durante a tração; o módulo de elasticidade, este mede a rigidez do material e o alongamento na ruptura, que é determinado por meio da distância final entre as garras que prendem a amostra subtraída pela distância inicial, mostrando o aumento do comprimento do material (FOOK et al., 2005).

Figura 11 – Curvas de tensão em função da deformação sob tração para as diversas amostras de PVC rígido, DOP (Ftalato de dioctila) e PVC aditivado com fibra de vidro: com ausência de compatibilizante (A), contendo compatibilizante OH (B) e contendo compatibilizante COOH (C).



Fonte: Grizzo et al. (2011)

Sobre o efeito da radiação gama nas propriedades mecânicas do PVC, Higazy et al. (1994) observaram que ao aumentar a dose de radiação ocorre uma redução no valor do módulo de elasticidade, os autores afirmaram que esse resultado indica que predominou o efeito da cisão. Concordando com a investigação de Bastos de Oliveira (1991), que afirma que a massa molar exerce influência sobre a referida propriedade. Observa-se com a predominância do efeito radiolítico de cisão uma redução do módulo de elasticidade, ou seja, o polímero torna-se menos rígido.

Goulas et al. (2004) estudaram seis amostras de diferentes polímeros utilizados em embalagens plásticas, entre elas uma blenda polimérica, mistura física de polímeros, de PVC e polietileno de alta densidade (PVC/HDPE). As amostras foram irradiadas nas doses de 5, 10, 30 e 60 kGy e na análise mecânica foi observado que, quando comparado com a amostra não irradiada, houve uma diminuição no alongamento na ruptura de 58% na blenda irradiada na dose de 60 kGy, o que não foi verificado em doses menores. Sabe-se que em doses altas predomina a reticulação no PVC, assim, a redução do alongamento na ruptura pode indicar reticulação no sistema.

Nos trabalhos citados acima, pode-se verificar a influência dos principais efeitos radiolíticos em polímeros, cisão e reticulação nas propriedades mecânicas do PVC.

2.3.2 Propriedades ópticas

A exposição do PVC à radiação provoca a degradação do polímero e formação de sequências poliênicas (grupos cromóforos) e ligações cruzadas na cadeia polimérica. Este fenômeno é observado, normalmente pela mudança de coloração. Estes grupos cromóforos são os principais responsáveis pelo amarelamento das amostras de PVC irradiadas (DOLE, 1973). Panzarini (1996) realizou estudos com PVC irradiado, nas doses de 0 a 150 kGy e concluiu que a coloração pode variar de amarelo, em doses mais baixas, até marrom escuro, em doses elevadas.

Campi et al. (2014) verificaram alterações na coloração de suas amostras de PVC quando expostas às doses crescentes de radiação (0, 50, 100, 250 e 500 kGy), ocorrendo a mudança da coloração branca (dose: 0 kGy) para castanho que variou do claro ao escuro de acordo com o aumento da dose.

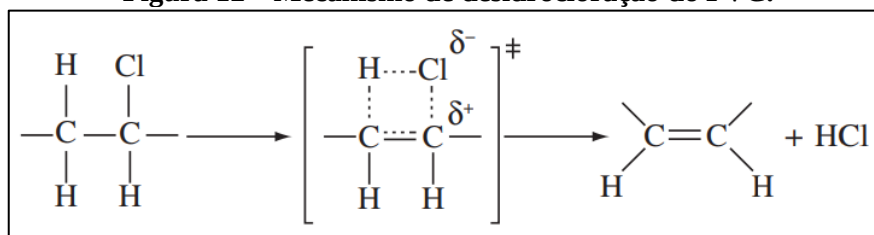
Diante do exposto, verifica-se a importância da utilização de estabilizantes que reduzam este efeito visual no material, para aplicações industriais que considera essa uma característica fundamental para a aplicação do produto final.

2.4 Propriedades térmicas do PVC

O PVC é um polímero que apresenta baixa estabilidade térmica, no que diz respeito à moldagem e aplicações (MOHAMED; AL-MAGRIB, 2002). Assim, a fraca estabilidade térmica do PVC é um dos principais problemas, pois quando o polímero é aquecido pode provocar alterações em algumas das propriedades úteis do polímero (TAGHIZADEH; FAKHIMI, 2005).

A Figura 12 mostra o mecanismo de desidrocloração do PVC, promovido pela degradação térmica, na qual, a exposição do polímero ao calor, dependendo da intensidade e tempo de exposição, causa a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado da formação de sequências poliênicas, resultando em um processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração. Vale ressaltar que a velocidade da degradação irá depender, não só do tempo e intensidade de exposição, mas também das irregularidades das cadeias poliméricas formadas, como por exemplo, a presença de átomos de cloro terciários ou alílicos (RODOLFO JÚNIOR; MEI, 2007).

Figura 12 – Mecanismo de desidrocloração do PVC.



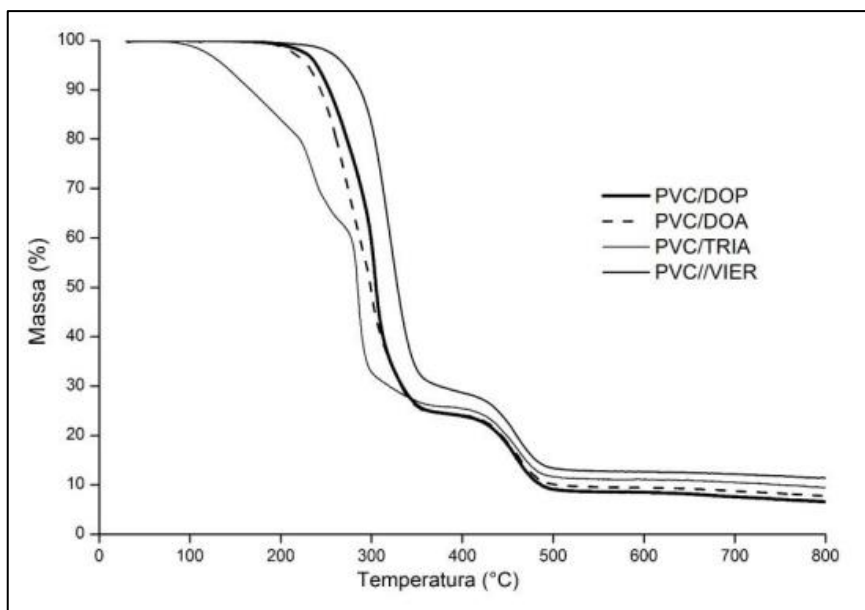
Fonte: Rodolfo Júnior et al. (2006)

A degradação térmica do PVC também pode variar com o tipo de processo de polimerização. Polímeros obtidos pela técnica de polimerização em massa apresentam maior estabilidade térmica, que polímeros obtidos pelo processo de polimerização em suspensão, por exemplo, devido ao maior grau de pureza na resina obtida (RODOLFO JÚNIOR et al., 2006). Essa degradação é indesejada por alterar algumas propriedades físicas e químicas do PVC, por este motivo são utilizados estabilizantes térmicos, com o objetivo de minimizar esses efeitos na cadeia polimérica.

Para analisar o comportamento térmico de polímeros utilizam-se técnicas para avaliar quantidade de calor absorvido ou liberado quando a amostra é exposta a mudanças de temperatura. Esta avaliação pode ser realizada identificando as temperaturas de fusão cristalina (T_m), que está relacionada a regiões cristalinas e a temperatura de transição vítrea (T_g) (BILLMEYER, 1984). Outra avaliação pode ser realizada por análise termogravimétrica (TGA), na qual a amostra é aquecida a uma taxa constante de temperatura, enquanto a sua perda de massa vai sendo monitorada (PAOLI, 2008).

O PVC apresenta uma curva de TGA bem característica. A degradação térmica acontece em duas etapas bem definidas, como mostra a Figura 13. Na primeira etapa de degradação observa-se a liberação de HCl e formação de uma estrutura poliênica, que são moléculas contendo ligações duplas e simples alternadas sem a presença de ramificações, e na segunda etapa ocorre a ruptura das cadeias e formação de produtos de decomposição (MARONGIU et al., 2003). Nair et al. (2007) estudaram a degradação térmica do PVC e seus resultados mostraram uma temperatura de degradação máxima do PVC de 300°C na primeira etapa de degradação, e 466°C na segunda etapa.

Figura 13 – Termograma do PVC com diferentes plastificantes: Ftalato de dioctila (DOP), Adipato de dioctila (DOA), triacetina (TRIA) e Viernol (VIER).



Fonte: Silva et al. (2018)

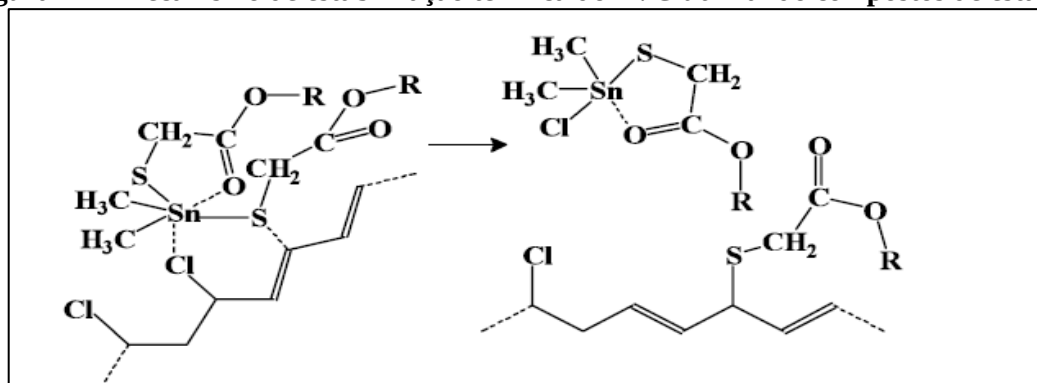
Devido à baixa estabilidade ao calor do PVC existe a necessidade de utilizar estabilizantes térmicos como compostos organometálicos e sais, principalmente, chumbo, cádmio, bário, zinco, cálcio e estanho (BANEGAS, 2011). A maioria desses estabilizantes quando utilizados em altas concentrações são perigosos para o meio ambiente e apresentam perigo de efeitos cumulativos em determinados organismos, como o chumbo e o cádmio (FONSECA, 2004).

Os estabilizantes térmicos para o PVC são conhecidos por atuar substituindo o cloreto instável por um ligante estável, impedindo a propagação da reação e a autocatálise do processo de degradação, controlando assim a formação de ácido clorídrico, evitando que a degradação comprometa as propriedades do produto final (RODOLFO JÚNIOR; MEI, 2007).

Para que uma substância química possua propriedades de estabilização térmica do PVC são necessárias algumas condições: rápida e total dispersão no composto, compatibilidade com os demais constituintes da formulação do composto; capacidade de rápida captura e coordenação dos radicais cloreto instáveis, alta mobilidade em meio à massa polimérica, inércia química diante do cisalhamento imposto nos processos de mistura e de processamento, custo, odor e toxicidade compatíveis com as aplicações a que se destina. Todas essas características devem ainda ser acompanhadas pela ausência de tendência de formação de sais de HCl, que são ácidos de Lewis, responsáveis pela aceleração do processo de degradação (RODOLFO JÚNIOR et al., 2006).

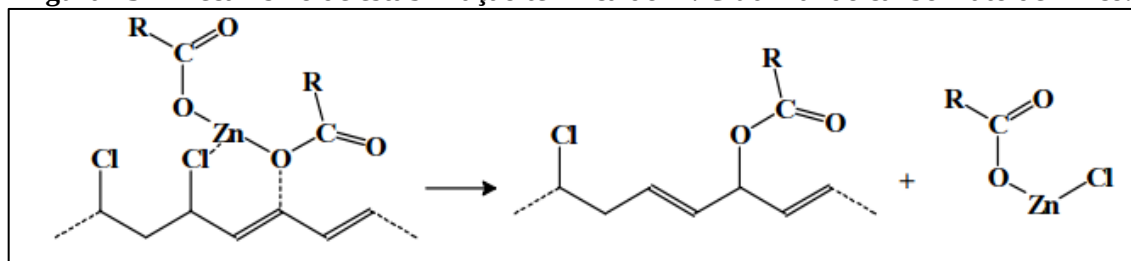
As Figuras 14 e 15 apresentam o mecanismo de atuação dos estabilizantes térmicos no PVC, utilizando compostos de estanho e carboxilato de zinco, respectivamente. Estabilizantes à base de estanho e zinco podem estabilizar o PVC através de uma série de mecanismos, um deles é a substituição de cloretos lábeis. O estabilizante a base de estanho está dentre os mais eficientes na proteção do PVC, pois estabilizam compostos rígidos utilizando apenas 0,5 pcr (partes por resina) (RODOLFO JÚNIOR et al., 2006).

Figura 14 – Mecanismo de estabilização térmica do PVC utilizando compostos de estanho.



Fonte: Tahira et al. (2014)

Figura 15 – Mecanismo de estabilização térmica do PVC utilizando carboxilato de Zinco.

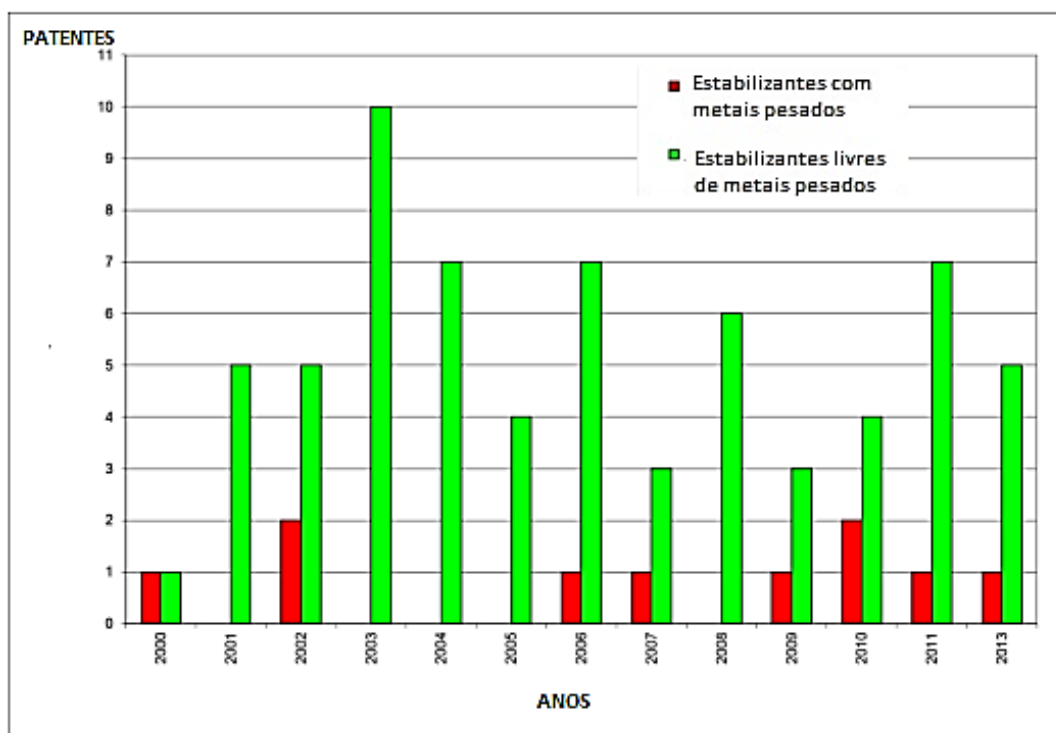


Fonte: Castañeda-Facio et al. (2014)

Vale ressaltar que a maioria destes estabilizantes comerciais são incompatíveis com aplicações que envolvem contato com seres humanos, devido à presença de metais considerados tóxicos, como o chumbo e o cádmio (SANCHEZ; CHIRINOS, 2014). Por isso a necessidade de substituí-los por compostos menos agressivos, de baixo custo e ambientalmente corretos.

Recentemente, tem-se buscado a utilização de estabilizadores não tóxicos oriundos de uma natureza orgânica e inorgânica livres de metais considerados tóxicos para a estabilização térmica do PVC (SANCHEZ; CHIRINOS, 2014). A Figura 16 mostra o número de patentes mundiais concedidas sobre estabilizantes térmicos para o PVC com estabilizantes contendo ou não metais pesados. Como pode ser verificado de 2001 a 2013 tem prevalecido o interesse no desenvolvimento de novos estabilizantes térmicos livres de metais pesados e ambientalmente amigáveis.

Figura 16 – Número de patentes mundiais concedidas sobre estabilizadores térmicos para o PVC.



Fonte: Sanchez e Chirinos, (2014) (Adaptado)

No PVC, em geral, o efeito do estabilizante térmico de uma substância química puramente orgânica é fraco para ser utilizado sozinho (ARKIS; BALKOSE, 2005). Porém, um grande número delas pode ser utilizado de forma vantajosa, como co-estabilizantes, em conjunto com estabilizantes térmicos principais baseados em sais metálicos. Em determinados casos, a função principal de um co-estabilizante é a de neutralizar o HCl, ou mesmo deslocar cloretos lábeis através de reações de alquilação, conforme mostra a Figura 17, que apresenta o mecanismo de reação do óleo de soja epoxidado com o ácido clorídrico, na qual ocorre a reação do íon H^+ com o oxigênio, gerando a abertura do anel oxirânico e em adição o íon Cl^- reage com o carbono desprotegido.

Figura 17 – Neutralização do HCl por óleo de soja epoxidado.



Fonte: Rodolfo Júnior; Mei. (2007)

A epoxidação de óleos vegetais é uma reação na qual ocorre a adição de um átomo de oxigênio nas insaturações presentes no óleo, formando anel oxirânico, tornando o óleo mais reativo. Benaniba et al. (2003) estudaram o uso de óleo de girassol epoxidado (ESO) na

presença de estearatos cálcio e de zinco, atuando como um co-estabilizador. Os resultados indicaram que a eficácia do ESO depende do nível de epoxidação do óleo, quanto mais epoxidado melhor o efeito estabilizante. Os autores também observaram que os resultados da análise termogravimétrica comparando o PVC plastificado contendo estabilizante Ca/Zn e Ca/Zn-ESO mostraram que a adição de ESO promoveu aumento nas temperaturas das duas etapas de degradação, assim o mesmo pode ser utilizado como co-estabilizante térmico, atuando em sinergismo com Ca/Zn, conforme apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2 – Temperaturas de degradação térmica do PVC contendo estabilizante Ca/Zn e Ca/Zn-ESO, tendo ESO como co-estabilizante térmico.

Estabilizante	1ª etapa (°C)	2ª etapa (°C)
	T _{inicial} / T _{máx} / T _{final}	T _{inicial} / T _{máx} / T _{final}
Ca/Zn (1:1)	183 / 314 / 450	516 / 519 / 650
Ca/Zn (1:1)-ESO	230 / 328 / 500	536 / 539 / 666

Benaniba et al. (2003) (Adaptado)

Diante do exposto pode-se perceber a necessidade de novas pesquisas a fim de substituir os estabilizantes térmicos metálicos, considerados tóxicos ao ser humano, por substâncias de origem vegetal, como óleos.

2.5 Métodos de esterilização do PVC

O PVC é um termoplástico encontrado em diversos produtos, como embalagens de alimentos e materiais médico-hospitalares. Isso se deve a sua estrutura que permite fortes interações com diferentes aditivos, possibilitando uma boa moldagem e alterações de suas propriedades. Essas duas aplicações antes do uso necessitam passar pelo processo de esterilização e a radiação gama é um dos métodos utilizados.

2.5.1 PVC aplicado em embalagens de alimentos

Filmes de PVC flexíveis são muito utilizados em embalagens de alimentos. Segundo Barros et al. (2011), os filmes de PVC apresentam características como transparência, barreira contra gases e vapor de água, resistência ao impacto e resistência química. Dentre as aplicações estão às embalagens de frutas e hortaliças *in natura* e processadas minimamente, uma vez que impedem a desidratação do produto e têm baixo preço (YAMASHITA et al., 2006).

Estudos sobre a conservação de alimentos embalados com filmes de PVC constataram aumento da vida de prateleira, preservação da coloração, redução de respiração e de perda de massa, sendo recomendado esse tipo de embalagem (YAMASHITA et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2014). As embalagens de alimentos, cada vez mais, têm sido esterilizadas por radiação gama. Esse método, além de eliminar os microrganismos e aumentar a vida de prateleira dos alimentos, ainda tem a vantagem de irradiar alimentos pré-embalados (DEMERTZIS, 1999; CHMIELEWSKI, 2006).

As doses de irradiação irão depender do material. Doses entre 0,1 e 1 kGy podem estender o tempo de vida, por retardar o amadurecimento de frutas e vegetais, já de 2 a 8 kGy são usadas para “pasteurização a frio” de carnes e produtos cárneos, em geral, eliminando microrganismos, enquanto os queijos devem ser tratados com doses maiores que 10 kGy. Doses mais elevadas entre 25 e 75 kGy, são usadas para esterificação de alimentos pré-cozidos (TRS-409, 2002).

Como visto, a radiação gama é uma das tecnologias aplicadas para a esterilização de sistemas de embalagens (UZELI, 2013). Entretanto, esse tipo de radiação pode provocar alterações nas propriedades das embalagens plásticas, incluindo modificações nas propriedades mecânicas, de barreira, resistência térmica, migração e produção de compostos de degradação, que podem ser reativos e tóxicos (BUREAU; MULTON, 1996; IAEA, 2002; CHMIELEWSKI, 2006).

2.5.2 PVC aplicado em artefatos médicos

No que se refere à área médica o PVC está em diferentes aplicações, como em embalagens para medicamentos, bolsas de sangue, cateter, tubos para transfusão e hemodiálise, luvas descartáveis, equipamentos de fornecimento de oxigênio, injeção, peças moldadas e embalagem de dispositivos e até em pisos de hospitais (LEAVERSUCH, 1987; SASTRI, 2014).

Sabe-se que os artefatos médicos devem ser esterilizados e estar isentos de qualquer contaminação. Para tanto, existem diversos métodos de esterilização como a utilização de calor seco, utilizando uma estufa; calor úmido em uma autoclave; utilização de reagentes químicos como o óxido de etileno, irradiação e outros. No caso de materiais poliméricos a técnica escolhida irá depender do tipo de polímero e da finalidade de seu uso (BASTOS de OLIVEIRA, 1991; SOUZA; GRAZIANO, 2010).

Para polímeros, a esterilização utilizando os métodos autoclave e estufa, por exemplo, pode provocar alterações nas propriedades físicas e químicas, impossibilitando assim sua

utilização. E o uso do óxido de etileno, pode gerar riscos quanto à inflamabilidade e explosividade, além de efeitos tóxicos genéticos relacionados à exposição crônica (SILVA, 2003; PORTO, 2013).

Quanto à esterilização realizada via irradiação gama, técnica utilizada para fins de esterilização desde 1960, seu processamento é mais rápido e é muito efetivo por apresentar alto poder de penetração sem deixar traços radioativos (PANZARINI, 1996; SKIENS, 1980; ISHIGAKI; YOSHII, 1992). Além disso, esse método permite que o produto seja esterilizado na embalagem final, não existindo necessidade de realizar testes de indicadores biológicos e aeração para remoção de resíduos (SILVA, 2003; CALVO, 2005). Essas vantagens contribuem para o aumento da utilização desta técnica.

A radioesterilização pode provocar prejuízos aos polímeros, pois a radiação ionizante, devido à alta energia, pode alterar suas propriedades físicas e químicas (TERENCE, 1996; ANDRADE, 2011; SILVA et al., 2014). Assim, têm-se a necessidade de minimizar esses efeitos. Estudos têm sido realizados nesse sentido, pesquisadores estão utilizando diferentes aditivos e modificando quimicamente a estrutura do PVC com o intuito de melhorar a durabilidade desses materiais. (VINHAS, 2005; FREITAS et al., 2013; SILVA, 2013).

2.6 Aditivos no PVC comercial

2.6.1 Aditivos comerciais

Após a polimerização, a estrutura molecular do PVC permite interagir com diferentes aditivos como estabilizantes, cargas, plastificantes e lubrificantes permitindo modificar as características dos produtos finais de acordo com as aplicações desejadas. As alterações estruturais provocadas pelos aditivos podem fornecer um material opaco ou transparente, rígido ou flexível, e até suportar diferentes temperaturas. Essa característica é possível pela presença da ligação carbono-cloro que, sendo uma região polar, possibilita interações eletrostáticas como as forças de Van der Waals e interações do tipo dipolo-dipolo (DANIELS; PAUL, 2009). A Tabela 3 apresenta os principais tipos de aditivos comerciais e os efeitos na formulação.

Tabela 3 – Principais tipos de aditivos para o PVC e seus efeitos na formulação.

Aditivo	Efeito na formulação
Agentes de expansão	Redução da densidade.
Antibloqueios	Redução da aderência entre os filmes.

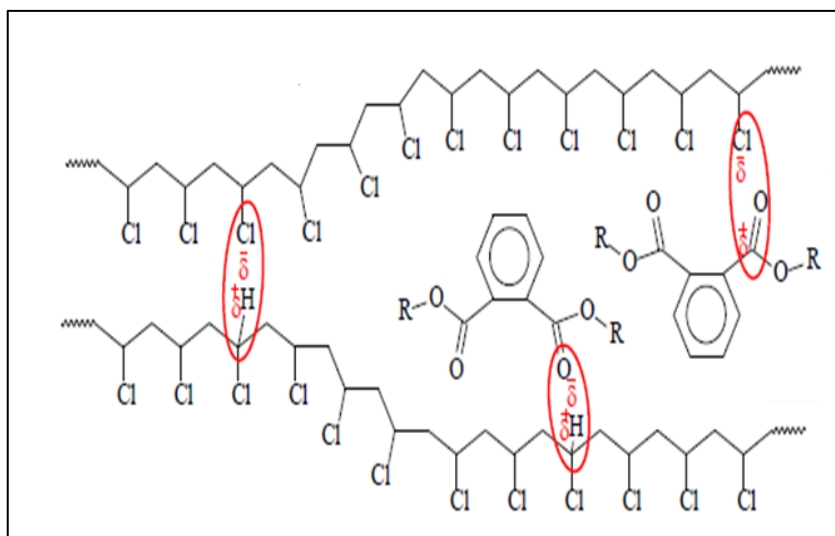
Antiestáticos	Redução da tendência de formação de cargas estáticas superficiais.
Cargas	Produção de alterações nas propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas.
Deslizantes	Redução do coeficiente de atrito entre as camadas de filmes de PVC
Desmoldantes	Redução da tendência de adesão nas paredes dos moldes.
Estabilizantes	Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes.
Modificadores de impacto	Aumento da resistência ao impacto.
Pigmentos	Modificação da aparência.
Plastificantes	Modificação da dureza e flexibilidade.
Retardantes de chama	Modificação das características de inflamabilidade.
Redutores de viscosidade	Redução da viscosidade de pastas.

Fonte: Rodolfo Júnior et al., (2006) (Adaptado)

A utilização de plastificantes (principalmente do tipo ftalato) em grandes quantidades é uma característica específica das indústrias de fabricação do PVC, quando comparadas com outros polímeros. Vale ressaltar que todos os outros tipos de aditivos são igualmente utilizados, em graus variáveis, nos outros materiais plásticos. A utilização dos plastificantes é a principal distinção entre as numerosas aplicações dos compostos de PVC que tornam o composto rígido mais flexível. A flexibilidade é conferida mediante a incorporação de plastificantes. Dependendo da utilização final, o teor de plastificantes varia entre 15 e 60% (FONSECA, 2004).

A Figura 18 mostra uma representação da interação de um plastificante entre duas cadeias poliméricas de PVC. Pode-se verificar que a presença de plastificante, neste exemplo do tipo ftalato, que é um grupo bastante volumoso, aumenta a mobilidade ao diminuir as interações intermoleculares entre as cadeias de PVC, facilitando o processo de escoamento no estado fundido. A maior quantidade de plastificante diminui a resistência à tração e dureza, devido ao aumento do espaçamento molecular no polímero (RABELLO, 2000). Isto pode ser explicado pela teoria do gel desenvolvida por Doolittle (1954) que propõe que as ligações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals são influenciadas pelos plastificantes, uma vez que as moléculas de plastificante se posicionam entre as cadeias de PVC, aumentando a distância entre elas (ROFOLFO JÚNIOR et al., 2006).

Figura 18 – Representação da interação de aditivo tipo ftalato entre duas cadeias poliméricas de PVC.



Fonte: Rodolfo Júnior et al., (2006) (Adaptado).

Na teoria do gel, o plastificante atua como um lubrificante, tornando o movimento das moléculas mais fácil. Isso é possível devido aos grupos polares do plastificante e do polímero, que interagem uns com os outros, enquanto os grupos apolares atuam como espaçadores entre os dipolos, aumentando a flexibilidade e mantendo a coesão da estrutura. Essa teoria é aplicada a polímeros amorfos, pois nos polímeros semicristalinos a plastificação afeta primeiramente as regiões amorfas e de imperfeições cristalinas; assim, quanto maior o grau de cristalinidade menor o efeito do plastificante (RABELLO, 2000).

Além dos plastificantes ftálicos, os óleos vegetais também têm sido adicionados na matriz do PVC. No trabalho de Madaleno et al. (2009) são utilizados, numa concentração de 40%, Óleo Vegetal Modificado (OVM) e o Óleo Vegetal Modificado e Epoxidado (OVME) como plastificante em substituição aos utilizados, usualmente como o ftalato de dioctila (DOP) e o adipato de dioctila (DOA). Em seus resultados foram registrados que a adição dos plastificantes (usuais e óleos vegetais) reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) do PVC como mostra a Tabela 4. A redução na T_g é esperada, pois o plastificante atua aumentando o volume livre das cadeias, diminuindo as interações, o que resulta na maior mobilidade a baixas temperaturas, concluindo que é possível utilizar plastificantes de fontes renováveis na matriz do PVC.

Tabela 4 – Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) para as formulações de PVC com diferentes tipos de plastificantes.

Material	T_g (°C)
PVC puro	83,3°C
Formulação com DOP	-44,3°C
Formulação com DOA	-29,7°C

Formulação com OVM	-10,6°C
Formulação com OVME	-40,1°C

Fonte: Madaleno et al., (2009) (Adaptado)

2.6.2 Óleos vegetais

Nos últimos anos, tem-se buscado utilizar materiais de fonte renováveis, na produção de polímeros e na aditivação deles. Entre esses materiais destacam-se os óleos de origem vegetal. Estes podem ser facilmente modificados, gerando produtos de diferentes características, possibilitando compatibilidade com diversos polímeros.

Benaniba et al. (2001) e Okieimen et al. (1996) estudaram o uso de óleos vegetais epoxidados como estabilizadores térmicos para PVC, uma vez que os compostos epóxidos são bem conhecidos como estabilizadores não metálicos típicos para o PVC. Benaniba et al. (2001) concluíram que o óleo de girassol epoxidado exerceu um efeito estabilizador na degradação do PVC e Okieimen et al. (1996) encontrara que os sabões metálicos do óleo de semente de pinhão-manso e de seus epóxidos exercem efeito estabilizante na degradação não oxidativa e oxidativa de poli (cloreto de vinila).

Pedrozo (2014) realizou modificações nas ligações duplas das moléculas de triacigliceróis do óleo de soja e seus ésteres etílicos e alílicos, obtendo seis tipos de plastificantes: (I) Óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido fórmico (OSEF); (II) Óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido acético (OSEA); (III) Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido fórmico (EEOSEF); (IV) Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido acético (EEOSEA); (V) Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido benzóico (EEOSEB) e (VI) Ésteres alílicos do óleo de soja epoxidado (EAOSE). Em seguida, foram adicionados 25 g, que equivalem a 50 pcr, de cada tipo de plastificante desenvolvido. Os resultados do ensaio de tração indicaram que dois plastificantes obtiveram resultados de tensão na ruptura (MPa) e alongamento da ruptura (%) melhores que o plastificante padrão o ftalato de dioctila (DOP), são eles: EEOSEB e EAOSE, podendo assim, serem utilizados como plastificante. Já os materiais contendo EEOSEF e EESOA, apresentaram resultados melhores quando comparados apenas com o PVC puro, indicando que os mesmos podem ser utilizados em diferentes proporções junto com o DOP.

Estudos também foram realizados com ésteres etílicos do óleo de milho epoxidado (EME) atuando como plastificante no PVC, os resultados apontaram uma maior eficiência do EME quando comparado com o DOP. A utilização do EME em 70 pcr, o PVC plastificado apresentou Tg igual a -16,8°C, menor que a encontrada para o DOP segundo Zawadzi (1989) a Tg do PVC/DOP em 70 pcr foi igual a -2,4. Esse resultado indica a possibilidade de utilização do EME como plastificante.

Sobre os ensaios mecânicos, as análises de tensão na ruptura (MPa), alongamento na ruptura (mm) e módulo de *Young* (MPa) para as composições 30 pcr e 70 pcr contendo EME apresentaram melhores resultados que as com DOP, visto que reduziu a tensão na ruptura, característico de filmes mais flexíveis, e reduziu o módulo de *Young*, tornando-o mais flexível. Em relação ao alongamento na ruptura os filmes contendo EME apresentaram aumento nessa propriedade. Dessa maneira, o autor concluiu que o EME se mostrou eficiente, ao atender as características desejadas para um plastificante (PEDROZO, 2009).

Madaleno et al. (2009) realizaram uma análise comparativa de formulações flexíveis de PVC, utilizando dois plastificantes, o óleo vegetal modificado (OVM) e o óleo vegetal modificado e epoxidado (OVME) comparando com os plastificantes convencionais o ftalato de dioctila (DOP) e o adipato de dioctila (DOA). Em seus resultados o plastificante OVME se mostrou mais eficiente na plastificação das formulações do PVC.

Gonçalves (2009) em substituição ao DOP utilizou o óleo da mamona na matriz de PVC, com concentração de 15%, e em seus resultados, o óleo da mamona apresentou um bom desempenho para os ensaios mecânicos. Enquanto Lima et al. (2013) adicionaram óleo extraído da borra do café no PVC a fim de reduzir os efeitos radiação gama no PVC.

Nesse sentido, estudos sobre o efeito da radiação em óleos vegetais têm sido realizados com frequência, principalmente na indústria alimentícia e na produção de biodiesel. Martins (2013) estudou o efeito da irradiação em frutos de macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Martius], fonte promissora de óleos vegetais, utilizada como matéria-prima para produção de biodiesel. Os frutos foram tratados com as doses de 0, 0,5, 1, 3, 5 e 10 kGy de radiação gama e armazenadas por 0, 15, 30, 45 e 60 dias à temperatura ambiente. Um dos resultados mostrou que o índice de acidez do óleo dos frutos irradiados foi menor que o tratamento controle, sendo a dose de 10,0 kGy a que propiciou maior redução desse índice. A diminuição do índice de acidez é um resultado importante pois esse índice refere-se ao estado de conservação do óleo, quanto menor, mais conservado o óleo se encontra.

Sartori et al. (2014) e Toledo (2007) estudaram os efeitos da radiação gama na qualidade nutricional de grãos de soja. Os grãos de soja foram tratados com raios gama nas doses: 0, 2, 4

e 8 kGy e após análise foi observado que não houve diferença significativa entre as composições irradiadas e não irradiada, embora tenha ocorrido um pequeno aumento no percentual de ácido linoleico quando irradiados nas doses 4 e 8 kGy, concluindo que as doses empregadas não alteraram as porcentagens de ácidos graxos avaliados. Golge e Ova (2008) no estudo com amêndoas de *Pinus pinea* também não observaram diferenças significativas no teor de ácidos graxos após irradiar as amostras nas doses 0, 1, 2 e 3 kGy.

Mexis e Kontominas (2009), nos estudos de radiação gama em ácidos graxos em castanha de caju, relataram que houve uma diminuição de ácidos graxos monoinsaturados após a irradiação, os poli-insaturados não houve alteração e a porcentagem relativa dos ácidos graxos saturados foi aumentada. Gecgel et al. (2011) irradiaram diferentes amostras de óleos (avelã, nozes, amêndoas e pistache) com doses de 0, 1, 3, 5 e 7 kGy e observaram um aumento nos teores de ácidos graxos palmítico e esteárico e uma redução dos ácidos oleicos e linoleicos, à medida que a dose de irradiação gama crescia.

Diante do exposto pode-se perceber que a maioria dos óleos vegetais não sofrem grandes efeitos na composição dos ácidos graxos após a irradiação, assim a utilização de óleos vegetais em aplicações que necessitem de irradiação é possível.

2.6.3 Óleo da borra do café

O café é uma das bebidas mais consumidas no Brasil. Segundo os dados da Associação Brasileira da Indústria de Café – ABIC- no período de novembro de 2017 a outubro de 2018 foram consumidas 21 milhões de sacas. Informações sobre a produção e consumo de café no Brasil e no mundo encontram-se no ANEXO A. Tanto a produção quanto o consumo do café liberam resíduos ao ambiente, como a borra do café. Para se ter uma ideia, a cada 1kg de café solúvel produzido, gera-se 2kg de borra úmida (ZUORRO; LAVECCHIA, 2012).

Kondamudi et al. (2008) demonstraram que o óleo da borra do café pode ser utilizado como matéria prima na produção de biodiesel. Essa é uma aplicação importante já que o óleo vegetal é combustível biodegradável que pode substituir o óleo diesel de petróleo. O óleo da borra do café também tem sido utilizado na indústria alimentar como fonte de aroma, na produção de chocolates, recheios de balas, realçador de sabor de café solúvel e uso em formulação de licores de café (TURATTI, 2001; MAKKAR; CAMEOTRA, 2002; SANDI, 2003).

Segundo Magalhães et al. (2008), o aproveitamento desse resíduo é indispensável, entretanto, apenas uma pequena porcentagem é aproveitada, por falta de informações no manejo

ou dificuldades financeiras. Assim, têm-se buscado aplicações para esses resíduos e coprodutos agroindustriais, transformando estes rejeitos em novos produtos em diferentes ramos, como a produção de biodiesel, produtos alimentícios, ração animal e outros (MAKRIS et al., 2007). Mais informações sobre o aproveitamento da borra do café encontram-se no ANEXO B.

O óleo extraído da borra do café também tem sido utilizado para diferentes fins. Estudos sobre a composição de ácidos graxos presentes na borra do café mostraram que quando descartados ao meio ambiente, os óleos podem contaminar o solo e os sistemas aquíferos (ROCHA et al., 2013). Portanto, o reaproveitamento desse descarte, bem como o óleo nele contido, é de suma importância.

Estudos de Lima et al. (2013) mostraram que o óleo da borra do café é um protetor radiolítico em filmes PVC. Os autores mostraram em seus resultados que houve modificação da massa molar viscosimétrica média (M_v) do PVC e do PVC com óleo da borra do café em diferentes concentrações, antes e depois da exposição à radiação gama de uma fonte de Co^{60} , indicando que ocorreu menos cisão na cadeia principal quando o óleo da borra do café foi adicionado ao sistema, na concentração de 0,5% m/m.

Silva et al. (2015) aplicou OBC em corpos de prova de PVC, na concentração de 0,5% m/m. Os resultados apresentados mostraram que ao irradiar os sistemas contendo o OBC não houve alteração na massa molar viscosimétrica. Já no PVC controle, houve um aumento de 4% na massa molar viscosimétrica, indicando que a matriz contendo o OBC tornou-se mais estável radioliticamente.

O PVC comercial possui vários aditivos de processamento. Conforme mencionado no item 2.6.1, os plastificantes utilizados no PVC são do tipo ftalato e apresentam restrições para algumas aplicações, dado que estudos com roedores mostraram potencial carcinogênico e mutagênico (HEUDORF et al., 2007). Já os estabilizantes térmicos, apresentam misturas de sais metálicos em seus componentes, podendo conter metais pesados em sua composição. Assim, a possibilidade da substituição destes aditivos por óleo da borra do café parece ser uma alternativa viável.

2.6.4 Aditivos estabilizantes radiolíticos para o PVC

A estabilização radiolítica do PVC tem sido estudada por diversos autores, como o uso de aditivos, a modificação química do PVC com adição de diferentes grupos e a produção de blendas poliméricas (VINHAS, 2005; FREITAS et al., 2013; SILVA, 2013).

Freitas et al. (2013) estudaram a ação de nanocargas de sulfeto de cobre (CuS) como agente protetor radiolítico na matriz do PVC, na dose de 25kGy. Os resultados obtidos por meio

da viscosidade mostraram uma diminuição da massa molar viscosimétrica média (M_v) após a irradiação, indicando cisão da cadeia polimérica, e resultados apontaram um índice de degradação igual a 0,126 nos filmes de PVC puro. No entanto, com a adição de 0,5% da nanocarga de CuS aos filmes do PVC, o índice de degradação foi igual a 0,020. Esse resultado mostra um decréscimo de 84% das cisões, quando comparados com o PVC controle, indicando que a adição de CuS promoveu proteção radiolítica no PVC, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Viscosidade obtidas para filmes de PVC e PVC/CuS.

Concentração de CuS (%)	Dose (kGy)	Mv (g/mol)	ID	Proteção (%)
0	0	63874 ± 1399	0,126	-
	25	56732 ± 1767		
0,1	0	881822 ± 2044	0,143	-
	25	71578 ± 2399		
0,3	0	78084 ± 3022	0,090	29
	25	71618 ± 3900		
0,5	0	75182 ± 2867	0,020	84
	25	73719 ± 2484		
0,7	0	82337 ± 2097	0,045	64
	25	78824 ± 1925		

Fonte: Freitas et al., (2013) (Adaptado)

Vinhas et al. (2004) relataram a ação radioprotetora de um estabilizador foto-oxidante comum, um HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*), em filmes de PVC plastificado com DEHP (di-2-etilhexil ftalato). Os autores acreditam que o aditivo HALS atuou interrompendo a reação de propagação oxidativa na eliminação do radical cloro formado na radiólise do PVC

Silva et al. (2013) produziram uma blenda de cloreto de cobre e iodeto de potássio para a estabilização do PVC após a irradiação gama, quando expostos a uma fonte de ^{60}Co nas doses de 50 kGy e 100 kGy. Seus estudos com análises mecânicas, na qual foram analisados o alongamento na ruptura, a resistência a tração na ruptura e o módulo de *Young*, mostraram que a adição da mistura de sais nos filmes de PVC provocou um aumento significativo no módulo de *Young* a 0 kGy e 50 kGy, a ponto de não haver quebra do filme, conforme mostra a Tabela 6. Em suas conclusões os autores afirmaram que a adição de sais provocou um aumento significativo na rigidez do polímero e o tornando-o mais resistente à radiação.

Tabela 6 – Análise mecânica obtida para filmes de PVC controle e PVC/sais.

Sistema	Dose (kGy)	Alongamento na Ruptura (%)	Tração na ruptura (Mpa)	Módulo de Young (MPa)
PVC controle	0	17,60 ± 2,94	38,76 ± 3,05	837,60 ± 98,30
	50	20,01 ± 0,91	45,19 ± 7,92	678,30 ± 41,67
PVC/Sais	0	-	-	1029,00 ± 80,28
	50	-	-	934,50 ± 80,50
	100	13,54 ± 1,06	53,93 ± 4,90	683,00 ± 41,50

Fonte: Silva et al., (2013) (Adaptado)

Ainda no mesmo estudo, na análise termogravimétrica, o PVC com a concentração de 0,5% de sais apresentou um aumento da temperatura máxima de degradação térmica em 42°C para o PVC não irradiado e de 37°C para PVC irradiado, quando comparados com o PVC controle. Os autores indicaram que o resultado foi satisfatório, visto que a interação intermolecular das cadeias de PVC foi reduzida pela ação das novas interações com os sais e, o aprisionamento do grupo cloro nestas novas interações reduziu a liberação de HCl e, consequentemente minimizou a degradação térmica do polímero.

Silva et al. (2008) realizaram estudos sobre os efeitos da radiação gama em blendas de PVC e Poliestireno (PVC/PS). Quando irradiados na dose de 25 kGy, o PVC e as blendas de PVC/PS mostraram índice de degradação igual a 0,17 para o PVC puro, 0,06 para composição de 95/05 e 0,09 para 90/10. Esses resultados indicam um decréscimo nas cisões correspondente a 65% (95/05) e 47% (90/10), ou seja, nestas concentrações o PS protege o PVC contra os efeitos da radiação.

Vinhas et al. (2005) realizaram um estudo sobre a estabilidade radiolítica do PVC aditivado e PVC modificado. As moléculas de PVC foram modificadas quimicamente pela substituição de átomos de cloro por grupos alquila e benzila. Assim, modificaram o PVC de quatro formas diferentes: a) substituídos com grupos propila (PVC-C3); b) com grupo hexila (PVC-C6); c) com grupo hexadecila (PVC-C16) e d) com grupo benzila (PVC-Bz). Os resultados do índice de degradação após a irradiação indicaram os seguintes valores: PVC puro, 1,20; PVC-C3, 0,44. PVC-C6, 0,90; PVC-C16, 0,19 e PVC-Bz, 0,03. Com esses resultados os autores atribuíram a estabilidade radiolítica do sistema ao anel aromático do grupo benzila.

Albuquerque et al. (2011) estudaram a adição de nanopartículas de sulfeto de antimônio III (Estibina) (Sb_2S_3) em diferentes proporções em peso em filmes de PVC que foram irradiados com dose de 25 kGy e os resultados de índice de degradação mostraram que a adição de

nanopartículas de Sb_2S_3 em 0,3% na matriz diminuiu o número das principais cisões por cadeia obtendo um índice de proteção de 66,5% na matriz do PVC, como mostra a Tabela 7:

Tabela 7 – Viscosidade obtida de filmes de PVC/ Sb_2S_3 .

Concentração de SbS (%)	Dose (kGy)	Mv (g/mol)	ID	Proteção (%)
0,10	0	106810 ± 2233	0,054	51
	25	91159 ± 1158		
0,30	0	106012 ± 1452	0,037	67
	25	102198 ± 918		
0,50	0	109896 ± 1231	0,067	40
	25	103044 ± 1616		
0,70	0	106263 ± 1965	0,116	0
	25	95231 ± 1499		

Fonte: Albuquerque et al., (2011) (Adaptado)

Nos estudos de Facio et al. (2014) com misturas de estereato de cálcio e zinco (2:1) sobre a matriz de PVC, e concluíram que essa mistura estabilizou o PVC quando irradiado com baixa taxa de dose a 75 kGy.

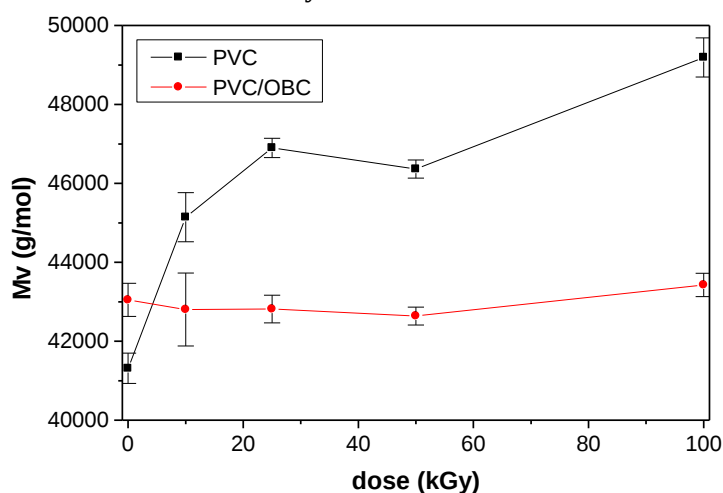
Estudos com a utilização de óleo vegetal para reduzir a efeito da radiação foi realizado por Lima et al. (2013), onde avaliaram o efeito da adição do óleo extraído da borra de café sobre a estabilidade de filmes de PVC, produzidos pelo método *casting*, após irradiação gama na dose de 25 kGy. Seus resultados apontaram uma redução de 67% na formação de cisão de cadeia por molécula original de PVC, utilizando 0,5% em massa, os resultados estão na Tabela 8:

Tabela 8 – Viscosidade obtida para filmes de PVC e PVC/OBC.

Contração de OBC (%)	Dose (kGy)	Mv (g/mol)	ID	Proteção (%)
0	0	63874 ± 1399	0,126	-
	25	56732 ± 1767		
0,5	0	68666 ± 1121	0,041	67
	25	65960 ± 1420		
1,0	0	69201 ± 1819	0,086	32
	25	63741 ± 1283		
1,5	0	70663 ± 1355	0,205	-
	25	58626 ± 1301		

Fonte: Lima et al., (2013) (Adaptado)

Silva (2015) realizou estudo da adição de OBC em 0,5% em corpos de prova de PVC, sendo estes da grade industrial de cateteres. Após exposição à radiação na dose 10, 25, 50 e 100 kGy verificou-se que não ocorreu diferença significativa na massa molar viscosimétrica do sistema contendo o OBC. Por outro lado, o PVC, sem a presença do óleo observou-se um aumento de aproximadamente 9%, 13%, 12% e 19% em Mv, para o PVC nas doses 10, 25, 50 e 100 kGy, respectivamente, indicando uma reticulação no sistema controle, conforme Figura 20. Este resultado reforça o potencial do OBC como um possível protetor radiolítico na matriz de PVC. Todos esses trabalhos demonstram a importância do estudo dos efeitos da radiação gama no PVC.

Figura 19 – Viscosidade dos corpos de prova do PVC e PVC/OBC irradiado nas doses 10, 25, 50 e 100 kGy e não irradiado.

Fonte: Silva (2015).

2.7 Aplicações da borra do café

Ao longo dos últimos anos têm sido feitos esforços para a valorização dos resíduos e coprodutos agroindustriais, transformando estes rejeitos em novos produtos em diferentes ramos (MAKRIS et al., 2007). Esses resíduos atuam inibindo as atividades de micro-organismos, vegetais e animais, isso se deve a grande quantidade de matéria orgânica originária da decomposição desses resíduos. Se forem lançados em cursos de água, esses compostos podem provocar a diminuição do oxigênio dissolvido no meio, desequilibrando a fauna e flora aquáticas, eutrofização e geração de odores desagradáveis (FIA et al., 2007).

Devido à produtividade brasileira de grãos de café, o resíduo é considerado um problema ambiental (SOCCOL, 2002). Assim, o aproveitamento desse resíduo é indispensável. Assim, diversas aplicações da borra do café têm surgido. Na área de produção de biocombustíveis Mussatto et al. (2012) estudaram a borra do café para avaliar o metabolismo de açúcares e a produção de etanol, por leveduras cultivadas em substratos hidrolisados por hidrólise ácida. A fermentação da levedura *S. cerevisiae* produziu um teor de etanol igual a 11,7 g/L, tendo um processo fermentativo com 50,2% de eficiência.

Uma alternativa é utilizar a borra do café como adubo em cultivos orgânico. Brito et al. (2010) analisaram a influência da borra do café na germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) e foi constatado que o resíduo gerou um efeito significativa na respiração microbiana, promovendo uma maior liberação de dióxido de carbono e maior eficiência no processo de mineralização. Viotto (1991) afirma que a composição orgânica e mineral da borra afeta a sua eficiência como adubo, entretanto a alta porcentagem de matéria orgânica e a elevada quantidade de potássio é uma vantagem em seu uso. Porém, a baixa quantidade de nitrogênio e sua acidez, aproximadamente pH de 4,2 (SILVA et al., 1997) são um inconveniente para o uso para este fim.

Para utilização deste resíduo na ração animal, é necessário baixar o teor de Compostos Tóxicos Recalcitrantes (RTC) como a cafeína, taninos e polifenóis que representam uma forte limitação no uso da casca de café (SOCCOL et al., 1999). Sobre essa detoxificação, Brand et al. (2000) estudaram o uso de fungos filamentosos com o objetivo de uso posterior como ração para animais, na qual a composição de aminoácidos afeta diretamente o seu valor nutricional (VIOTTO, 1991; CABRAL; MORIS, 2010).

Já na indústria alimentícia, a borra pode ser utilizada na fabricação de biscoitos devido a sua elevada quantidade de fibras alimentares. Leifa et al. (1999) utilizou a casca do café para a produção de cogumelos comestíveis.

Na produção de combustível, Kondamudi et al. (2008) e Xavier et al. (2017), apresentam trabalhos que demonstram a possibilidade da utilização do óleo da borra do café como matéria prima na produção de biodiesel.

Na indústria de farmacêutica os estudos de Laranja et al. (2003), Guirado e Bicudo (2007), mostraram que a cafeína da borra do café bloqueia o desenvolvimento das larvas e insetos adultos de *Aedes aegypti*, provocando a morte nessa fase, alterando as enzimas esterases, responsáveis por processos fisiológicos como o metabolismo hormonal e da reprodução do *Aedes aegypti*.

Jimenez-Zamora et al. (2015) concluíram que o uso da borra do café apresenta elevada atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, devido à presença de melanoidinas, compostos reconhecidos como bactericidas.

Assim, pode-se perceber que as potencialidades do aproveitamento da borra do café têm sido estudadas com o intuito de possibilitar diferentes aplicações da borra do café.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Extração do óleo da borra do café (OBC)

A biomassa utilizada neste estudo é residual e largamente descartada no meio ambiente e foi coletada em diversas residências por doação voluntária pelo Comando Militar do Nordeste (CMNE). Após coleta o resíduo foi seco em estufa durante, a 80°C durante 24h. Em seguida foi realizada a extração do OBC.

A extração de OBC foi feita em um extrator Soxhlet utilizando hexano P.A. como solvente. A separação da mistura OBC e hexano ocorreu em equipamento de rota vapor da marca Fisatom 713 a uma temperatura de 50°C. A realização da extração foi realizada no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, localizado no Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.2 Caracterização do óleo da borra do café (OBC)

A caracterização físico-química do óleo da borra do café (OBC) foi realizada por três metodologias. Inicialmente os testes de volumetria foram efetivados, utilizando a metodologia do Instituto Adolf Lutz (2008) no qual utiliza a volumetria para obtenção dos resultados. Entretanto, os testes preliminares indicaram dificuldades nesse tipo de análise, devido à coloração escura do OBC, sendo necessário utilizar outro método a fim de confirmar os resultados obtidos. Para tanto, foi utilizado o espectro integrado da Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (^1H RMN) do OBC e com a metodologia de Carneiro et al. (2005) foram obtidas as análises físico-químicas do OBC. E a cromatografia gasosa foi utilizada para a obtenção da composição de ácidos graxos e cálculo do índice de iodo. As três metodologias estão descritas nos itens 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3. A realização dos experimentos foi no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, localizado no Departamento de Energia Nuclear da UFPE.

3.2.1 Caracterização físico-química do OBC por volumetria

Os testes de volumetria foram realizados utilizando a metodologia do Instituto Adolf Lutz (2008) a fim de caracterizar o óleo da borra do café antes e após a irradiação. Os

parâmetros analisados foram: índice de saponificação (IS), índice de iodo (II), índice de acidez (IA), percentual de ácidos graxos livres (AGL) e o índice de peróxido (IP).

A determinação do índice de acidez (IA) é um dado importante a ser analisado, pois se refere ao estado de conservação do óleo. A concentração de íons hidrogênio é influenciada pela deposição da amostra, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação. Para a análise do índice de acidez, foram utilizados 2g da amostra de óleo, posteriormente diluída em 25 mL de solução éter-álcool (2:1) e titulada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M, utilizando a fenolftaleína como indicador. Essa metodologia necessitou de adaptação, visto que a coloração escura do OBC dificultou a observação do ponto de viragem do indicador ácido-base utilizado, assim foi necessário realizar uma titulação potenciométrica, na qual utilizou-se um pHmetro de marca pHmetro Tec – 3 MP da TECNAL.

Os valores obtidos na titulação foram aplicados na Equação 2:

$$IA = (V \cdot f \cdot MM \cdot 20) / P \quad (2)$$

Onde, V = volume utilizado na titulação, f = fator de correção da solução de NaOH, MM = massa molar do NaOH e P = massa do óleo utilizada.

O índice de saponificação (IS) é um método aplicável a todos os óleos e gorduras, este expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama da amostra. Para a determinação 5g da amostra de óleo foi diluída em 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH). A mistura permaneceu em um sistema de refluxo, com aquecedor (50°C) e condensador, por aproximadamente 60 minutos. Após a solução esfriar, adicionou-se 1 mL do indicador ácido-base, fenolftaleína, e em seguida a solução foi titulada com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5M.

Os valores obtidos na titulação foram aplicados na Equação 3:

$$IS = [28,05 \cdot f \cdot (B - A)] / P \quad (3)$$

Onde, f = fator de correção da solução de HCl, B = volume gasto da titulação da solução sem a presença do óleo, A = volume gasto da titulação da solução com o óleo e P = massa do óleo utilizada.

O índice de peróxido (IP) foi calculado para obter o grau de oxidação do óleo. O IP foi obtido utilizando 5g da amostra do óleo, diluída em 30 mL de solução de ácido acético-clorofórmio (3:2). Posteriormente, adicionou-se 0,5mL de uma solução saturada de iodeto de

potássio (KI), deixada em repouso por 60 segundos, após o tempo de reação, foram adicionados 30 mL de água e titulada com solução de tiosulfato de sódio 0,1M, utilizando uma solução de amido como indicador.

Os valores obtidos na titulação foram aplicados na Equação 4:

$$IP = [(A - B) \cdot N \cdot f \cdot 1000] / P \quad (4)$$

Onde, A = volume gasto na titulação da solução com a presença do óleo, B = volume gasto na titulação da amostra sem o óleo, N = molaridade da solução de tiosulfato de sódio e P = a massa utilizada do óleo.

O índice de iodo (II) de um óleo é a medida seu grau de insaturação, expresso em número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). Para a obtenção do índice pesou-se 0,22 g de óleo, que foram diluídos em 15 ml de clorofórmio. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 ml e adicionado 25 ml de reagente Wijs, sendo tampado logo em seguida e deixados em repouso por 1h ao abrigo da luz a temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 10 ml de solução iodeto de potássio (15%) e 100 ml de água destilada. Iniciou-se a titulação com solução de tiosulfato de sódio (0,1 N) até o aparecimento de uma coloração amarelada, onde fora acrescentado 1 ml de amido (1% - indicador) e continuada a titulação até uma coloração de azul meio transparente.

Os valores obtidos na titulação foram aplicados na Equação 5:

$$II = [(Va - Vb) \cdot M \cdot 12,88] / P \quad (5)$$

Onde, Va = volume gasto na titulação da amostra, Vb = volume gasto na titulação da amostra controle (sem o óleo), M = molaridade da solução de tiosulfato de sódio e P = a massa utilizada do óleo.

3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Prótons

Análises físico-químicas de OBC também foram obtidas a partir do espectro integrado da Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (^1H RMN), equipamento Agilent vnmrj 4.0, com campo magnético de 300 MHz da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE. As integrais das áreas dos picos, apresentadas nos espectros obtidos, foram utilizadas para os cálculos dos índices de acidez (IA) e iodo (II), saponificação (IS), estado de Oxidação

(R_{oa}), massa molar da amostra e os percentuais dos ácidos graxos linolênico, linoleico e oleico, por meio das equações de Carneiro et al. (2005) apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Equações utilizadas para análise físico-química do OBC a partir do espectro integrado de ^1H RMN (Carneiro et al., 2005).

Propriedade	Equações de Carneiro et al., (2005)	Grandezas
Massa molar*	$M_w = 119,70 + 7,036T + 5.983V$	M_w (g mol ⁻¹)
Índice de saponificação	$IS = -0,2358M_w + 398,42$	IS (mg KOH g ⁻¹)
Razão entre prótons oleofínicos e alifáticos**	$R_{oa} = \frac{V}{(A + \ln_{metila})}$	R_{oa}
Índice de acidez	$IA = 3.0597 \times (R_{oa})^2 - 6.3181 \times R_{oa} + 3.3381$	IA (mg KOH g ⁻¹)
Índice de iodo	$II = \frac{[126,91 \times 100V]}{M_w}$	II (mg I ₂ g ⁻¹)
Ácido linolênico	$\ln = \frac{\ln_{metila}}{\ln_{metila} + A}$	Ln (%)***
Ácido linoleico	$L = \frac{F}{6} - 2\ln$	L (%)***
Ácido oleico	$O = \frac{D}{12} - \frac{F}{6} + L$	O (%)***

* T é a quantidade total de hidrogênios obtido pela soma de todas as áreas do espectro e V é a razão entre metade da área do pico dos prótons em 2 ppm (pico D) somado com a área dos prótons em 2,8 ppm (pico F), ou seja, $V = (D/2) + F$.

** $\ln_{metila}$ = pico referente ao grupo metila ligado ao ácido linolênico (C18:3) que se apresenta entre 0,98-1,0 ppm. No espectro do OBC não apresentaram o referido pico, considera-se então para a equação, $\ln = 0$.

***O valor percentual é obtido multiplicando-se por 100 o valor obtido na equação.

Fonte: Carneiro et al. (2005)

3.2.3 Cromatografia gasosa

Para obtenção da composição de ácidos graxos do OBC foi utilizada a técnica de Cromatografia Gasosa (GC-FID analítico Agilent Technology 7890), tendo o Hélio como gás de arraste com vazão igual a 1 mL/min. As análises foram realizadas na Central Analítica Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste.

Para utilização da técnica, os ácidos graxos OBC foram convertidos em ésteres correspondentes através de reação de transesterificação pela rota metílica. Ao óleo (25 mg) foi adicionado 500 μL de uma solução metanólica de KOH (0,5 M) e agitado sob vórtex por 2 minutos. Logo após, adicionou-se ao sistema 2 mL de *n*-hexano P.A. e agitado novamente por

2 minutos. Em seguida, a amostra foi centrifugada a 4500 rpm por 6 minutos a temperatura ambiente (25°C). A partir do sobrenadante foram retirados aproximadamente 1,5 mL e filtrado com membrana de 0.22 µm. Em seguida as amostras foram acondicionadas em freezer (20°C) e posteriormente analisadas em cromatografia gasosa (GC-FID).

Os dados obtidos na cromatografia gasosa também foram utilizados para obter os valores de índice de iodo (II). O somatório das contribuições de cada metil éster, está diretamente relacionado com o grau de insaturações, ou a quantidade de ligações duplas de cada componente da mistura de ésteres metílicos. O cálculo é realizado utilizando o somatório dos valores da multiplicação entre os fatores de contribuição de cada éster metílico, pelas suas respectivas porcentagens obtidas pelo cromatograma, conforme Equação 6:

$$II = \sum \%i \times f_x \quad (6)$$

Onde, %i = a percentagem do éster insaturado (i) e f_x = o seu respectivo fator de contribuição. A Tabela 10 apresenta os fatores de contribuição para cada éster metílico.

Tabela 10 – Fator de contribuição de alguns ésteres metílicos.	
Metil ésteres	Fator de contribuição (f)
Ésteres saturados	0
Éster do ácido Palmitoleico (C16:1)	0,950
Éster do ácido Oleico (C18:1)	0,860
Éster do ácido linoleico (C18:2)	1,732
Éster do ácido linolênico (C18:3)	2,626
Éster do ácido Gadoleico (C20:1)	0,785
Éster do ácido Erúico (C22:1)	0,723

Fonte: CEN (2009).

O espectro integrado ^1H RMN do OBC também foi utilizado para confirmar os resultados nos percentuais dos ácidos graxos: linolênico, linoleico e oleico, conforme equações da Tabela 9.

3.2.4 Análise do óleo da borra do café como capturador de radicais livres

Para a análise do OBC como agente capturador de radicais livres preparou-se uma solução do radical 2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil)-hidrazil (DPPH) na concentração de 240mg/L em etanol com adição de 0,0090g e 0,018g do OBC, essa quantidade representa a concentração de 0,5% e 1,0%, respectivamente, de OBC em massa na matriz do PVC analisado. Agitou-se a mistura e após 40 minutos de reação, realizaram-se medidas de absorbância no comprimento de onda 515 nm no espectrofotômetro UV-Vis Spectro 22, 108-D e 60 Hz. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. O etanol puro foi usado como branco. Também foi preparada uma solução etanólica do radical DPPH sem a adição do OBC e outra com o radical di-terc-butil metil fenol (BHT), um conhecido capturador de radicais.

A capacidade capturadora do radical DPPH (%CR) foi estimada pela diferença na absorbância com e sem o OBC, conforme a Equação 7:

$$\%CR = \left(\frac{A_s - A_{sn}}{A_s} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde: A_s = absorbância da solução de DPPH e A_{sn} = absorbância da solução DPPH com o OBC.

3.3 Confeção e irradiação das amostras

3.3.1 Confeção dos corpos de prova de PVC

Corpos de prova do tipo gravata de PVC e PVC/OBC foram produzidos pela indústria Braskem, seguindo os procedimentos da ASTM D 638, as dimensões dos corpos de prova tipo gravata de acordo com o tipo IV da norma referida (≈ 3 mm de espessura). Por ser de uma grade industrial os aditivos de processamento estão presentes nas amostras, os tipos de aditivos de processamento e composição em prc (partes por cem de resina) presentes nas amostras estão descritos na Tabela 11:

Tabela 11 – Composição dos corpos de prova de PVC plastificado em prc.

Composição	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
PVC – SP1300FA	100	100	100	100	100
Ftalato de dioctila (DOP)	45	45	45	45	45
Óleo de soja epoxidado	10	10	10	10	10
Cera de polietileno	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Estabilizante térmico (Ca–Zn)	0,5	0,5	0,5	0	0
OBC	0	0,5	1	0,5	1

Fonte: Autora (2019).

Cabe ressaltar que não foram produzidos corpos de prova sem a presença do estabilizante térmico comercial e sem o OBC, a indústria fornecedora informou que o PVC degradou totalmente, impossibilitando a formação do corpo de prova.

3.3.2 Irradiação dos corpos de prova e óleo da borra do café

Os corpos de prova de todas as amostras e o OBC foram irradiados com raios gama de uma fonte de ^{60}Co ($E_\gamma \sim 1,25 \text{ MeV}$) na dose de 25 kGy, que é a dose de irradiação para esterilização de artefatos médicos, no entanto para compreender o comportamento radiolítico, do PVC e OBC, as amostras também foram irradiadas nas doses 5, 10, 50 e 100 kGy, com (taxa de dose $\approx 3,032 \text{ kGy/h}$) em novembro de 2015. As amostras foram irradiadas no ar e a temperatura ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$) no GAMALAB localizado no Departamento de Energia Nuclear da UFPE.

3.4 Caracterização dos corpos de prova de PVC

3.4.1 Microscopia de varredura eletrônica dos corpos de prova de PVC

O equipamento utilizado para a realização da microscopia eletrônica de varredura foi o Tabletop Microscope – TM3000, disponível no Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, que realiza detecção de elétron retro-espalhado. Para a análise, as amostras foram metalizadas com cobertura de ouro de 20 nm, em um equipamento de Íon Sputer, modelo JFC 1100.

3.4.2 Análise espectroscópica no infravermelho com transformada de Fourier dos corpos e prova de PVC

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho e verificar possíveis interações químicas entre o PVC e o OBC foi utilizado o equipamento FT-IR modelo 4600 da Jasco. Equipamento do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas. As análises foram realizadas pela técnica de *ATR (Attenuated total reflection)* com 4 cm^{-1} de resolução e 32 *scans*. As análises das possíveis interações obtidas nos espectros de FT-IR foram confirmadas por meio da análise dos componentes principais (PCAs) utilizando o Unscramb 9.7.

3.4.3 Análise viscosimétrica dos corpos de prova de PVC

Para obter os valores da massa molar viscosimétrica dos corpos de prova foi utilizada a técnica de viscosimetria. As análises foram realizadas utilizando um viscosímetro modelo SVM 3000 da Anton Paar, que opera segundo o modelo conhecido como princípio de queda de esfera Höppler na forma de microviscosímetro automático. Ele mede a viscosidade dinâmica (mpa.s), a densidade (g/cm^3) e a viscosidade cinemática (mm^2/s) da amostra. As medidas foram realizadas em triplicata e a temperatura de 25°C , no Laboratório de Fitoquímica e Processos do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste.

Os corpos de provas foram raspados com ajuda de um estilete e utilizando o tetrahidrofurano (THF) como solvente. Preparou-se soluções nas concentrações: 0,2 dL/g; 0,4dL/g e 0,6dL/g para obtenção da constante de Huggins graficamente. As soluções ficaram sob agitação magnética constante durante 48 horas a temperatura ambiente. Inicialmente, utilizou-se os valores fornecidos da viscosidade cinemática (η_{cin}) para o cálculo da viscosidade relativa (η_{rel}), viscosidade específica (η_{esp}) e viscosidade reduzida (η_{red}), apresentadas nas Equações 8, 9 e 10.

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{cin}}(\text{solução})}{\eta_{\text{cin}}(\text{solvente})} \quad (8)$$

$$\eta_{\text{esp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (9)$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \quad (10)$$

Onde C é a concentração da solução, dL/g.

Após a obtenção dos dados foi calculada a constante de Huggins (K_H) para determinação da equação utilizada para o cálculo da viscosidade intrínseca $[\eta]$ do PVC, que consiste na utilização de soluções poliméricas na qual a viscosidade relativa encontra-se entre 1 e 2. Para tanto foi feito o gráfico da $\eta_{red} \times C$ e em seguida, com a extrapolação da reta obteve-se a viscosidade intrínseca $[\eta]$, declividade da reta e a constante de Huggins (K_H), esta última determinada pela Equação 11:

$$\frac{\eta_{esp}}{C} = [\eta] + k' [\eta]^2 C \quad (11)$$

Para o cálculo da viscosidade intrínseca de cada amostra foi utilizada a equação de Qian (Equação 12), equação utilizada para soluções com valor de $K_H > 0,5$ (QIAN et al., 1997). Com a viscosidade intrínseca e utilizando a equação de Mark-Houwink (Equação 13) foi obtida a massa molar viscosimétrica do PVC.

$$[\eta] = \frac{\eta_{esp}}{C \eta_{rel}^{0,5}} \quad (12)$$

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad (13)$$

Onde os valores de K e a são tabelados e variam conforme a temperatura e o solvente utilizados na análise viscosimétrica. Nesta etapa da pesquisa o tetrahidrofurano (THF) foi utilizado como solvente, a 25°C. As constantes K e a para o PVC nessas condições são respectivamente $13,63 \times 10^{-5}$ dl/g e 0,71 (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989).

Em seguida, foram preparadas soluções com as amostras irradiadas nas doses 5, 10, 25, 50 e 100 kGy a fim de analisar o comportamento da massa molar viscosimétrica após irradiação em diferentes doses.

O valor do índice de degradação (ID), que corresponde ao número de cisões na cadeia principal por molécula inicial está relacionado com M_v pela Equação 14 (GUILLET, 1987).

$$ID = \left(\frac{M_{vo}}{M_v} \right) - 1 \quad (14)$$

Onde, M_{vo} e M_v são, respectivamente, as massas molares viscosimétrica médias do polímero antes e depois da irradiação.

3.4.4 Análise das propriedades mecânicas dos corpos de prova de PVC

Com o objetivo de analisar o comportamento mecânico das amostras foram realizados ensaios mecânicos. As propriedades mecânicas foram realizadas por ensaio de tração, onde se obteve as propriedades: tensão na força máxima (MPa), módulo de elasticidade (MPa) e deformação na ruptura (mm). Essas grandezas foram avaliadas em ensaio de tração de acordo com a norma ASTM D 638 em uma máquina universal EMIC, linha DL, força máxima de 500N de velocidade das garras igual a 2 mm/s. As dimensões do corpo de prova estão de acordo com o tipo 1 da norma referida. O ensaio de tração foi realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização, localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

3.4.5 Análise das propriedades térmicas dos corpos de prova de PVC

O comportamento térmico do sistema foi analisado por meio da análise termogravimétrica (TGA) utilizando o equipamento TGA/DSC 2STARe da System-Mettler Toledo, com fluxo de gás nitrogênio de 150mL/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 25-700°C e em atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas do Departamento de Energia Nuclear da UFPE.

3.4.6 Análise colorimétrica dos corpos de prova de PVC

Para obter os resultados ópticos das amostras utilizou-se a colorimetria de triestímulos, no espaço de cor $L^*a^*b^*$ (espaço de cor CIELAB), por meio do colorímetro Minolta CR 400 (Konica Minolta Sensing, Inc.). Foi utilizado o modo de reflectância, iluminação difusa, iluminante C (tipo de fonte de luz que representa a média da luz de dia, com temperatura de cor de 6740 K) e os ângulos de 0° e de 2°, referentes aos ângulos de detecção e do observador, respectivamente. Os dados foram obtidos uma vez por semana, totalizando 4 semanas. As análises foram realizadas no Laboratório de Físico-química do Departamento de Economia Doméstica da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

No sistema de cores $L^*A^*B^*$ utiliza-se três coordenadas do croma (L^* , a^* e b^*) para descrever o padrão cromático da gema. O valor de L^* define os valores de luminosidade, que varia do preto ($L=0$) ao branco ($L=100$); a^* indica a região do vermelho (+a) ao verde (-a) e o b^* do amarelo (+b) ao azul (-b).

Com os dados obtidos no sistema de cores foi calculado o índice de amarelecimento (IY) por meio da Equação 15 (RHIM et al., 1999) e o índice de escurecimento utilizando a Equação 16 (Palou et al., 1999), o aumento desses índices, indicam amostras mais escuras e mais amareladas. A diferença total de cor (DE), Equação 17, foi obtida de acordo com a norma D2244 da ASTM.

$$IY = 142,86b^* / L^* \quad (15)$$

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

Onde: $X = (a^* + 1,75L^*) / (5,645L^* + a^* - 3,012b^*)$.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \quad (17)$$

3.4.7 Estudo na migração de aditivos

A análise da migração dos aditivos dos corpos de provas foi realizada em amostras que foram previamente pesadas em balança analítica de precisão 0,0001g modelo MS105DU A/01 de marca Mettler Toledo, cada uma com massa aproximadamente igual a 0,13g. As amostras foram imersas em recipientes fechados contendo os solventes e foram mantidas a temperatura ambiente. Os solventes utilizados foram água destilada e n-heptano PA. As massas das amostras foram determinadas em tempos de 7, 14 e 21 dias, para verificar a sua perda. Os solventes e a temperatura da análise foram determinados com base na resolução 105/99 da ANVISA.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Óleo da borra do café

4.1.1 Extração do óleo da borra do café

O rendimento da extração do OBC foi calculado em 10% de teor de óleo (*Coffea arabica* L), indicando que a borra do café, um resíduo amplamente descartado no preparo desta bebida, é uma boa fonte de triglicerídeos e o percentual obtido está de acordo com a extração de outras fontes de óleos vegetais comerciais, considerando a mesma técnica aplicada, como soja (11-25%) (CAVALCANTE et al., 2011) e em grãos de café (10 e 16%) (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

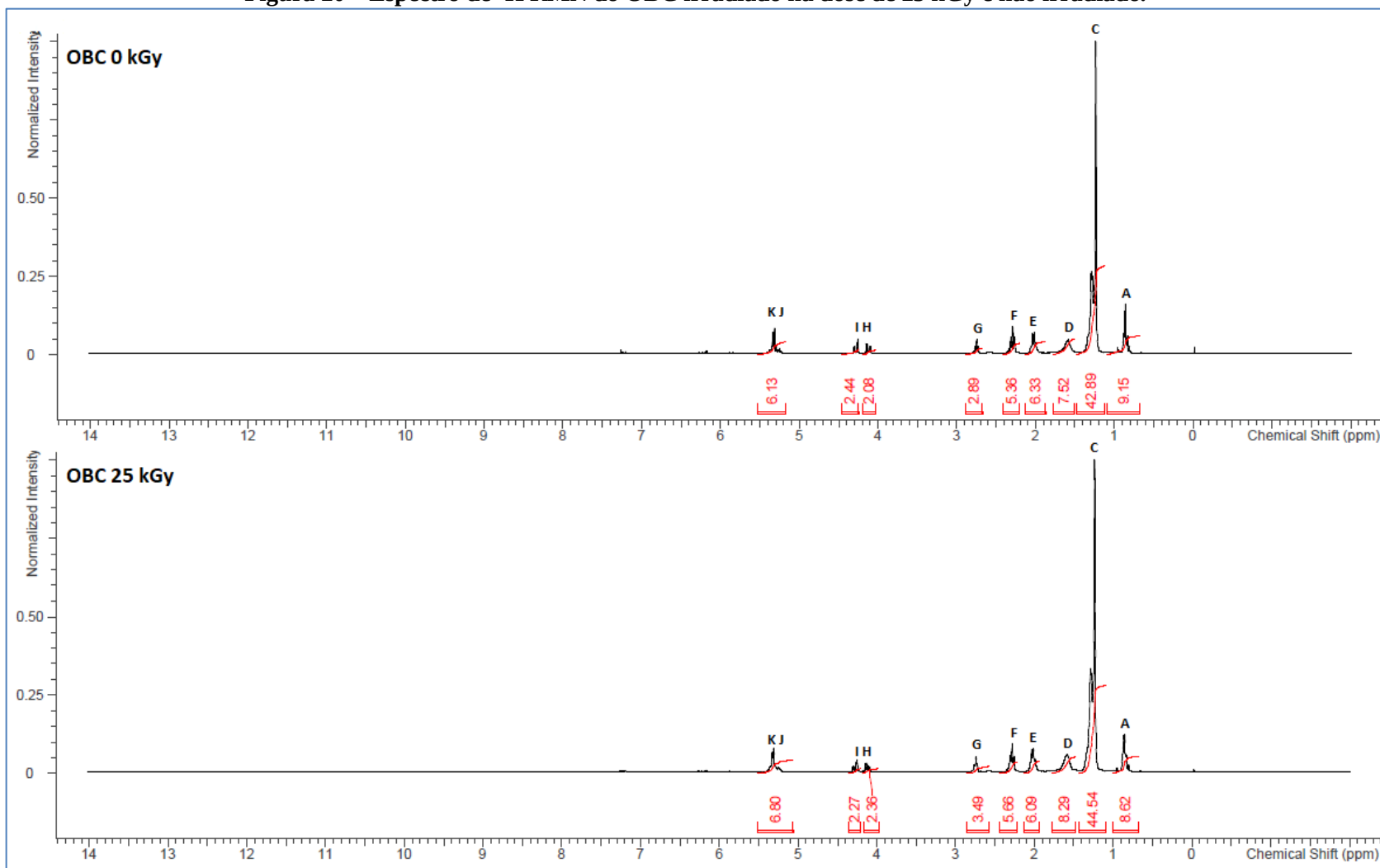
A caracterização físico-química do OBC foi realizada em três etapas: cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa (GC-FID); Ressonância Magnética Nuclear de prótons (^1H RMN) e análise volumétrica. Os resultados de cada técnica serão apresentados nos tópicos a seguir.

4.1.2 Caracterização físico-química do OBC pelos espectros de ^1H RMN

Para a caracterização físico-química pelo ^1H RMN foi utilizada a metodologia de Carneiro et al. (2005), na qual permite identificar: IS, IA, AGL e II bem como a MM, R_{oa} , % L e % O. A Figura 21 apresenta o espectro integrado de ^1H RMN do OBC irradiado em 25 kGy e não irradiado. Os espectros para as demais doses analisadas (10, 50 e 100 kGy) encontram-se no APÊNDICE A.

Percebe-se que não há uma diferença significativa entre os espectros, ou seja, não apareceram novos picos e nem houve deslocamentos deles. Também não foram observadas mudanças significativas das áreas dos picos quando comparadas as amostras irradiadas e não irradiadas. Então as propriedades físico-químicas do OBC após a irradiação (Tabela 12) não foram modificadas, comprovando que o OBC é uma substância pouco afetada pela radiação ionizante na dose de 25 kGy.

Figura 20 – Espectro de ^1H RMN do OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.



Fonte: Autora (2019)

Nos espectros de ^1H RMN (Figura 21) o sinal A corresponde aos hidrogênios do grupo metila ($-\text{CH}_3$) de todas as cadeias acila, com exceção do ácido linolêico; o sinal C e D são atribuídos aos hidrogênios dos grupos metilenos; o sinal E é atribuído aos hidrogênios alílicos α oleofinicos ($=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$) presente no ácido oleico; o sinal em F corresponde aos hidrogênios α -carboxílicos do éster ($-\text{COCH}_2$); o sinal G é atribuído a hidrogênios dialíticos, grupos de metileno entre oleofinas ($=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{}$) presentes nos ácidos linoleico e linolênico; os sinais H e I são atribuídos aos hidrogênios metilênicos do glicerol ($-\text{CH}_2\text{OCO}$); o sinal J corresponde ao metino (CHOCO) do glicerol e o sinal K é atribuído aos hidrogênios olefinicos ($-\text{CH}=\text{}$) (COLZATO et al., 2009). A Tabela 12 apresenta os resultados das análises físico-químicas obtidas a partir da área dos picos nos espectros do óleo irradiado nas doses 10, 25, 50 e 100 kGy e não irradiado.

Tabela 12 – Análise físico – química do OBC irradiado nas doses 10, 25 50 e 100 kGy e não irradiado obtidos por ^1H RMN.

Dose (kGy)	0	10	25	50	100
MM (g mol^{-1})	856,21 $\pm$ 0,50	875,88 $\pm$ 1,60	861,12 $\pm$ 3,50	858,92 $\pm$ 0,50	858,61 $\pm$ 0,30
IS (mg KOH g^{-1})	196,52 $\pm$ 0,11	196,13 $\pm$ 0,30	195,36 $\pm$ 0,90	195,88 $\pm$ 0,10	195,96 $\pm$ 0,10
Roa	0,65 $\pm$ 0,01	0,66 $\pm$ 0,01	0,67 $\pm$ 0,02	0,67 $\pm$ 0,01	0,64 $\pm$ 0,01
AGL (%)	0,51 $\pm$ 0,01	0,49 $\pm$ 0,01	0,46 $\pm$ 0,05	0,46 $\pm$ 0,01	0,52 $\pm$ 0,01
II ($\text{mg I}_2 \text{ g}^{-1}$)	88,59 $\pm$ 0,20	88,20 $\pm$ 0,10	87,68 $\pm$ 0,60	87,98 $\pm$ 1,40	86,35 $\pm$ 1,70
IA (mg KOH g^{-1})	0,73 $\pm$ 0,01	0,70 $\pm$ 0,01	0,65 $\pm$ 0,01	0,66 $\pm$ 0,01	0,74 $\pm$ 0,03
L (%)	42,75 $\pm$ 0,01	42,66 $\pm$ 0,10	42,66 $\pm$ 0,01	42,66 $\pm$ 0,10	42,08 $\pm$ 0,01
O (%)	14,12 $\pm$ 0,01	14,04 $\pm$ 0,10	13,83 $\pm$ 0,01	13,91 $\pm$ 0,10	13,21 $\pm$ 0,01

Fonte: Autora (2019)

O resultado obtido para a massa molar (MM) do óleo (irradiado e não irradiado) está dentro da média encontrada para outros óleos de origem vegetal, como o óleo da borra do café do trabalho de Silva (2015), no qual foi encontrado um a massa molar 864 g/mol. Também foram registados valores de 857,67 g/mol no óleo de palma, 873 g/mol no óleo de café verde e 872,72 g/mol no óleo de maracujá, nos trabalhos de Gomes e Cordeiro (2017), Scamille et al. (2016) e Conceição et al. (2015), respectivamente.

O mesmo pode ser observado para o índice de saponificação de 196 mg KOH.g $^{-1}$ que indica que o óleo da borra do café é formado por ácidos graxos de peso molecular semelhante ao da maioria dos óleos vegetais, como os óleos de soja e girassol, cujos índices são superiores a 181 mgKOH.g $^{-1}$ (ANVISA, 1999). O valor obtido do Roa está de acordo com o encontrado na

literatura para outros óleos vegetais, como por exemplo, para o óleo de canola e óleo de milho com R_{oa} de 0,78 e 0,79, respectivamente (TOLENTINO, 2014). O percentual de ácidos graxos livres apresentou valor inferior ao limite (5%) indicado para alguns óleos vegetais brutos, como óleos de coco e milho, conforme indicado na resolução n. 270 da ANVISA de 1999.

Com relação ao índice de iodo o valor encontrado, aproximadamente 88 mg I_2/g , foi semelhante a outros tipos de óleos, como o óleo de castanha-de-cutia, cujo índice de iodo é de 90,67 mg I_2/g conforme registrado no trabalho de Costa-Singh et al. (2012). Para o índice de acidez, um dos principais índices na determinação da qualidade de óleos, o valor obtido para o OBC, irradiado e não irradiado, foi de aproximadamente 0,7, concordando com o trabalho de Almeida *et al.* (2013) cujo índice para óleo de amendoim determinado foi de 0,76.

Com relação ao perfil de ácidos graxos do OBC, os percentuais de ácido linoleico (42%) e ácido oleico (14%) também estão em conformidade com os resultados encontrados na literatura para óleos vegetais. Conforme o trabalho de Acevedo et al. (2013) que na extração do óleo da borra do café via soxhlet obteve 45% de ácido linoleico e 9 % de ácido oleico. Na pesquisa de Gondim-Tomaz et al. (2016), em seu estudo com óleo de sementes de diferentes genótipos de algodoreiro, encontrou uma variação de 55,6 a 59% de ácido linoleico e 13, 4 a 15,8% de ácido oleico.

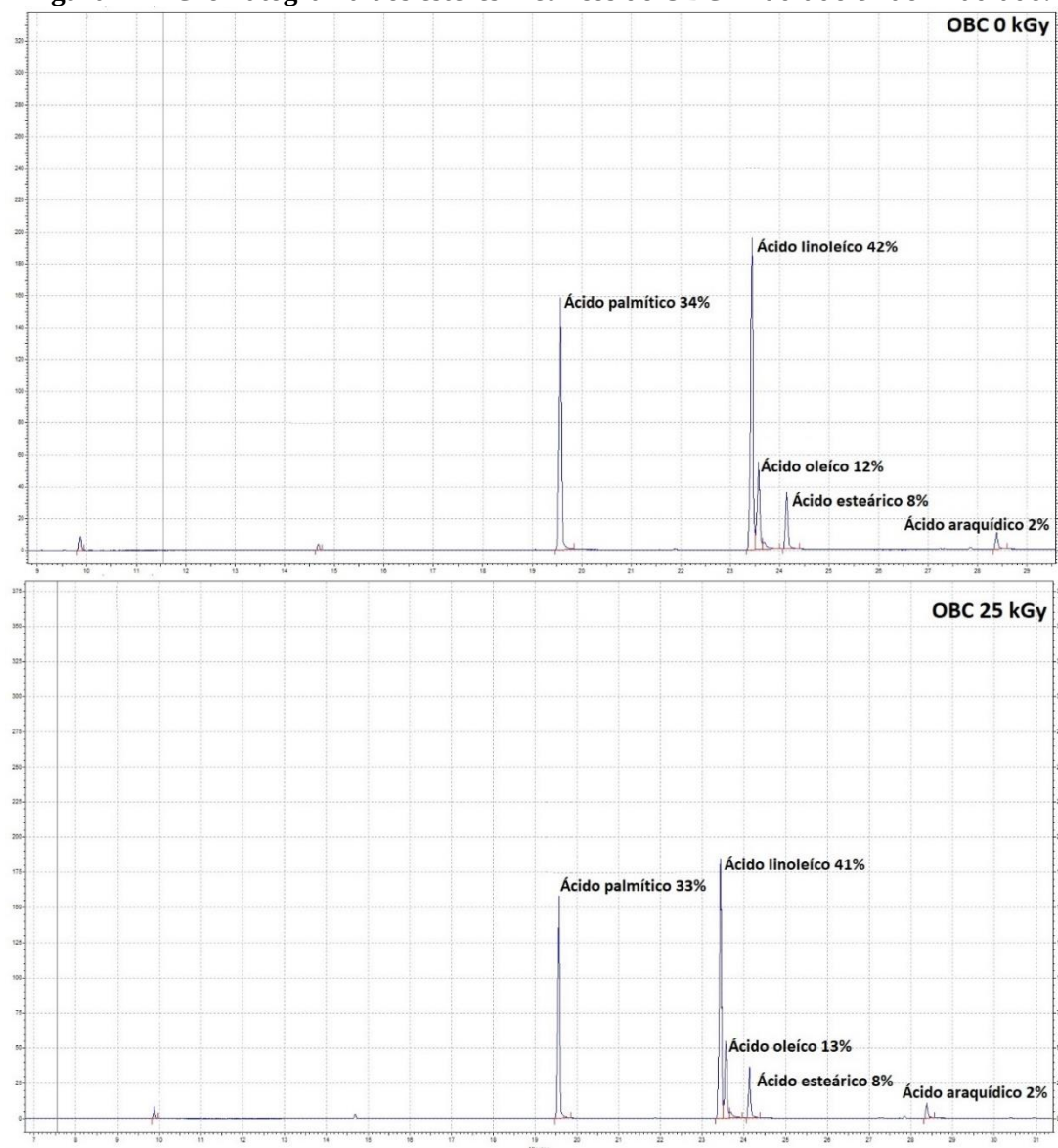
Assim, comparando o resultado do OBC irradiado e não irradiado, pode-se verificar que o OBC é um óleo resistente à radiação, possibilitando seu uso em materiais que precisam ser expostos a processos de irradiação gama. A análise de diferentes óleos expostos à radiação gama, já tem sido realizada por diferentes autores e os resultados apresentados em seus trabalhos confirmam a estabilidade à radiação gama desses óleos (HADDAD et al., 2007; DHANYA et al., 2011; THONGPHASUK et al., 2014).

Verificou-se também que mesmo aumentando a dose de irradiação, as propriedades físico-químicas do OBC não se alteram de maneira significativa, confirmando a sua estabilidade radiolítica. Esta estabilidade radiolítica pode estar relacionada com a composição química do óleo, como por exemplo, a presença de compostos polifenólicos que são altamente antioxidantes (MURTHY; NAIDU, 2012; ACEVEDO et al., 2013), logo podem capturar possíveis radicais formados durante a irradiação.

4.1.3 Caracterização do OBC por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectroscopia de Massa (GC-FID)

Os cromatogramas foram obtidos para as amostras de ésteres metílicos do OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado e são apresentados na Figura 22. Os resultados obtidos confirmaram os resultados obtidos por meio dos espectros de ^1H RMN (Tabela 12), no que diz respeito aos percentuais de ácido oleico (O) e linoleico (L).

Figura 21 – Cromatograma dos ésteres metílicos do OBC irradiado e não irradiado.



Fonte: Autora (2019)

Ainda na Figura 22, pode-se verificar a presença de 5 ácidos graxos presentes nos ésteres metílicos do OBC, totalizando 98% de ácidos graxos, destes, 44% insaturados e 54% saturados.

Gondim-Tomaz et al. (2016), no trabalho com óleo de sementes de algodoreiros, obteve 72,9% de ácidos graxos insaturados e 26,4% de saturados. Os resultados obtidos para os ácidos palmítico (33%), esteárico (8%) e araquídico (2%) estão de acordo com outros resultados relatados na literatura, como no trabalho de Acevedo et al. (2013), com composições iguais a 32,45%, 8,35% e não determinado para o araquídico. Ainda analisando a Figura 22, pode-se verificar que o OBC apresenta uma boa estabilidade radiolítica, conforme já discutido no item 4.1.2, visto que os percentuais dos ácidos graxos permaneceram constantes mesmo após a irradiação na dose de 25 kGy.

Comparando os resultados obtidos por ^1H RMN registados na Tabela 12, fica evidente que o ^1H RMN é uma metodologia muito eficiente, já que os valores dos ácidos linoleico e oleico obtido por meio do ^1H RMN e por CG/FID não se alteram, evidenciando uma boa correlação obtida pelas duas técnicas, mostrando um grande grau de confiança na obtenção das propriedades do óleo proveniente de um descarte. Assim, diferente do GC-FID, o ^1H RMN permite utilizar o óleo bruto, com a utilização de apenas 0,5 mL de óleo. Já o GC-FID exige um pré-tratamento químico e a necessidade de realizar várias reações químicas para separar os ésteres metílicos e realizar o procedimento para obtenção dos resultados.

4.1.4 Caracterização físico química do OBC por volumetria

A obtenção das características físico-químicas do OBC por titulação volumétrica também foi realizada para confirmar os resultados obtidos por ^1H RMN, por não ter sido encontrado na literatura o uso da técnica aplicada a óleos residuais. Assim, foram analisados os parâmetros: índice de saponificação (IS), índice de iodo (II), índice de acidez (IA), percentual de ácidos graxos livres (AGL) e o índice de peróxido (IP). Todas as análises foram realizadas para o OBC irradiado em 25 kGy e não irradiado.

Os valores encontrados para o índice de saponificação de 190,05 mg KOH/g, o índice de acidez foi de 0,61 mg KOH/g e o percentual de ácidos graxos livres de 0,43%. Pode-se verificar que os resultados são semelhantes do resultado obtido no ^1H RMN. A Tabela 13 mostra a comparação dos resultados obtidos pelas técnicas. Vale ressaltar que a utilização dos espectros de ^1H RMN proporciona uma análise mais rápida, eficiente e econômica (por utilizar de pouca quantidade de amostra).

Tabela 13 – Comparação das técnicas ^1H RMN e análise de volumétrica para o OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.

Propriedades	Dose (kGy)	^1H RMN	volumetria
IS	0	$196,52 \pm 0,11$	$190,05 \pm 0,31$
	25	$195,36 \pm 0,81$	$194,54 \pm 3,98$
II	0	$88,59 \pm 0,21$	$100,81 \pm 0,04$
	25	$88,20 \pm 0,11$	$105,14 \pm 0,03$
IA	0	$0,73 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,03$
	25	$0,65 \pm 0,07$	$0,69 \pm 0,01$
AGL	0	$0,51 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,02$
	25	$0,46 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,01$

Fonte: Autora (2019)

Para obtenção do grau de oxidação do óleo foi calculado o índice de peróxido (IP) e o resultado foi de 12,47 mEq/Kg. A medida do IP é utilizada como um indicador de deterioração da amostra, visto que o valor fornece indicação dos estágios iniciais da oxidação lipídica. Segundo a Resolução RDC n. 270 da ANVISA em 1999, o valor médio para óleos vegetais de boa qualidade pode variar de 10 a 15 mEq/Kg.

Já para o índice de iodo (II), que expressa a quantidade de insaturações do óleo, obteve-se o valor de 100,81 mg I_2/g esse resultado difere significativamente entre os métodos utilizados. Vale ressaltar que a titulometria (técnica aplicada na análise volumétrica) é uma técnica complicada para substâncias escuras, que é o caso do OBC, devido à dificuldade na observação do ponto de viragem do indicar ácido-base, prejudicando assim, a precisão dos dados. Assim, para verificar com precisão o resultado foram utilizados os dados obtidos no GC-FID para o cálculo do índice de iodo, a Tabela 14 apresenta os resultados comparados com a técnica de ^1H RMN que mostrou um alto nível de concordância. Nossos resultados indicam que a técnica de ^1H RMN é não só segura e eficaz, como permite uma análise com alto grau de confiança para óleos escuros como o OBC.

Tabela 14 – Comparação das técnicas ^1H RMN e GC/FID para os valores de índice de iodo do OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.

Dose	^1H RMN	GC/FID
0	$88,59 \pm 0,21$	$87,68 \pm 2,08$
25	$88,20 \pm 0,11$	$87,18 \pm 0,87$

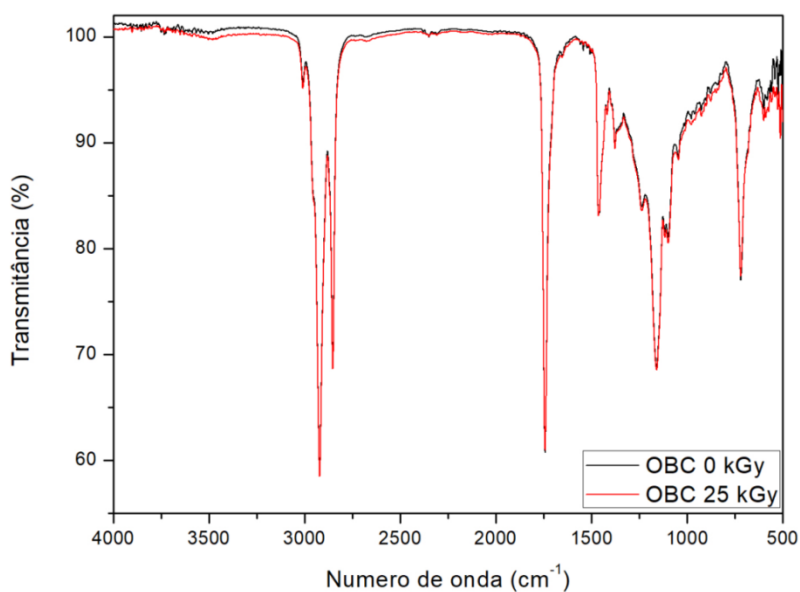
Fonte: Autora (2019)

4.1.5 Espectroscopia no infravermelho com Transformada em Fourier do OBC

A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para identificar os possíveis efeitos da radiação gama nos grupos químicos da molécula do OBC após a irradiação na dose de 25 kGy. A Figura 23 mostra os espectros de FT-IR na região de frequência entre 4000-500 cm^{-1} . A análise dos espectros indica que não há mudanças significativas nas principais bandas do OBC após irradiação. Esse resultado confirma as demais análises realizadas (análise volumétrica, GC-FID e RMN) que mostram, por meio das propriedades físico-químicas, que o OBC apresenta uma boa estabilidade à radiação gama.

Uma análise das bandas apresentados na Figura 23 mostram um espectro semelhante a outros óleos, como no óleo de bauru bruto no trabalho de Almeida et al. (2016) e óleos de girassol e azeite de oliva no artigo de Rohman e Che Man, (2012). As bandas que aparecem em 2921 e 2852 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo CH_2 , característico de grupos lipídicos presentes no óleo. Em 1742 cm^{-1} aparece um estiramento atribuído a carbonila ($\text{C}=\text{O}$), característico em ácidos graxos. A banda em 1463 cm^{-1} é referente à deformação angular do grupo CH_2 . Já as bandas em 1159 e 718 cm^{-1} são atribuídos às ligações C-O e C-H, respectivamente, de ácidos graxos (ALMEIDA et al., 2016).

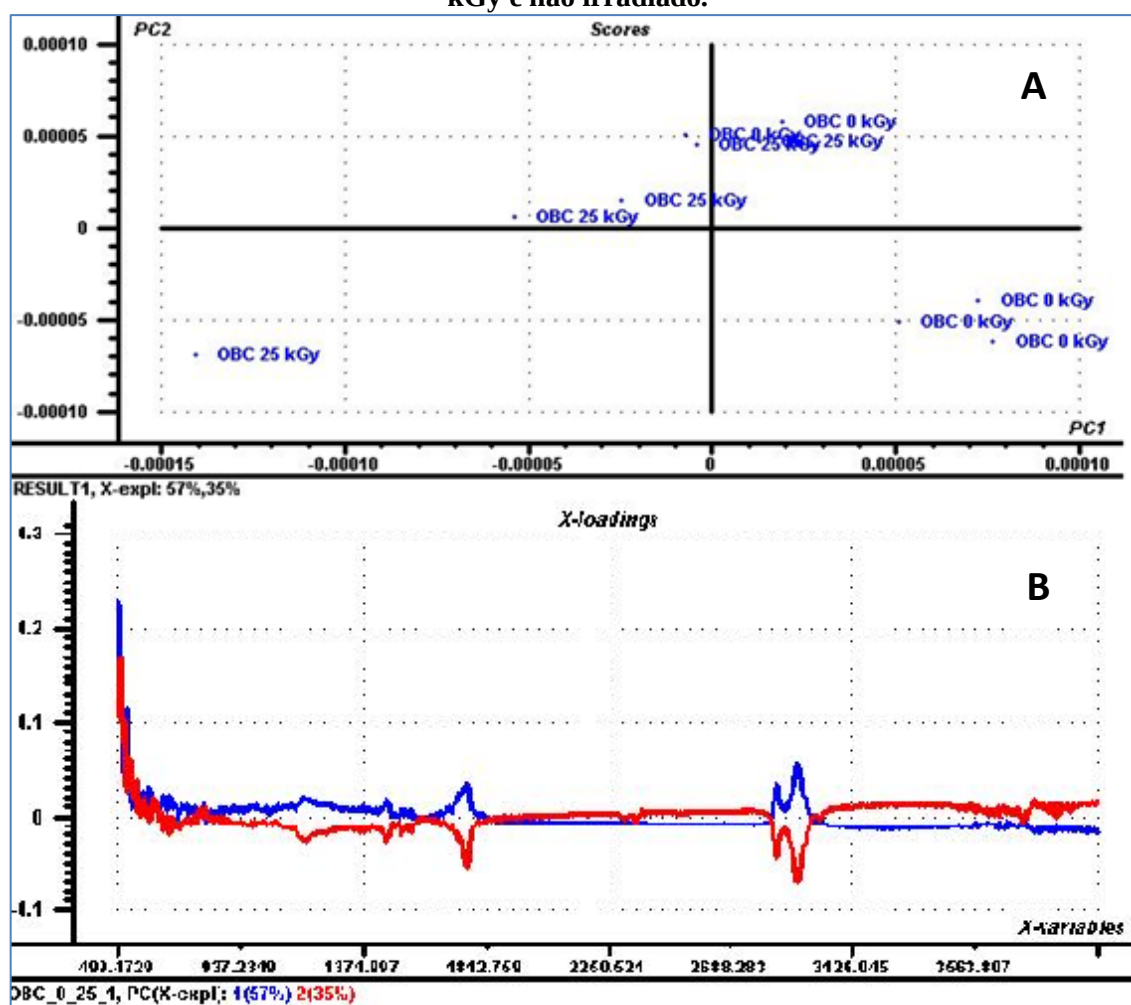
Figura 22 - FTIR do OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiados na região de frequência entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} .



Fonte: Autora (2019)

Em adição, foi realizada análise quimiométrica, utilizando as PCAs para confirmar os resultados obtidos. O gráfico de *scores* (Figura 24A) mostra que as 2 componentes principais explicam juntas 92% da variabilidade dos dados, onde a primeira componente principal (PC1) explica 57% e a segunda (PC2) explica 35%. O gráfico de *scores*, Figura 24A, mostra que não houve formação de grupos, indicando que não há diferença significativa entre os espectros. Dessa maneira, a PCA confirma a estabilidade radiolítica dos grupos químicos que fazem parte da composição do óleo.

Figura 23 – Gráficos de *scores* (A) e *X-loadings* (B) da PCA para o OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.



Fonte: Autora (2019)

4.1.6 Análise viscosimétrica do OBC

Os resultados da análise viscosimétrica, apresentados na Tabela 15, indicaram que o óleo apresenta parâmetros de viscosidade semelhantes a outros óleos vegetais, como no trabalho de Brock et al. (2008) que apresenta viscosidade cinemática, que é a relação da viscosidade dinâmica pela densidade, para o óleo de soja, milho e girassol com valores iguais a 59, 67 e 58 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ e densidades de 0,88, 0,87 e 0,87 g/cm^3 , respectivamente.

No trabalho de Almeida et al. (2013) foram registrados valores de viscosidade dinâmica, que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento, de 60, 55, 51 e 49 mPa.s para os óleos de amendoim, gergelim, maracujá e soja, respectivamente, além de densidade igual 0,91 g/cm^3 para todos os óleos analisados. Cabe ressaltar que os valores obtidos para o OBC, (Tabela 15) não variam significativamente após irradiação gama em 25 kGy, confirmando por mais uma técnica, a sua estabilidade radiolítica.

Tabela 15 – Resultado da análise viscosimétrica para o OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.

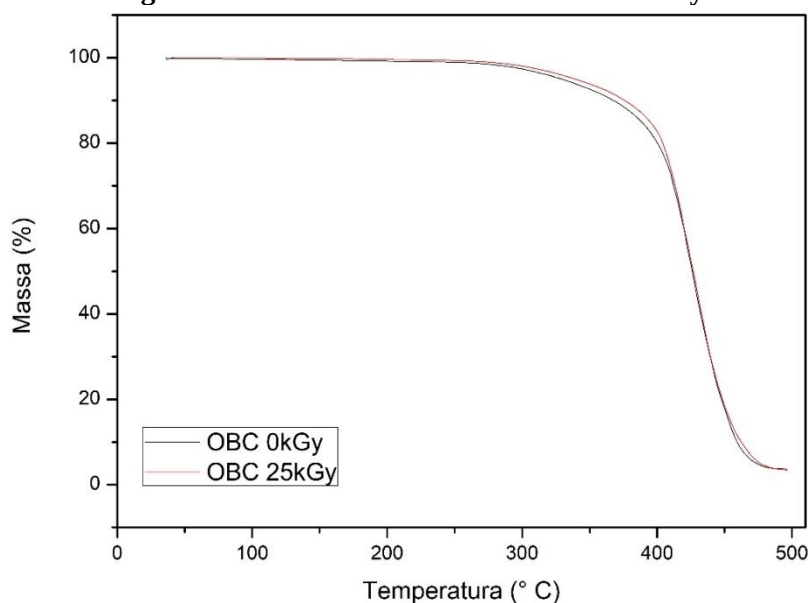
Dose	Viscosidade	Viscosidade	Densidade
(kGy)	Dinâmica (mPa.s)	cinemática (mm^2/s)	(g/cm^3)
0	50,11 ± 0,01	54,39 ± 0,01	0,92 ± 0,01
25	51,24 ± 0,04	55,62 ± 0,04	0,92 ± 0,01

Fonte: Autora (2019)

4.1.7 Análise termogravimétrica do OBC

O termograma apresentado na Figura 25 apresenta o resultado do comportamento térmico do OBC antes e após irradiação, em que verifica-se que não há alteração das propriedades térmicas do óleo. Semelhante a outros óleos vegetais o OBC apresenta início da degradação (T_{inicial}) em aproximadamente 255 °C e término da degradação (T_{final}) em 488°C, com a redução de 96% da massa total. Já a temperatura da taxa de degradação máxima, obtida por meio da derivada da TGA (DTGA), apresentada no APÊNDICE B, é de 425°C.

Figura 24 – Termogramas do OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.



Fonte: Autora (2019)

Os resultados encontrados na literatura para outros óleos vegetais apresentam resultados semelhantes ao OBC. Faria (2009), no estudo da degradação térmica do óleo de linhaça, verificou estabilidade térmica até aproximadamente 200°C e término da degradação ocorrendo em 492,0°C, com perda de 94,1% da massa inicial da amostra. Já Fonseca e Yoshida (2009) analisaram 5 amostras de diferentes óleos vegetais e obtiveram curvas de TGA apresentando início da degradação entre 180 e 321°C e final da degradação entre 433 e 478°C. A estabilidade térmica dos óleos estudados foi determinada por meio da faixa de temperatura na qual a massa permaneceu inalterada.

Souza et al. (2004) analisaram a degradação térmica do óleo de girassol e descreveram seu mecanismo de degradação térmica, que apresenta três etapas principais de degradação: a primeira etapa (230 a 380°C) onde inicia a decomposição dos ácidos graxos poli-insaturados, a segunda etapa (380 a 480°C) corresponde à decomposição dos ácidos graxos monoinsaturados, como o ácido oleico e a terceira etapa (480 a 550 °C) corresponde à decomposição térmica de ácidos graxos insaturados, como o ácido palmítico.

Conforme apresentado na Figura 25 e APÊNDICE B, a degradação do OBC apresenta apenas uma etapa. Cabe ressaltar que o OBC é proveniente de dois processos de aquecimento, o primeiro da torrefação da semente do café e o segundo no aquecimento do seu pó para o preparo da bebida, ou seja, o OBC já passou, anteriormente, por etapas de aquecimento durante o preparo do café e acreditamos que este pode ser o motivo do mesmo não apresentar nitidamente as etapas de degradação.

4.2 Caracterização dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC

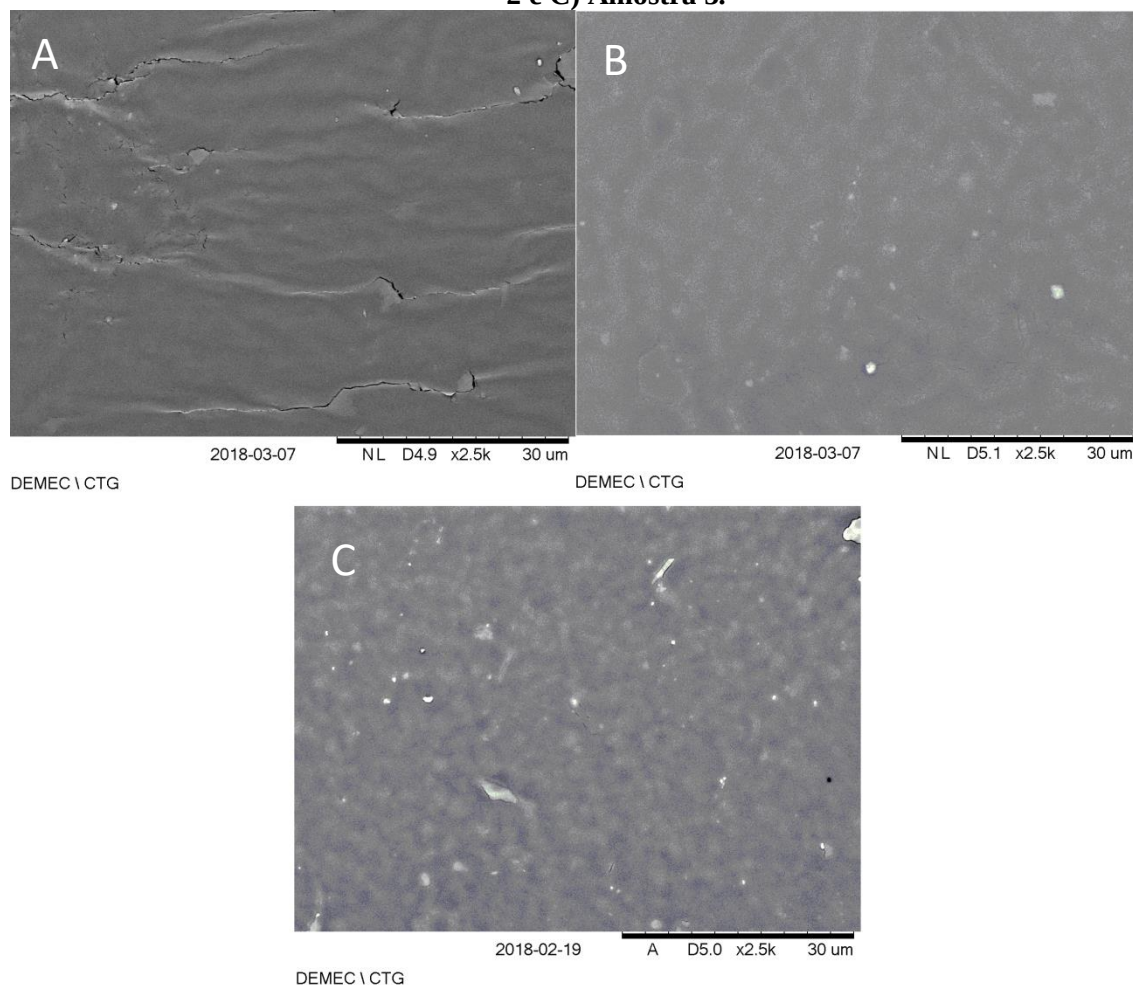
A amostra 1 refere-se à formulação controle, aquela que é tipicamente produzida para aplicações comerciais. Já as amostras 2 e 3 são aquelas que, além dos aditivos típicos de processamento, possuem na formulação 0,5 e 1,0% (m/m) de OBC, respectivamente. Nesta seção serão apresentados os resultados relativos ao comparativo das amostras 2 e 3 com a formulação controle (amostra 1).

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC

A fim de analisar a dispersão do OBC na matriz polimérica foram obtidas imagens por MEV. A Figura 26A mostra que o PVC é um material homogêneo compacto, apresentando algumas falhas em sua superfície, provavelmente relacionada com o processo de moldagem dos corpos de prova. Observam-se fissuras, essas estruturas evidenciam algumas falhas na superfície, oriundas na preparação dos corpos de provas por extrusão.

Já a análise das Figuras 26B e 26C, indicam que o OBC, presente na matriz, está distribuído de forma homogênea, não sendo identificadas partículas isoladas em sua superfície, veem-se apenas alguns pontos brancos de possíveis impurezas.

Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV das formulações de PVC: A) Amostra 1, B) Amostra 2 e C) Amostra 3.



Fonte: Autora (2019)

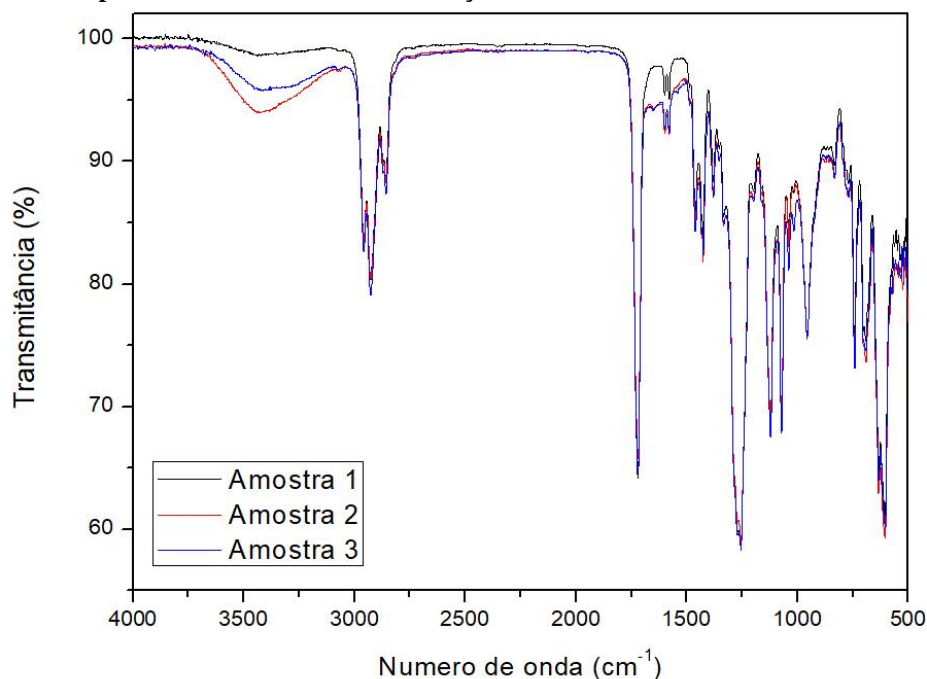
A homogeneidade dos corpos de prova contendo o OBC indica uma possível interação do OBC com a matriz de PVC e a fim de compreender de que maneira estão ocorrendo essas interações foram realizados os ensaios espectroscópicos no infravermelho.

4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada em Fourier dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC

Os espectros de FTIR das Amostras 1, 2 e 3 não irradiadas são apresentados na Figura 27. Podem-se observar os picos característicos do PVC e a adição do OBC, aparentemente, não provoca deslocamento e nem surgimento de novos picos. É o caso das bandas em 603, 635 e 687 cm^{-1} que são características de estiramento na ligação C-Cl do tipo atático, tático e conformacional, respectivamente, do PVC (BELTRAN et al., 1997).

Já as bandas 2923 e 2856 cm^{-1} correspondem às ligações do CH_2 do polímero e os picos apresentados na região entre 1600 a 1450 cm^{-1} indicam a deformação na ligação $\text{C}=\text{C}$, presentes em aromáticos. A banda em 833 cm^{-1} é atribuída à vibração axial no grupo $\text{C}-\text{C}$ e em 771 e 743 cm^{-1} as bandas são atribuídas às vibrações da ligação $\text{C}-\text{H}$ (SOUZA, 2007).

Figura 26 – Espectros de FTIR das formulações de PVC: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.



Fonte: Autora (2019)

A Tabela 16 apresenta as bandas da formulação controle e suas respectivas atribuições. Observa-se que além dos picos característicos do PVC plastificado, percebe-se um pico de grande intensidade em 1721 cm^{-1} , referente à carbonila presente no plastificante DOP, que faz parte da composição das formulações analisadas.

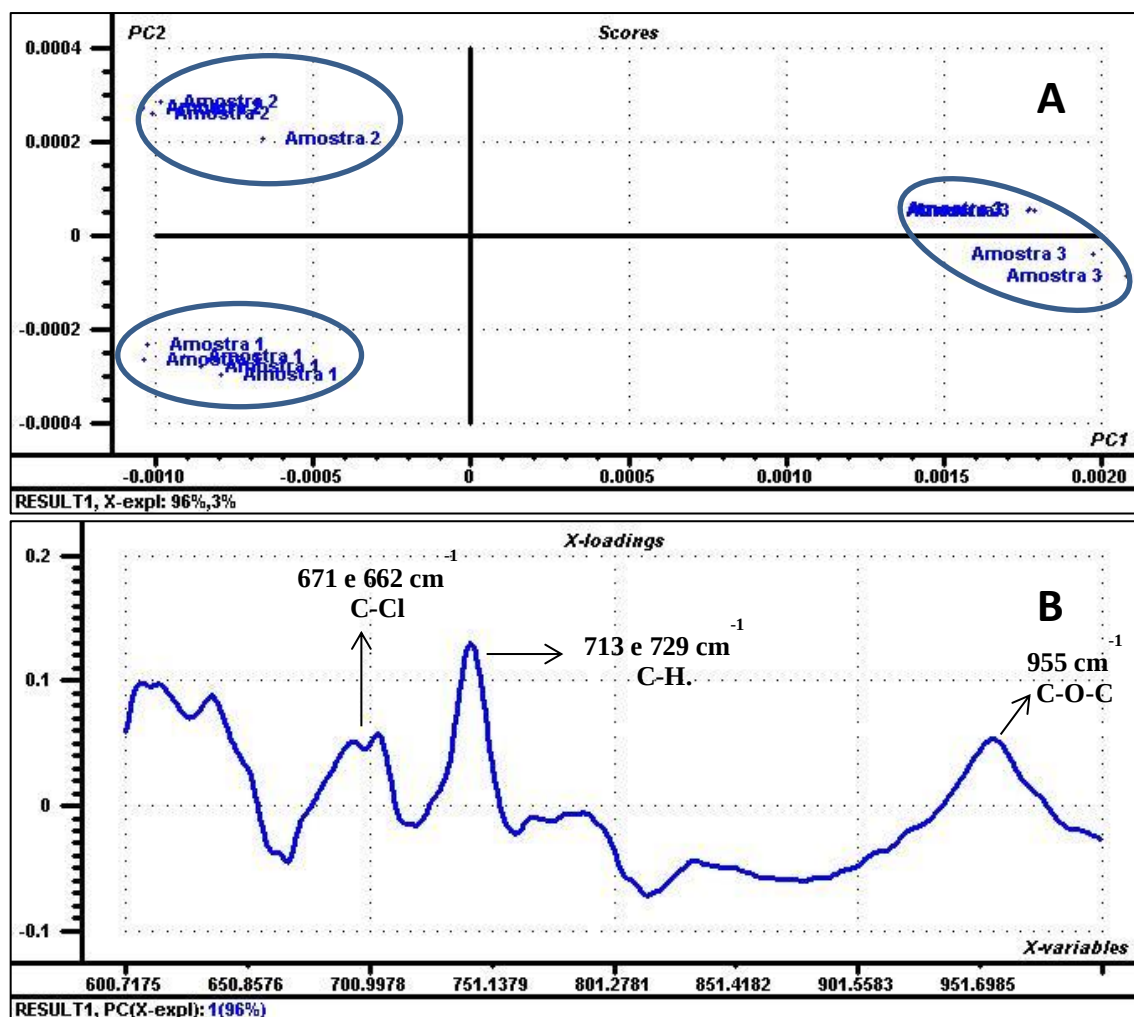
Tabela 16 - Bandas características no espectro do PVC plastificado na região entre 4000 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹ adaptado de Silverstein (2013).

Bandas das formulações (cm⁻¹)	Atribuições
3407	Deformação angular dos grupos -OH
2957	Vibrações de deformação axial da ligação C-H da ligação dupla em metila e ou metileno
2923	Deformação axial assimétrica do CH ₂ .
2856	Deformação axial simétrica do CH ₃ .
1721	Deformação axial do grupo carbonila (C=O) de ésteres alifáticos.
1460, 1425	Vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupos CH ₂ e CH ₃ .
1380	
1258, 1119, 1074, 1039, 1014 e 955	Deformação axial assimétrica da ligação C-O-C.
833	Vibração de deformação axial no grupo C-C
771, 743	Deformação angular das ligações C-H.
687, 635 e 603	Estiramento das ligações C-Cl.

Fonte: Autora (2019)

Para uma análise mais detalhada os dados obtidos nos espectros foram tratados quimiometricamente, utilizando PCAs. A Figura 28A apresenta o resultado obtido de *scores* para a PCA dos espectros das três formulações estudadas, na região entre 600 e 1000 cm⁻¹ (inclui a vibração da ligação C-Cl). Pode-se verificar no gráfico de *scores* que as três formulações se apresentam agrupadas, indicando diferenças entre as amostras estudadas.

Figura 27 – Gráficos de scores (A) e X-loadings (B) da PCA para as formulações de PVC, na região entre 600 e 1000 cm^{-1} : Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.



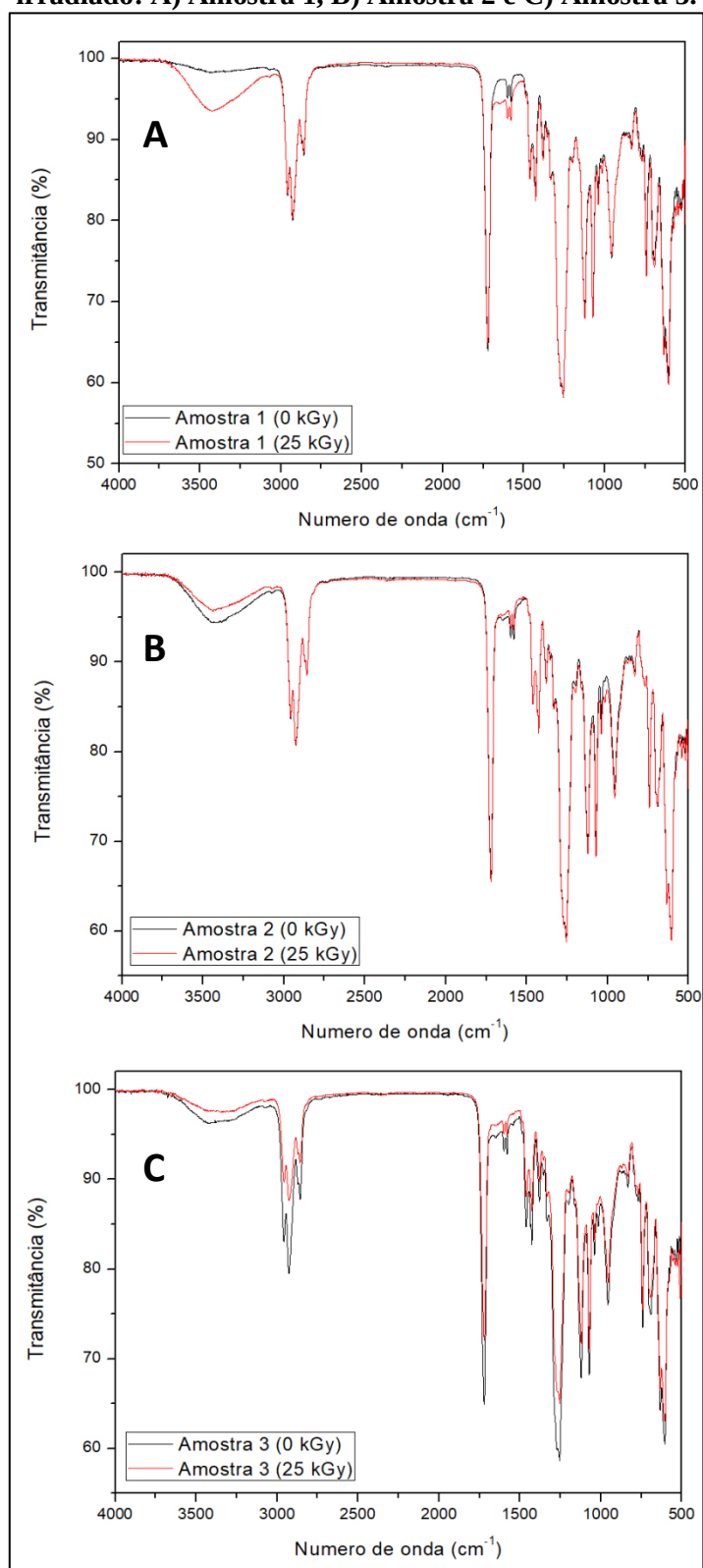
Fonte: Autora (2019)

O gráfico de *x-loadings* (Figura 28B) evidenciam as bandas nas quais ocorrem as diferenças entre as amostras. Podem-se verificar bandas na região que corresponde à ligação C-Cl em 671 e 662 cm^{-1} . Também é possível identificar modificações nas bandas 713 e 729 cm^{-1} que são atribuídas à deformação angular das ligações C-H e 955 cm^{-1} do C-O-C, presente no plastificante DOP (RODRIGUES et al., 2016).

Os resultados do espectro de FTIR após irradiação nas formulações são apresentados na Figura 29. Aparentemente os possíveis efeitos na radiação também não são observados, os espectros aparecem sobrepostos. Estudos realizados por Míguez (2013) e Rodolfo Júnior et al. (2006) mostram que a irradiação do PVC leva a desidrocloração com liberação de HCl e formação de insaturações conjugadas, ou seja, era esperado o aparecimento de bandas de

absorção na região entre 1680 e 1620 cm^{-1} , o que não ocorreu, mesmo o polímero apresentando uma coloração amarelada após a irradiação.

Figura 28 – Espectros de FTIR das formulações de PVC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado: A) Amostra 1, B) Amostra 2 e C) Amostra 3.



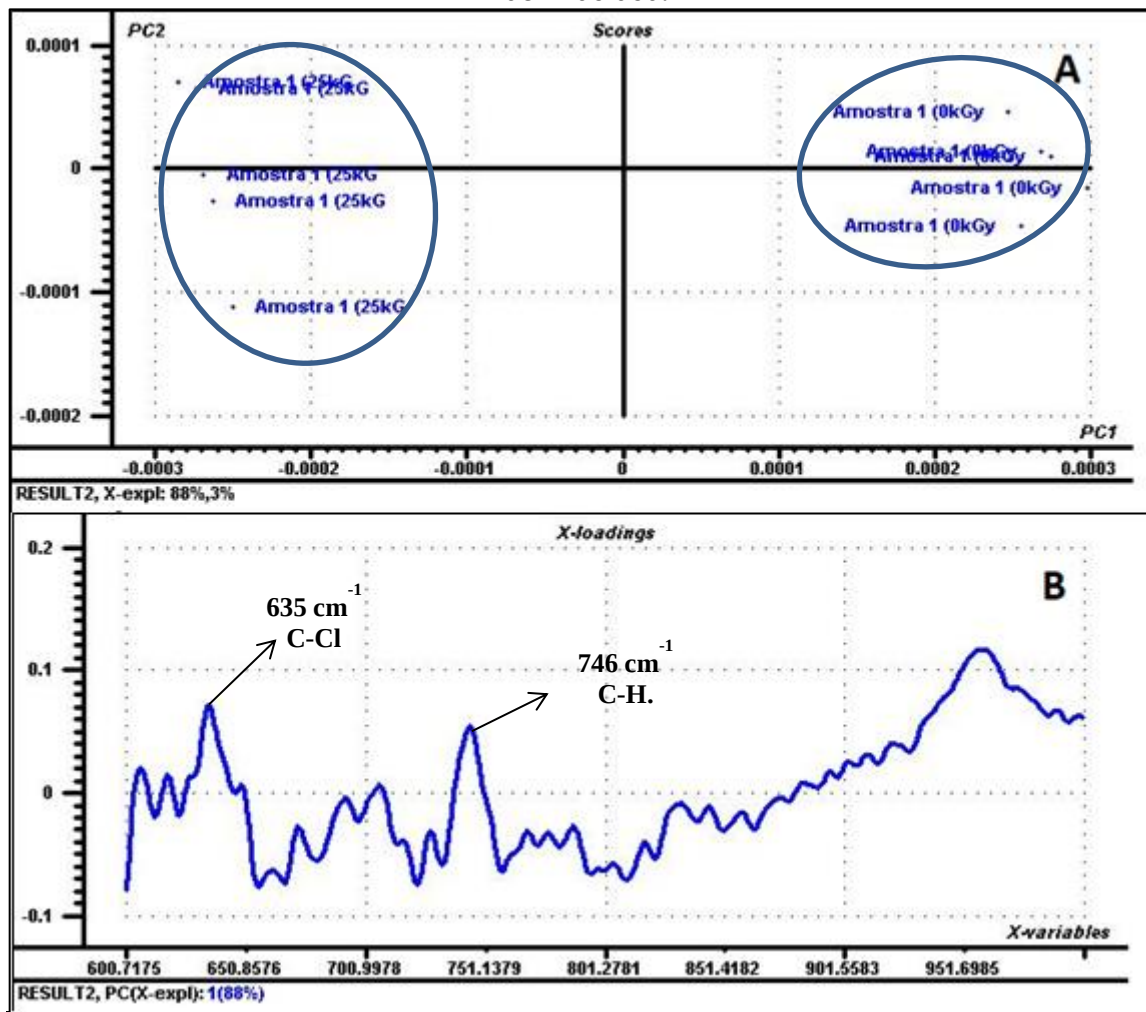
Fonte: Autora (2019)

Os resultados das PCAs para as formulações analisadas antes e após a irradiação na dose de 25 kGy são apresentadas nas Figuras 30, 31 e 32 onde são apresentados os gráficos de *scores* e *X-loadings* das Amostras 1, 2 e 3, respectivamente. Pode-se verificar que no gráfico dos *scores* (Figura 30A), referente à Amostra 1 (PVC controle), ocorre a separação de dois grupos, um para as amostras não irradiadas e outro para as amostras irradiadas, essa separação indica que há modificações específicas nas bandas após a irradiação.

Analisando agora o gráfico de *x-loadings*, na Figura 30B, é possível perceber em quais bandas apresentadas no FTIR a formulação controle é susceptível aos efeitos da radiação gama. As bandas apresentadas com maior intensidade correspondem à ligação C-Cl em 635, 673 e 695 cm^{-1} . Modificações em 703 e 746 cm^{-1} também são evidenciadas, atribuídas à deformação angular das ligações C-H.

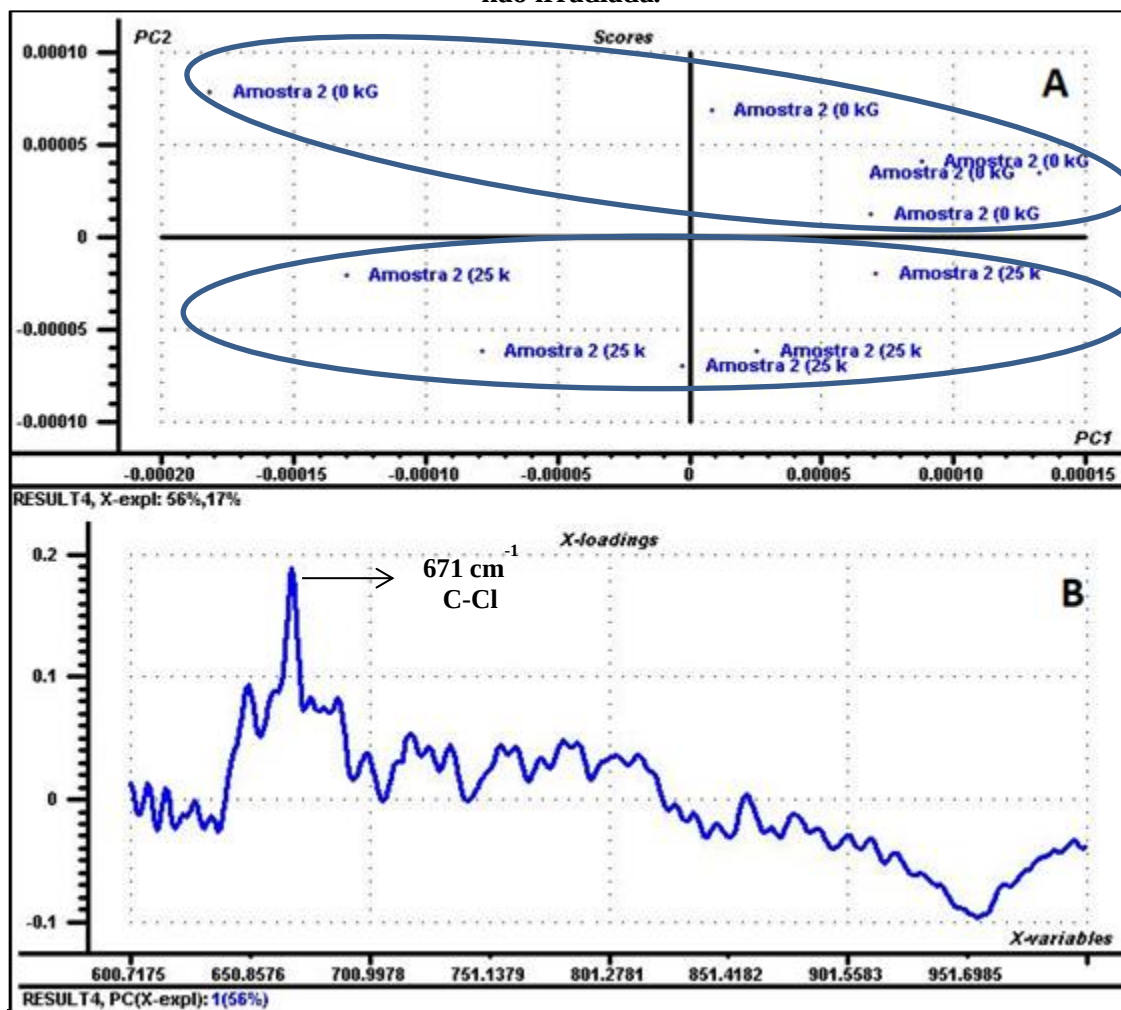
Por outro lado, o gráfico dos *scores* do PVC aditivado 0,5% de OBC (Figura 31A) verifica-se a formação de dois grupos na PC2, que representa 17% de confiabilidade. Na Figura 31B, no gráfico de *x-loadings*, é apresentada a banda, onde possivelmente ocorreu a interação com a radiação, em 671 cm^{-1} , que corresponde à ligação C-Cl. Com relação à Amostra 3 as Figuras 32A e 32B) não há uma divisão tão clara dos grupos após a irradiação, indicando um menor efeito da radiação nessa formulação.

Figura 29 – Gráficos de *scores* (A) e *X-loadings* (B) da Amostra 1 irradiada na dose de 25 kGy e não irradiada.



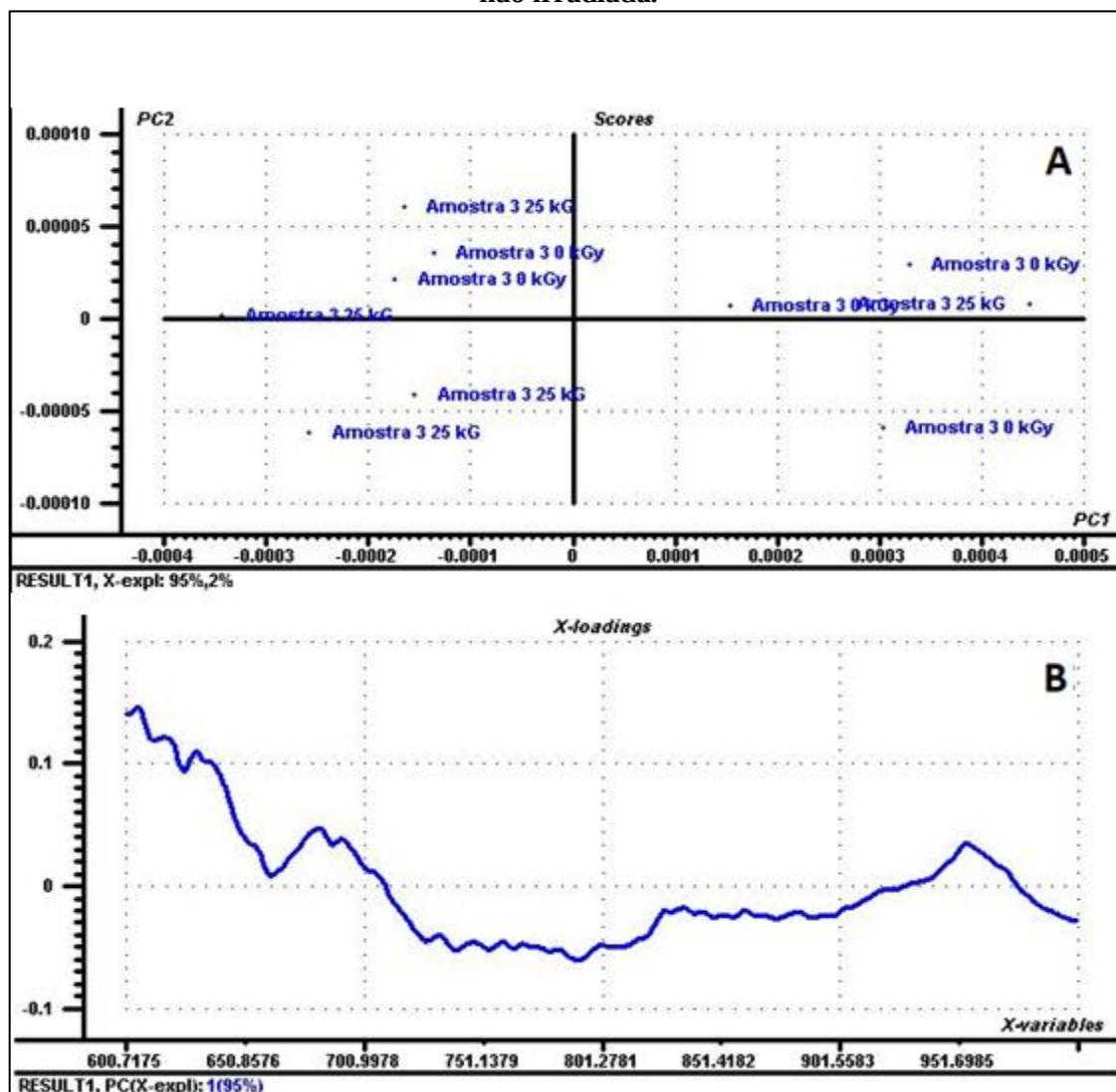
Fonte: Autora (2019)

Figura 30 – Gráficos de *scores* (A) e *X-loadings* (B) da Amostra 2 irradiada na dose de 25 kGy e não irradiada.



Fonte: Autora (2019)

Figura 31 – Gráficos de *scores* (A) e *X-loadings* (B) da Amostra 3 irradiada na dose de 25 kGy e não irradiada.

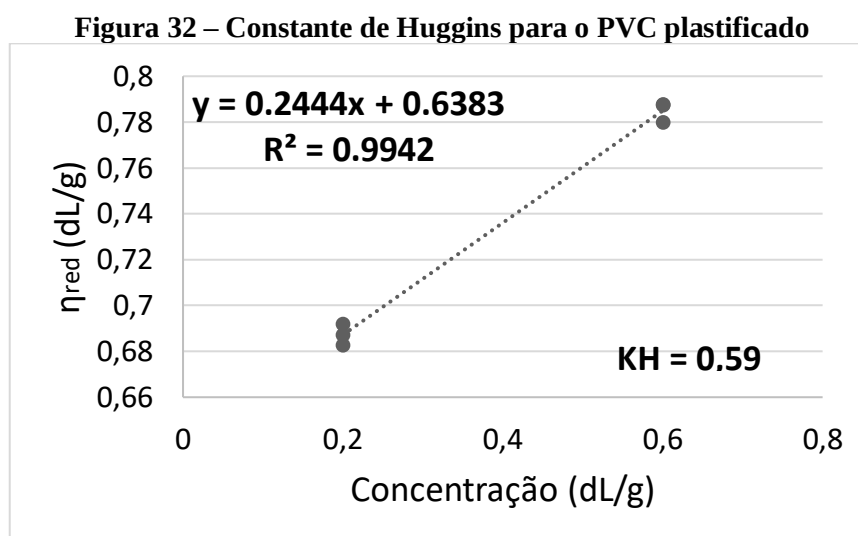


Fonte: Autora (2019)

Cabe ressaltar que mesmo os espectros não apresentando diferenças nos deslocamentos das bandas ou o surgimento de novas bandas, as PCAs mostraram haver uma diferença entre a formulação controle (Amostra 1) e as formulações contendo o OBC (Amostras 2 e 3), indicando possíveis interações entre o OBC e o PVC. Em adição pôde-se verificar após a irradiação das amostras que o OBC pode estar reduzindo os efeitos da radiação. Assim, foram realizados ensaios viscosimétricos e fim de verificar o comportamento molecular dos sistemas contendo o OBC.

4.2.3. Análise viscosimétrica dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC

A Figura 33 mostra a relação entre a concentração e a viscosidade reduzida para a Amostra 1 (formulação controle) e, pela declividade da reta que representa o modelo, foi possível calcular a constante de Huggins (KH) conforme a seção 3.4.3. O resultado apresentado para a constante de Huggins foi igual a 0,59, e como este valor é maior que 0,5, os valores da viscosidade intrínseca foram obtidos pela equação de Qian (1997) (Equação 12).

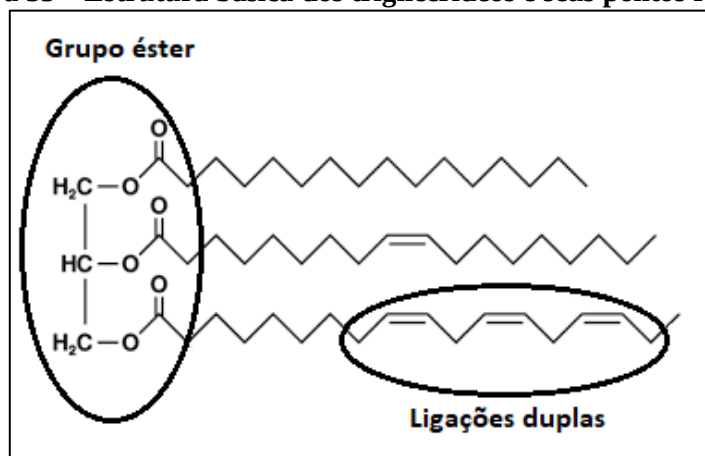


Fonte: Autora (2019)

Os resultados da análise viscosimétrica são apresentados na Tabela 17. Pode-se verificar que a adição do OBC promoveu um aumento de aproximadamente 3% da Mv nas amostras não irradiadas. Este aumento pode estar relacionado com as interações intermoleculares entre o PVC e o OBC. Esse fenômeno também foi observado no trabalho de Silva (2015), onde foi registrado que a adição de 0,5% de OBC promoveu um aumento de aproximadamente 4% em Mv. O aumento da Mv pode indicar modificações nas conformações aleatórias nos novelos (*coil*), devido a interações específicas entre as moléculas do óleo e as moléculas do PVC (CHARLESBY, 1960). O tamanho dos novelos pode aumentar ou diminuir de acordo com as interações intermoleculares (ARAÚJO et al., 1998)

Provavelmente algum grupo presente no OBC interage do tipo dipolo-dipolo com o grupo cloro do PVC, provocando expansão na molécula. Os óleos vegetais apresentam, como base, estruturas de triglicerídeos que contém vários centros reativos, como ligações duplas e grupo éster, conforme mostra a Figura 34, possibilitando diferentes interações com outras moléculas.

Figura 33 – Estrutura básica dos triglicerídeos e seus pontos reativos



Fonte: Autora (2019)

Com relação ao efeito radiolítico, analisando a formulação controle (Amostra 1), percebe-se que em todas as doses de irradiação ocorre um aumento na massa molar viscosimétrica, indicando a reticulação como efeito predominante na cadeia do PVC. No trabalho de Silva (2015) na dose de 25 kGy foi observado um aumento de 13% na massa molar dos corpos de prova de PVC plastificado, enquanto que nos trabalhos de Almeida et al. (2012) e Lima et al. (2013), nos quais foram realizados experimentos com filmes de PVC, produzidos pelo método *casting*, os resultados apontaram a cisão como efeito predominante na formulação padrão, apresentando percentuais de degradação de aproximadamente 12% em ambos os trabalhos. Esses resultados podem indicar que os aditivos de processamento presentes nos corpos de prova de PVC contribuem para uma maior ou menor resistência à radiação. Assim como as diferenças existentes entre as características dos filmes e corpo de provas, como a espessura, por exemplo.

Cabe salientar que o percentual de reticulação observado só apresentou reticulação expressiva na dose de 100 kGy, na formulação controle, onde ocorreu um aumento da massa molar de aproximadamente 12%. Conforme os autores Miguez (2013) e Coutinho et al. (2003), em doses altas de irradiação ocorre a predominância do efeito de reticulação. Esse resultado indica que a formulação estudada já apresenta uma boa estabilidade radiolítica em doses abaixo de 100 kGy. Provavelmente a presença de 45% de DOP em sua composição e 10% de óleo de soja epoxidado, promove uma estabilidade no sistema, isso é devido a um grande número de grupos aromáticos (molécula de DOP) e grupo epóxi (molécula de óleo de soja epoxidado), presente em suas estruturas (MADALENO et al., 2009). No caso do DOP, os grupos aromáticos absorvem a energia e a converte em outras formas não reagentes (SAXENA et al., 1987).

Mesmo apresentando uma condição estável dos corpos de prova da formulação padrão (Amostra 1). Ainda na Tabela 17 pode ser observado que a adição do OBC na matriz, atuou em sinergismo com os aditivos de processamento, visto que, as amostras contendo 0,5% e 1% m/m de OBC, não apresentaram modificações na Mv, permanecendo constantes na maioria das doses estudadas. Apenas na dose de 100 kGy houve aumento na Mv de 6,76% em 0,5% m/m e de 14,74 % em 1,0% m/m. Ao comparar os resultados, na dose de 100 kGy, da formulação padrão com as duas formulações com o OBC, percebe-se que houve uma redução de aproximadamente 40% no efeito de reticulação nessa dose, em 0,5%. Enquanto que em 1,0% m/m, houve um aumento da Mv de cerca de 26%.

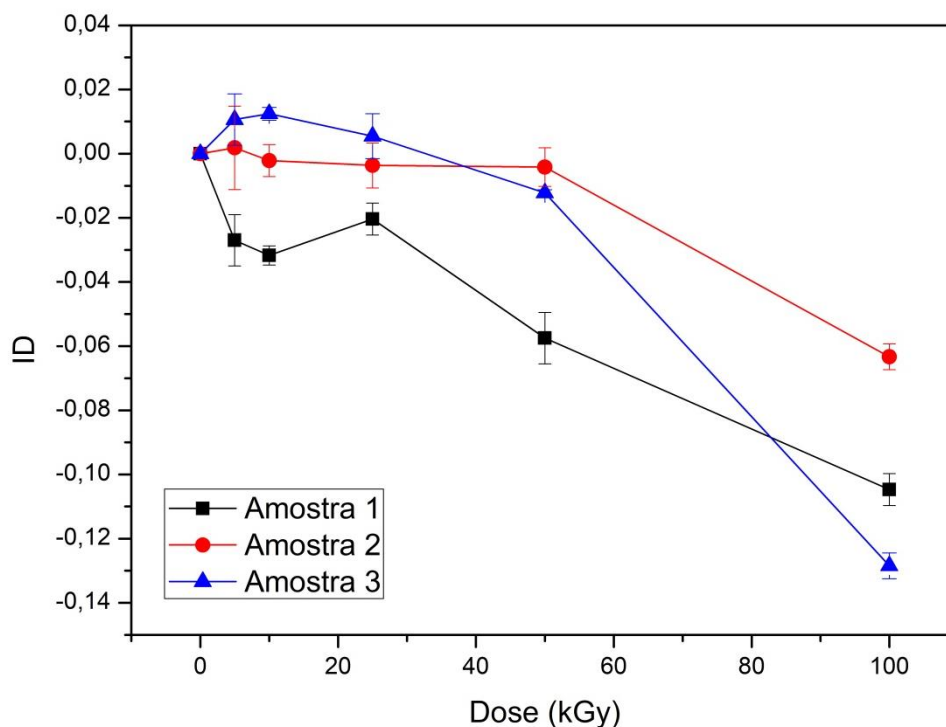
Tabela 17 - Análise viscosimétrica das formulações de PVC em diferentes doses de irradiação.

Amostra	Dose (kGy)	Mv (g/mol)	Reticulação (%)
Amostra 1	0	57279,46 ± 44,38	-
	5	58871,48 ± 493,62	2,77
	10	59155,18 ± 117,58	3,27
	25	58472,19 ± 307,97	2,08
	50	60777,60 ± 569,62	6,10
	100	63978,76 ± 411,86	11,69
Amostra 2	0	59383,10 ± 126,74	-
	5	59741,04 ± 173,56	-
	10	59512,72 ± 299,79	-
	25	59604,50 ± 472,32	-
	50	59633,89 ± 378,18	-
	100	63399,20 ± 319,48	6,76
Amostra 3	0	58596,88 ± 585,61	-
	5	57985,78 ± 489,77	-
	10	58002,58 ± 390,52	-
	25	58565,86 ± 452,37	-
	50	59319,26 ± 112,10	1,23
	100	67234,93 ± 350,95	14,74

Fonte: Autora (2019)

Para analisar o efeito das doses de radiação nas amostras estudadas os ensaios viscosimétricos foram explorados. Com o resultado obtido da análise viscosimétrica foi possível obter do índice de degradação (ID). A Figura 35 mostra o ID *versus* a dose de irradiação. Os valores de ID menores que zero indicam reticulação no sistema e os valores positivos indicam cisão na cadeia principal.

Figura 34 – Gráfico do índice de degradação versus dose de irradiação (kGy) das amostras de PVC: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.



Fonte: Autora (2019)

Nos dados obtidos após análises do valor de índice de degradação das amostras de PVC com o aumento de dose de irradiação, pode-se verificar que a formulação da Amostra 2 (PVC/OBC 0,5%) apresenta um menor efeito radiolítico, a nível molecular, nas doses de 10 a 50 kGy que a formulação padrão (Amostra 1), estando mais próximo de índice de degradação igual a zero. Assim, sugerimos que a mistura do OBC, na concentração de 0,5%, e os aditivos de processamento, adicionados à grade de PVC estudada, estão agindo sinergicamente, promovendo uma maior resistência do PVC aos efeitos da radiação (SAXENA et al., 1987).

Na dose de 100 kGy também foi evidenciado menor suscetibilidade aos efeitos de radiação com a adição de 0,5 % m/m (Amostra 2) quando comparada com a formulação controle (Amostra 1). Por outro lado, a Amostra 3 apresentou um índice de degradação mais distante de zero nesta dose. Assim, pode-se inferir que o aumento da quantidade de OBC em 1% favoreceu os efeitos induzidos pela radiação, na dose de 100 kGy. Albuquerque et al. (2015) produziram filmes de PVC aditivados com nanocargas de sulfeto de antimônio e expuseram a irradiação na dose de 25 kGy, seus resultados indicaram que o aumento da concentração de nanocargas na matriz reduziu a ação estabilizadora radiolítica da nanocarga. Os autores sugeriram que uma quantidade alta de nanocargas poderia estar comportando-se como uma impureza no sistema,

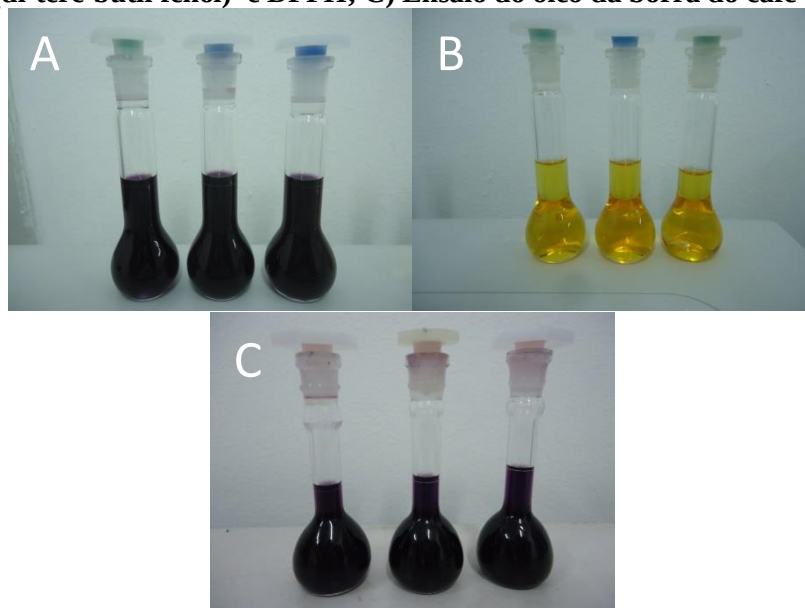
tornando o PVC mais frágil à radiação. Provavelmente o OBC na concentração de 1,0% m/m no PVC esteja provocando o mesmo efeito.

Até o momento e nas bases de pesquisa consultadas (2019), não foram registrados trabalhos, fora do nosso grupo de pesquisa, sobre a redução dos efeitos radiolíticos no PVC com a adição do OBC, assim, um possível mecanismo de ação estabilizante ainda não é claro. Uma das possíveis rotas para explicar a atuação do OBC na matriz de PVC seria a sua atuação como capturador do radical cloro formado durante a irradiação, reduzindo assim a formação de HCl, conforme o mecanismo de degradação radiolítica do PVC descrito na seção 2.4.

Nesta direção, realizamos a análise utilizando o radical DPPH (2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil) - hidrazil) em solução alcoólica. Sabe-se que o DPPH tem sua absorção inibida quando em presença de substâncias capazes de capturar os radicais livres, o que leva a uma descoloração em relação ao número de moléculas reduzidas de DPPH. Assim, o grau de descoloração está diretamente relacionado com a atividade anti-oxidante ou capturadora da substância avaliada (MATHIESEN et al., 1997).

A fim de comparar os resultados do OBC com um conhecido capturador de radicais também foram realizadas análises com o BHT (di-terc-butil fenol) que foi considerado o controle positivo. A Figura 36 mostra o comportamento da solução de DPPH controle (A), em meio ao BHT (B) e com o OBC (C) após 40 minutos de reação. Após os 40 min de reação foi realizada a medida de absorbância no comprimento de onda 515 nm no espectrofotômetro UV-vis, obtendo os seguintes resultados: 1,31 para o DPPH puro, 0,20 para o BHT e DPPH e 1,30 para o OBC e DPPH. O BHT apresentou um percentual de captura de radicais de 84%, que já era esperado, enquanto o OBC não apresentou captura de radicais por não haver mudança na coloração do sistema. Concluindo assim, que o OBC não atua como capturador de radicais.

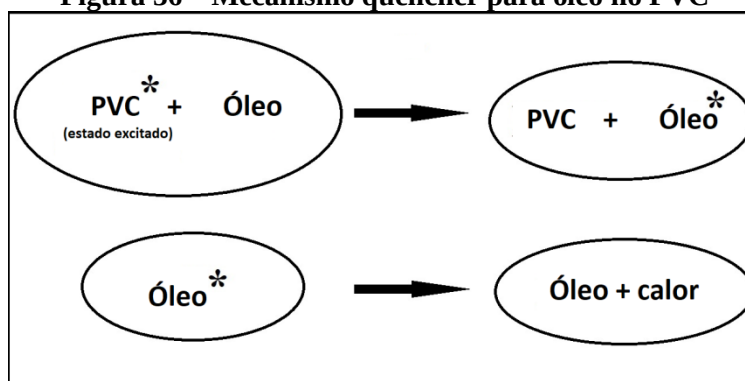
Figura 35 – A) Ensaio do DPPH (2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil) - hidrazil) puro; B) Ensaio do BHT (di-terc-butil fenol) e DPPH; C) Ensaio do óleo da borra do café e DPPH



Fonte: Autora (2019)

Outra rota possível para a compreensão do mecanismo de atuação do OBC como possível agente radioestabilizante nos corpos de prova de PVC é desestabilização de estados excitados. Neste mecanismo o OBC absorveria a energia da radiação, com formação de um estado excitado e decaimento por um processo não radiativo, conhecido como *quencher*, conforme está representado na Figura 37.

Figura 36 – Mecanismo quencher para óleo no PVC



Fonte: Autora (2019)

4.2.4 Análise mecânica dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC

Para verificar as possíveis alterações nas principais propriedades do PVC com a adição do OBC e confirmar a estabilidade radiolítica das formulações na dose de 25 kGy, foram realizadas análises de algumas propriedades mecânicas. Os valores médios das propriedades mecânicas são apresentados na Tabela 18 e foram comparados estatisticamente pelo teste t de Student, com nível de significância de 5% ($p < 0,05$). Conforme esperado, o baixo percentual de reticulação observado nos resultados de viscosidade, na dose de 25 kGy, não promoveu alterações significativas nas propriedades mecânicas da formulação controle (Amostra 1) após a irradiação.

Ainda na Tabela 18 pode-se verificar que a adição de 0,5% de OBC (Amostra 2) também não gerou alterações significativas nas propriedades mecânicas do polímero. No entanto, após irradiação, verifica-se um leve aumento no módulo de *Young*. Cabe destacar que o PVC plastificado apresenta valores baixos para o módulo de *Young*, não sendo registrado um valor definido para tal propriedade (BRASKEM, 2002). No entanto, ao analisar a Figura 11, que mostra as curvas de tensão x deformação sob tração de diferentes amostras de PVC, percebe-se que essa propriedade não define a flexibilidade do PVC, visto que não há diferença significativa, no módulo de *Young*, entre o PVC rígido e plastificado.

A Amostra 3 apresentou um aumento de aproximadamente 27% no alongamento a ruptura, quando comparadas com a formulação controle (Amostra 1), indicando uma redução do seu comportamento elástico. Provavelmente, essa menor elasticidade pode estar associada com um aumento das interações intermoleculares específicas provenientes de agentes que foram formados durante a irradiação (COUTINHO et al., 2003). Neste sentido o OBC pode estar fortalecendo essas interações em sinergismo com os demais aditivos presentes no PVC. Após a irradiação, na dose de 25 kGy, essa formulação mostrou redução de aproximadamente 10 % no alongamento a ruptura.

Com relação ao alongamento na ruptura, verificaram-se variações nos resultados, tanto na adição do óleo, quanto após irradiação, no entanto, segundo o boletim técnico da Braskem (2002) o PVC plastificado pode apresentar um alongamento na ruptura variando de 150% a 400%. Assim, todos os resultados obtidos para esta propriedade estão de acordo com o boletim. Dessa maneira, pode-se inferir que o OBC em 0,5%, apresentou um melhor resultado, não promovendo alterações significativas na análise mecânica.

Tabela 18 – Ensaio de tração do PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.

Amostra	Dose (kGy)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de <i>Young</i> (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Amostra 1	0	10,45 ± 0,35 ^a	8,72 ± 0,35 ^b	315,54 ± 0,19 ^d
	25	11,34 ± 0,44 ^a	9,91 ± 0,16 ^b	311,53 ± 16,34 ^d
Amostra 2	0	12,37 ± 0,92 ^a	10,92 ± 0,51 ^b	308,01 ± 11,00 ^d
	25	13,46 ± 1,43 ^a	13,22 ± 0,53 ^c	279,04 ± 16,74 ^d
Amostra 3	0	12,95 ± 0,12 ^a	11,27 ± 1,98 ^b	227,41 ± 2,47 ^e
	25	11,67 ± 0,31 ^a	9,04 ± 0,37 ^b	202,41 ± 1,29 ^f

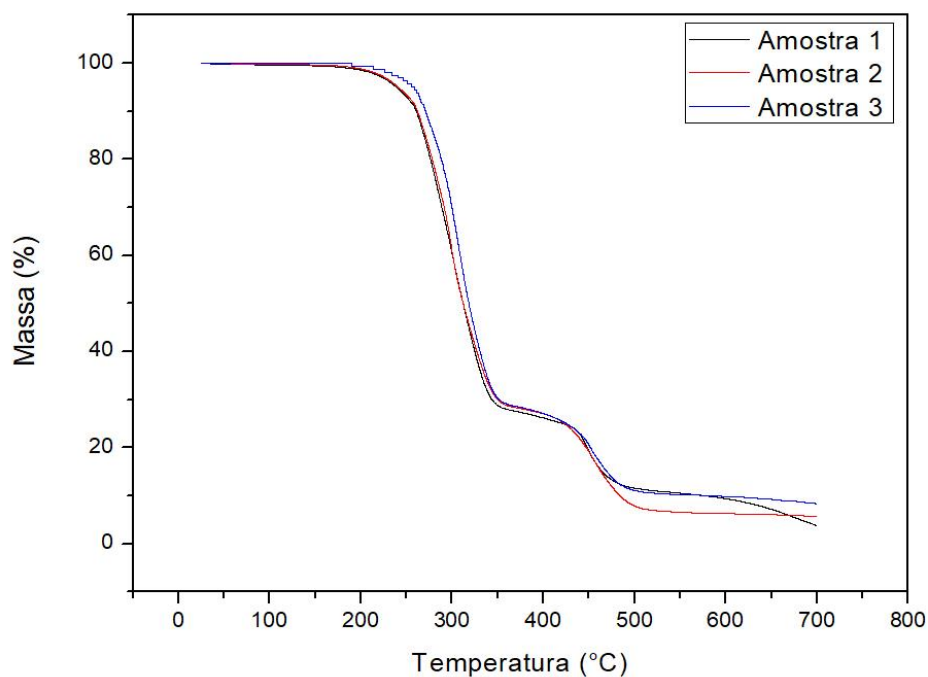
Fonte: Autora (2019)

4.2.5 Análise termogravimétrica dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC

Para compreender o comportamento térmico das amostras estudadas foram realizadas análises termogravimétricas. A Figura 38 mostra os termogramas das formulações de PVC controle (Amostra 1) e PVC com a adição de OBC (Amostras 2 e 3). Os termogramas apontam 2 estágios de degradação, estes estágios são comumente vistos na decomposição do PVC. O primeiro estágio é referente a liberação de ácido clorídrico, a desidrocloração, e formação de hidrocarbonetos insaturados contendo duplas ligações conjugadas que ocorre entre 252°C e 331 °C. No segundo estágio, onde ocorre a quebra da cadeia poliênica, as temperaturas variam entre 392°C e 540°C (BENANIBA et al., 2001; SILVA et al., 2010; WANG et al., 2017).

Foi observado que mesmo com a grande quantidade de aditivos no sistema, o perfil degradação do PVC não se modificou, apresentando as duas etapas de degradação térmica, conforme discutido na seção 2.4 que apresenta na Figura 13 o perfil de degradação térmica do PVC plastificado. Além disso, também foi verificado que a adição de OBC no PVC também não promoveu alterações neste perfil, ou seja, as duas etapas de degradação térmica se mantiveram nas Amostras 2 e 3.

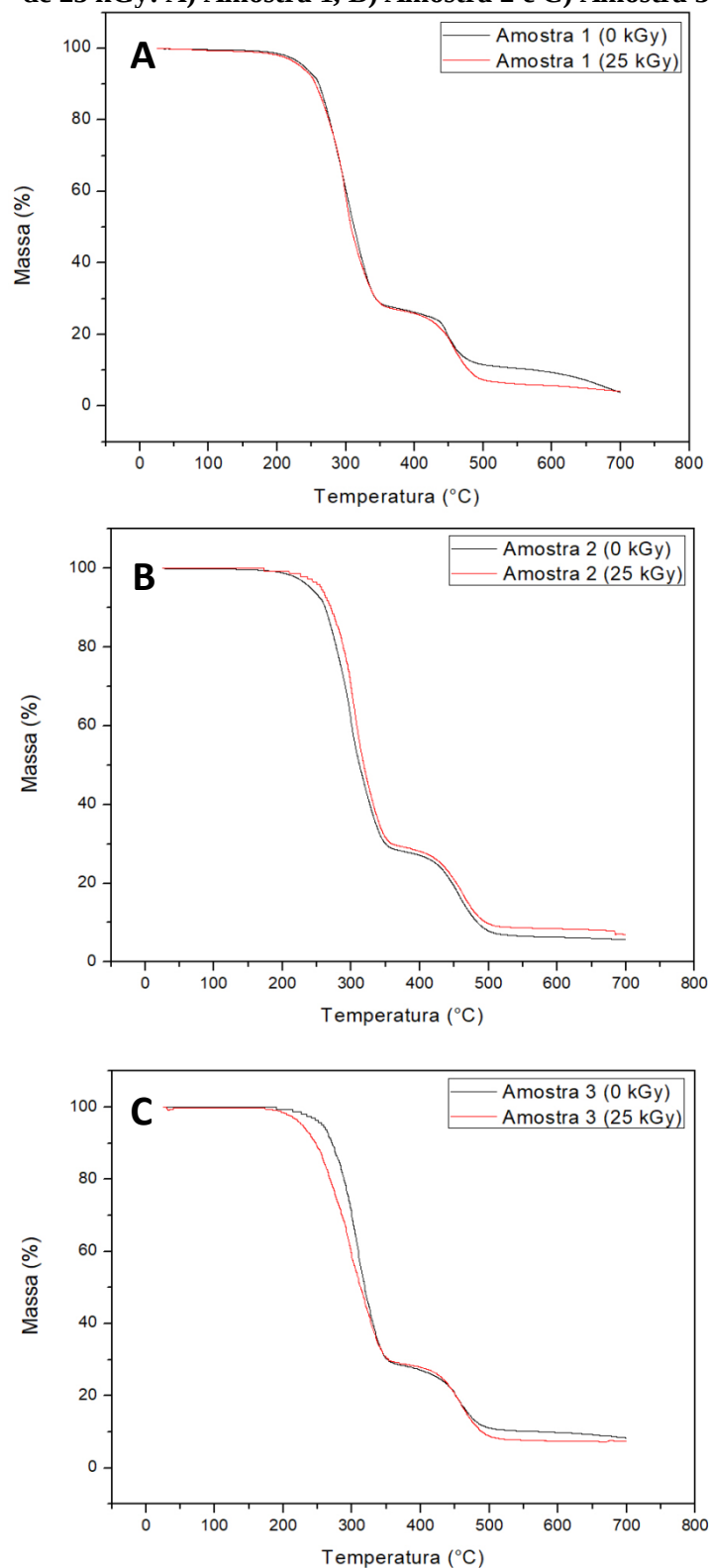
Figura 37 – Termograma das formulações de PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.



Fonte: Autora (2019)

O mesmo pode ser observado nas formulações estudadas após a irradiação, na dose de 25 kGy (Figura 39). Esses resultados estão de acordo com os resultados mostrados na análise viscosimétrica, que apontam que a presença dos aditivos de processamento já confere estabilidade ao sistema.

Figura 38 – Termograma das formulações de PVC plastificado antes e após a irradiação na dose de 25 kGy: A) Amostra 1, B) Amostra 2 e C) Amostra 3.



Fonte: Autora (2019)

Para uma análise mais detalhada, as Tabelas 19 e 20 apresentam os resultados da primeira etapa e da segunda etapa de degradação, respectivamente. Nas referidas Tabelas são

apresentados os valores de T_{onset} (°C), que representa o início da deflexão da curva térmica, obtida a partir a linha de base estabelecida, $T_{inflect}$ (°C), indica a temperatura onde a ocorre a maior taxa de degradação (temperatura obtida pela DTGA APÊNDICE B) e T_{endset} (°C), que representa o valor do término da etapa de degradação.

Pode-se verificar que os valores de todas as amostras, nas duas etapas de degradação, não apresentam diferenças significativas. Este resultado mostra que a adição do OBC não parece ter influenciado significativamente a estabilidade térmica do PVC.

Vale ressaltar que todas as formulações estudadas apresentam aditivos de processamento, um deles é o estabilizante térmico, o sal de Ca/Zn. Além disso, compostos de óleos vegetais epoxidado, também presentes na formulação, são bem conhecidos como co-estabilizadores não metálicos típicos de PVC. O grupo epóxi interagem com o ácido clorídrico liberado, minimizando o efeito catalítico do HCl na formação de duplas ligações (RODOLFO JÚNIOR; MEI, 2009).

Tabela 19 – Análise térmica da primeira etapa de degradação térmica do PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.

Amostra	Dose (kGy)	1ª etapa		
		T_{onset} (°C)	$T_{inflect}$ (°C)	T_{endset} (°C)
Amostra 1	0	$266,95 \pm 8,44$	$301,43 \pm 0,98$	$333,58 \pm 0,98$
	25	$272,71 \pm 2,07$	$300,30 \pm 0,65$	$323,42 \pm 0,77$
Amostra 2	0	$272,06 \pm 4,05$	$302,51 \pm 3,64$	$328,07 \pm 2,93$
	25	$273,81 \pm 0,64$	$300,76 \pm 1,02$	$327,53 \pm 2,55$
Amostra 3	0	$274,74 \pm 0,76$	$303,64 \pm 5,09$	$333,53 \pm 0,41$
	25	$272,09 \pm 1,81$	$300,34 \pm 0,58$	$328,86 \pm 0,25$

Fonte: Autora (2019)

Na Tabela 20 ainda pode-se verificar o percentual do resíduo após a degradação, assim como os demais resultados o valor dos percentuais obtidos também mostra diferenças pouco significativas.

Tabela 20 – Análise térmica da segunda etapa de degradação térmica do PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.

Amostra	Dose (kGy)	2ª etapa			
		T _{onset} (°C)	T _{inflect} (°C)	T _{endset} (°C)	Resíduo (%)
Amostra 1	0	436,37 ± 3,90	449,95 ± 4,58	472,72 ± 9,65	9,92 ± 2,25
	25	433,99 ± 0,54	453,19 ± 0,01	478,73 ± 1,15	8,40 ± 2,04
Amostra 2	0	430,87 ± 1,37	453,20 ± 1,75	480,77 ± 4,44	8,56 ± 2,23
	25	431,58 ± 2,56	456,06 ± 6,39	480,59 ± 2,21	9,17 ± 0,36
Amostra 3	0	432,81 ± 2,89	454,74 ± 8,27	478,81 ± 4,73	10,81 ± 0,47
	25	429,18 ± 0,53	457,45 ± 0,75	483,55 ± 2,41	8,63 ± 0,60

Fonte: Autora (2019)

4.2.6 Análise colorimétrica dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC

Os resultados da colorimetria estão resumidos na Tabela 21. Para o parâmetro “L”, as formulações contendo o OBC (Amostras 2 e 3) apresentaram valores mais altos que o PVC controle, mostrando que estão mais próximas da cor branca. Para o parâmetro “a”, observam-se valores menores para as formulações contendo o OBC, o parâmetro “a” indica a proximidade à cor vermelha, quanto maior for o seu valor, mais avermelhado é o material. Para o parâmetro “b”, que está relacionado com a cor amarela, observa-se valores um pouco mais altos nas formulações contendo OBC que na formulação padrão (Amostra 1), no entanto a diferença não parece ser significativa.

Esses resultados indicam que durante o processamento, na etapa da moldagem, onde ocorre aquecimento do produto, as formulações contendo o OBC apresentam uma menor produção de duplas ligações alternadas (polienos), demonstrando uma maior estabilidade térmica. A estabilidade térmica do PVC é definida pelo tempo na qual certa quantidade de HCl é liberada ou pela intensidade de cor (RODOLFO; MEI, 2009). Os índices de escurecimento concordam com os resultados mencionados acima, as formulações contendo o OBC apresentam-se, ligeiramente, menos escuras que a formulação controle. Já o índice de amarelecimento não apresentou variação significativa. Neste caso, pela análise de cor, os resultados de estabilidade térmica parecem ir de encontro aos resultados obtidos pelo TGA (seção 4.2.5).

Analizando as formulações após irradiação, percebe-se que todas as amostras apresentam valores alterados, que evidenciam a formação de grupos cromóforos após irradiação. Sabe-se que os polímeros podem apresentar alterações em sua coloração após

irradiação gama. A irradiação leva a ocorrência de reações, gerando o aparecimento ou desaparecimento de grupos de cor (CLOUGH et al., 1995).

Tabela 21 – Análise colorimétrica para as formulações de PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.

Parâmetros e índices	Dose (kGy)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
L*	0	80,05 ± 0,02	86,14 ± 0,01	86,19 ± 0,20
	25	75,61 ± 1,43	82,03 ± 0,05	81,17 ± 0,60
a*	0	0,95 ± 0,08	-1,1 ± 0,02	-0,79 ± 0,05
	25	2,06 ± 0,07	2,17 ± 0,01	2,30 ± 0,09
b*	0	11,37 ± 0,03	13,00 ± 0,10	11,95 ± 0,11
	25	22,22 ± 0,65	21,80 ± 0,07	23,36 ± 0,23
IE	0	15,66 ± 0,04	14,84 ± 0,13	13,72 ± 0,18
	25	35,60 ± 0,52	35,05 ± 0,09	34,87 ± 0,14
IY	0	20,29 ± 0,04	21,56 ± 0,14	19,81 ± 0,18
	25	41,97 ± 0,51	41,44 ± 0,11	41,11 ± 0,09

Fonte: Autora (2019)

A análise da diferença total de cor (DE), apresentada na Tabela 22, para as formulações não irradiadas, mostra uma diferença total de cor muito próximas, relacionadas com a Amostra 1. Indicando que a quantidade de OBC, 0,5% e 1,0%, não interfere na coloração do PVC na etapa de produção dos corpos de prova.

Tabela 22 – Diferença total de cor entre as formulações de PVC plastificado: Amostra 1 x Amostra 2 e Amostra 1 x Amostra 3.

Relação	DE
Amostra 1 x Amostra 2	6,63 ± 0,02
Amostra 1 x Amostra 3	6,41 ± 0,15

Fonte: Autora (2019)

Os cálculos para a diferença total de cor para cada uma das formulações após a irradiação (Tabela 23) também foram realizados e os resultados apresentaram valores semelhantes. Assim, verifica-se que a diferença de cor após a irradiação, em todas as formulações é praticamente igual. Esse resultado confirma a estabilidade radiolítica das formulações na dose de 25 kGy, conforme já discutido na análise viscosimétrica, apresentadas na seção 4.2.3.

Tabela 23 – Diferença total de cor das formulações de PVC após irradiação na dose de 25 kGy: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.

Relação	DE
Amostra 1	11,84 ± 0,16
Amostra 2	12,00 ± 0,06
Amostra 3	12,85 ± 0,14

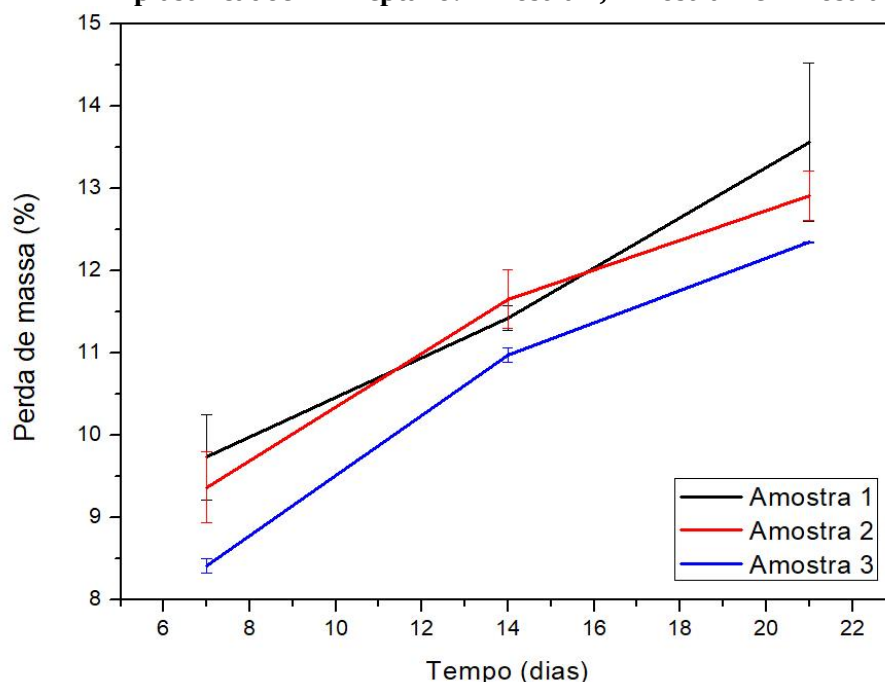
Fonte: Autora (2019)

4.2.7 Análise de migração de aditivos em água e em n-heptano dos corpos de prova de PVC aditivado com OBC

O teste de migração foi realizado através da pesagem das amostras após um determinado tempo mergulhadas na água e o n-heptano como solvente polar e apolar, respectivamente. Os resultados da análise de migração em água não apresentaram variação de massa e por isso não são apresentados em gráficos de variação de massa em função do tempo. O trabalho de Silva et al. (2011) também não relatou migração e água, indicando um comportamento hidrofóbico do PVC, o teste foi realizado em filmes de PVC contendo plastificante natural sintetizado pela esterificação de ácidos graxos de arroz e polióis.

Já para as amostras mergulhadas em n-heptano, houve diferença de massa conforme mostra a Figura 40. Pode-se perceber que todas as formulações apresentaram o mesmo comportamento em relação ao percentual de massa perdida. No entanto, a Amostra 3, que contém 1,0% de OBC perdeu menos massa, esse resultado indica que o OBC apresenta uma forte interação com o PVC, o que dificulta a migração de aditivos. Essas interações entre o OBC e o PVC foram apresentadas na análise dos espectros de FTIR por PCAs, na seção 4.2.2, na qual foram evidenciadas interações na região de bandas características da ligação C-Cl.

Figura 39 – Análise de migração de aditivos de processamento das formulações de PVC plastificado em n-heptano: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.

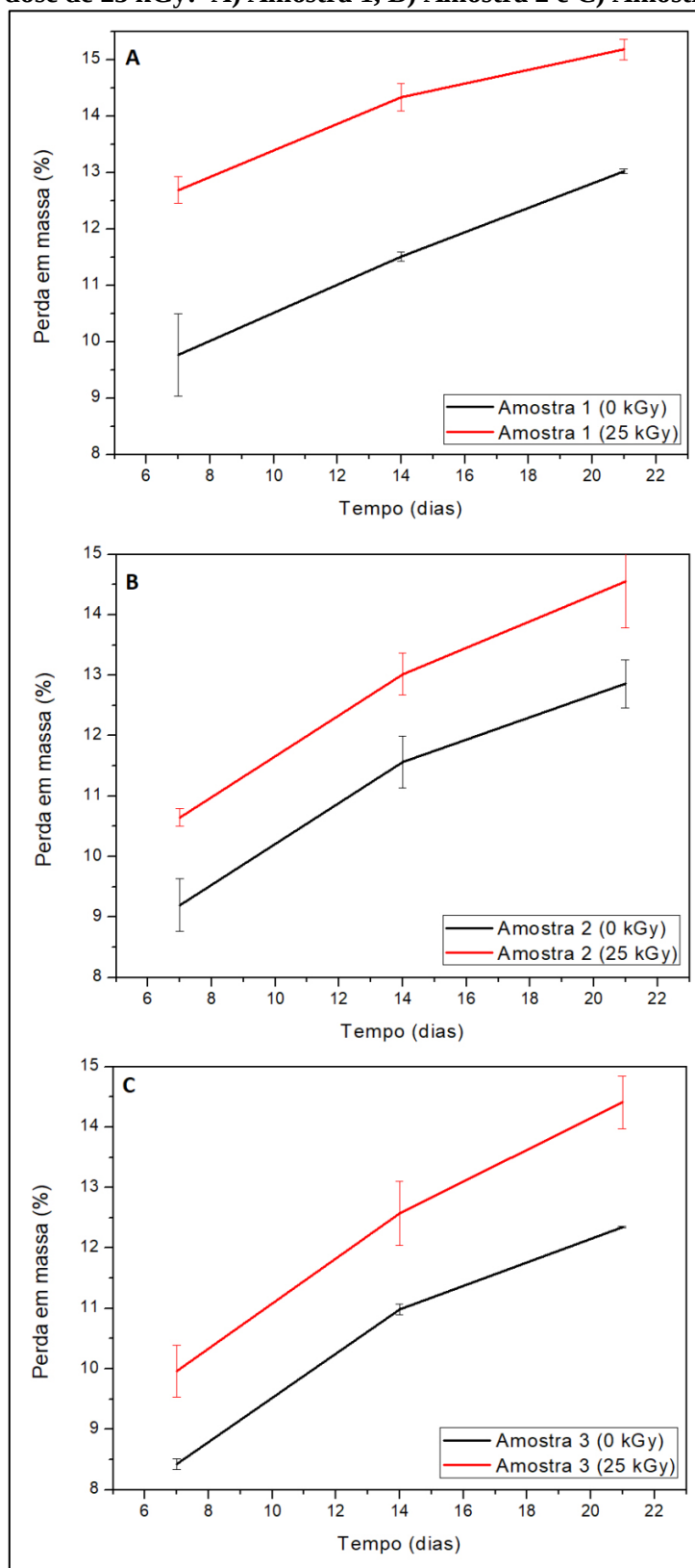


Fonte: Autora (2019)

Após irradiação, na dose de 25 kGy, conforme mostra a Figura 41 a Amostra 1 apresentou uma maior perda em massa, de aproximadamente 2,5% (Figura 41 A). O trabalho de Zygoura et al. (2007), que estudou a migração dos plastificantes di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) e acetyltributyl citrate (ATBC), após irradiação nas doses 10 e 25 kGy em filmes PVC, teve como resultado um aumento na migração do plastificante após a irradiação. Os autores concluíram que a alta energia da irradiação provavelmente perturba as ligações do sistema polímero-plastificante ou polímero-polímero, resultando no aumento da migração.

Enquanto as formulações contendo o OBC, após a irradiação, a perda em massa foi de cerca de 1% (Figuras 41B e 41C). Esse resultado corrobora com os resultados apresentados na análise viscosimétrica, discutidos na seção 2.6.3, no qual apresenta o OBC como um aditivo que reduz os efeitos da radiação gama no PVC, a nível molecular, esse resultado pode estar sendo refletido na boa interação molecular do OBC com o PVC e seus aditivos de processamento, dificultado a migração dos aditivos em solventes apolares, que o caso do n-heptano. Essas interações entre o OBC e o PVC foram apresentadas na análise dos espectros de FTIR por PCAs, na seção 4.2.2, na qual foram evidenciadas interações na região de bandas características da ligação C-Cl.

Figura 40 – Análise de migração de aditivos de processamento em n-heptano após a irradiação na dose de 25 kGy: A) Amostra 1, B) Amostra 2 e C) Amostra 3.



Fonte: Autora (2019)

Assim, a adição do OBC na matriz de PVC contribui para uma menor migração de aditivos após irradiação na dose de 25 kGy. Esse resultado soma-se aos demais apresentados nesse trabalho. Indicando que, mesmo tendo uma formulação padrão praticamente estável em nível molecular a radiação, nesta dose, o OBC contribui para reduzir os efeitos da radiação gama, possivelmente, atuando em sinergismo com os aditivos já presentes na formulação.

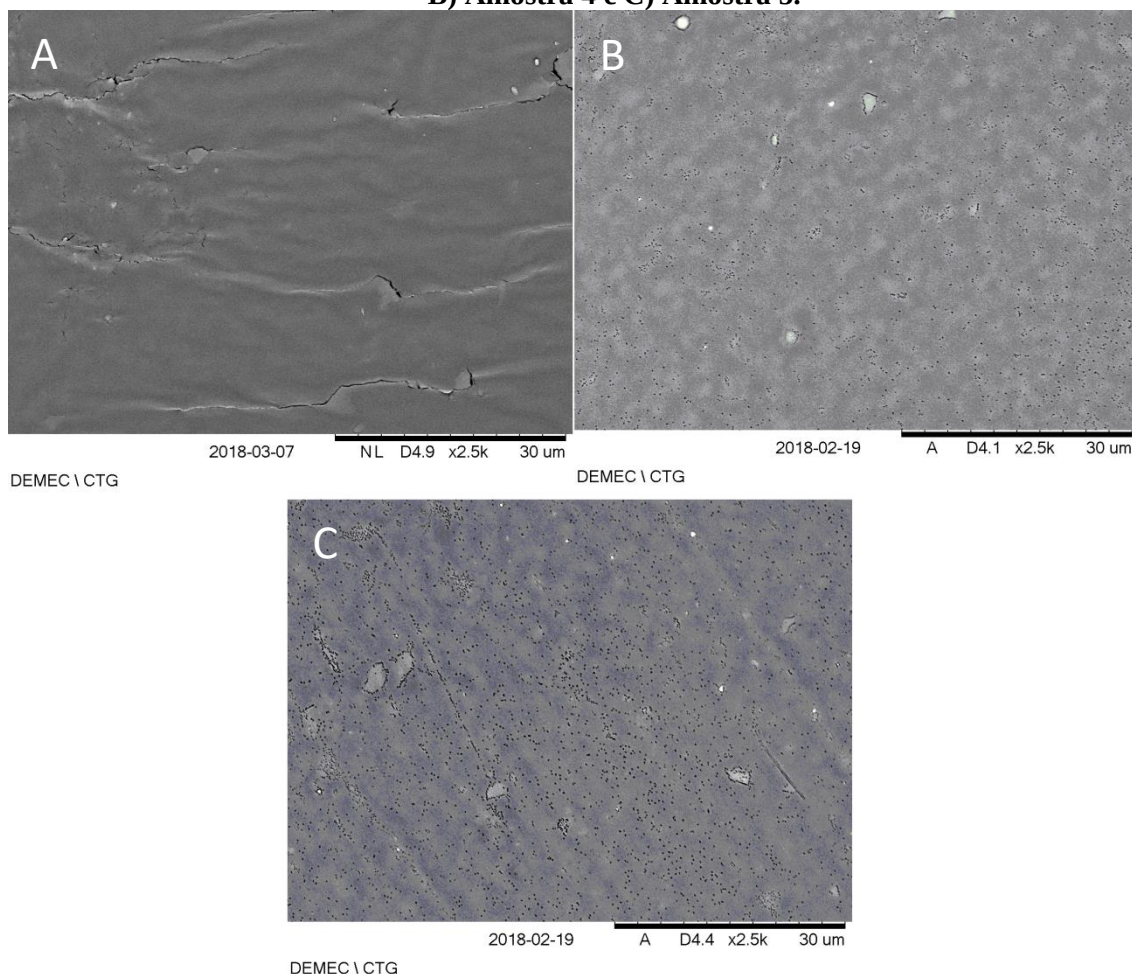
4.3 Caracterização do PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial.

A partir de agora serão discutidos os resultados obtidos para as Amostras 4 e 5 que foram produzidas com o OBC sem a presença de estabilizantes térmicos comerciais.

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial

Os resultados da amostra 1 (formulação padrão) já foram discutidas na seção 4.2.1. A Figura 42B e 42C mostra as micrografias do PVC com o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial. Percebe-se uma boa distribuição do OBC no PVC, sendo identificadas possíveis impurezas em sua superfície.

Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV das formulações de PVC plastificado: A) Amostra 1, B) Amostra 4 e C) Amostra 5.



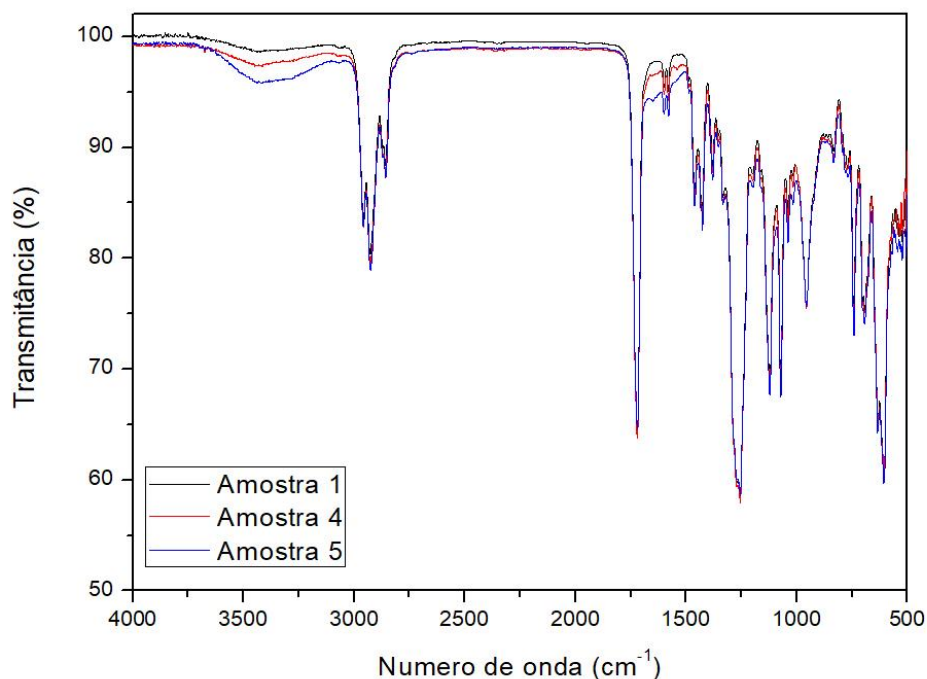
Fonte: Autora (2019)

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada em Fourier dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial

A espectroscopia no infravermelho foi realizada a fim de verificar as possíveis interações do OBC com a matriz de PVC estudada. A Figura 43 apresenta os espectros de FTIR das três formulações analisadas sendo que a Amostra 1 já foi analisada na seção 4.2.2. Pode-se verificar que os espectros apresentam praticamente sobrepostos e visualmente não é possível observar o surgimento de novas bandas e nem o deslocamento. As principais bandas identificadas são apresentadas na Tabela 16. Estas são bandas características de PVC plastificado.

Provavelmente devido ao baixo percentual de OBC nas Amostras 4 e 5 é natural a dificuldade para observação de interações específicas entre as moléculas. Assim, para melhor análise foram realizadas análises de PCAs.

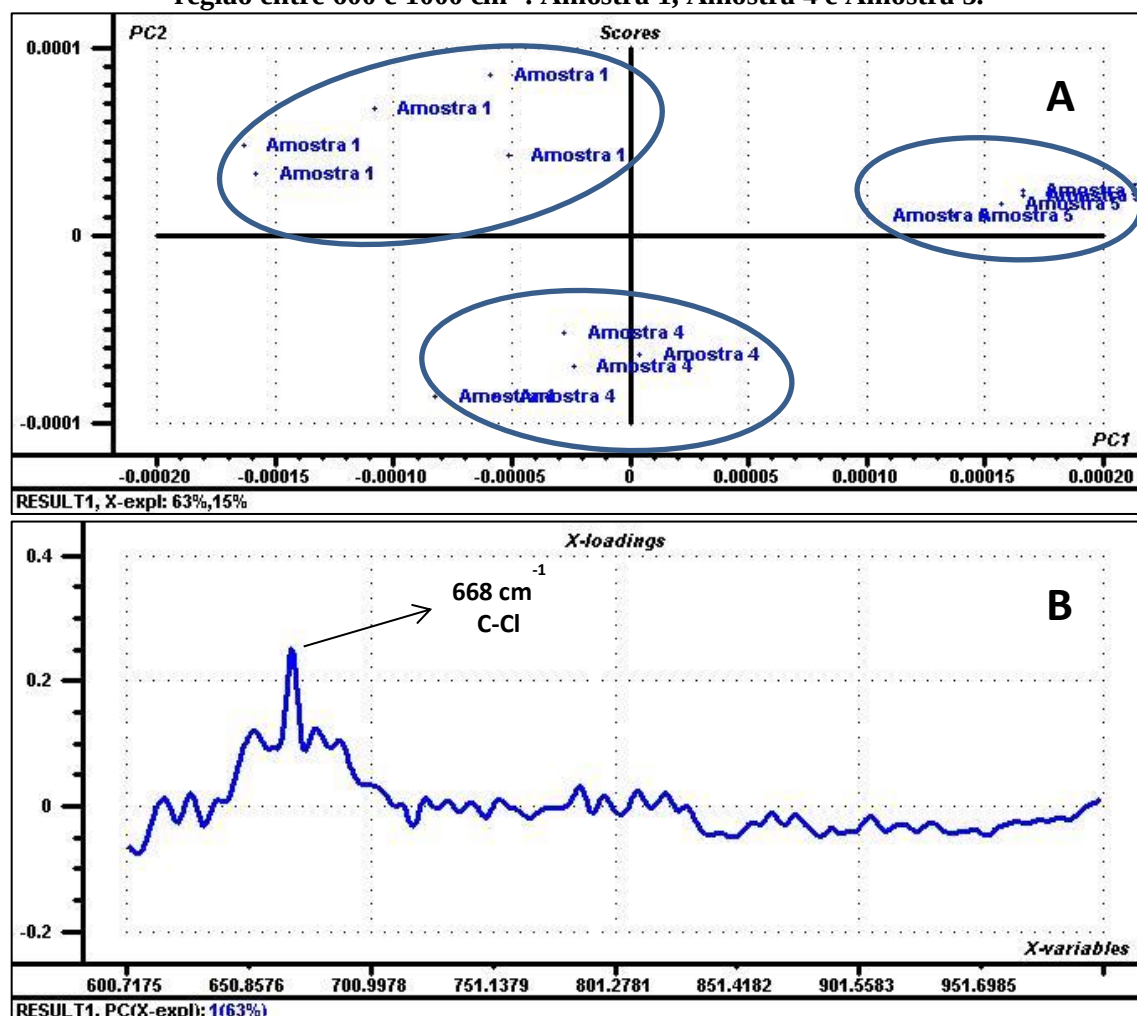
Figura 42 – Espectros de FTIR das formulações de PVC plastificado: A) Amostra 1, B) Amostra 4 e C) Amostra 5.



Fonte: Autora (2019)

Na Figura 44A, gráfico dos *scores*, é possível verificar a formação de três grupos distintos e bem definidos, indicando as principais variáveis responsáveis pela formação dos agrupamentos observados entre os espectros das formulações estudadas. As bandas que são destacadas na Figura 44B (gráfico de *x-loadings*) mostra um pico bem definido em 668 cm⁻¹, indicando que a diferença entre os espectros pode estar ocorrendo nessa banda que é característica da ligação C-Cl.

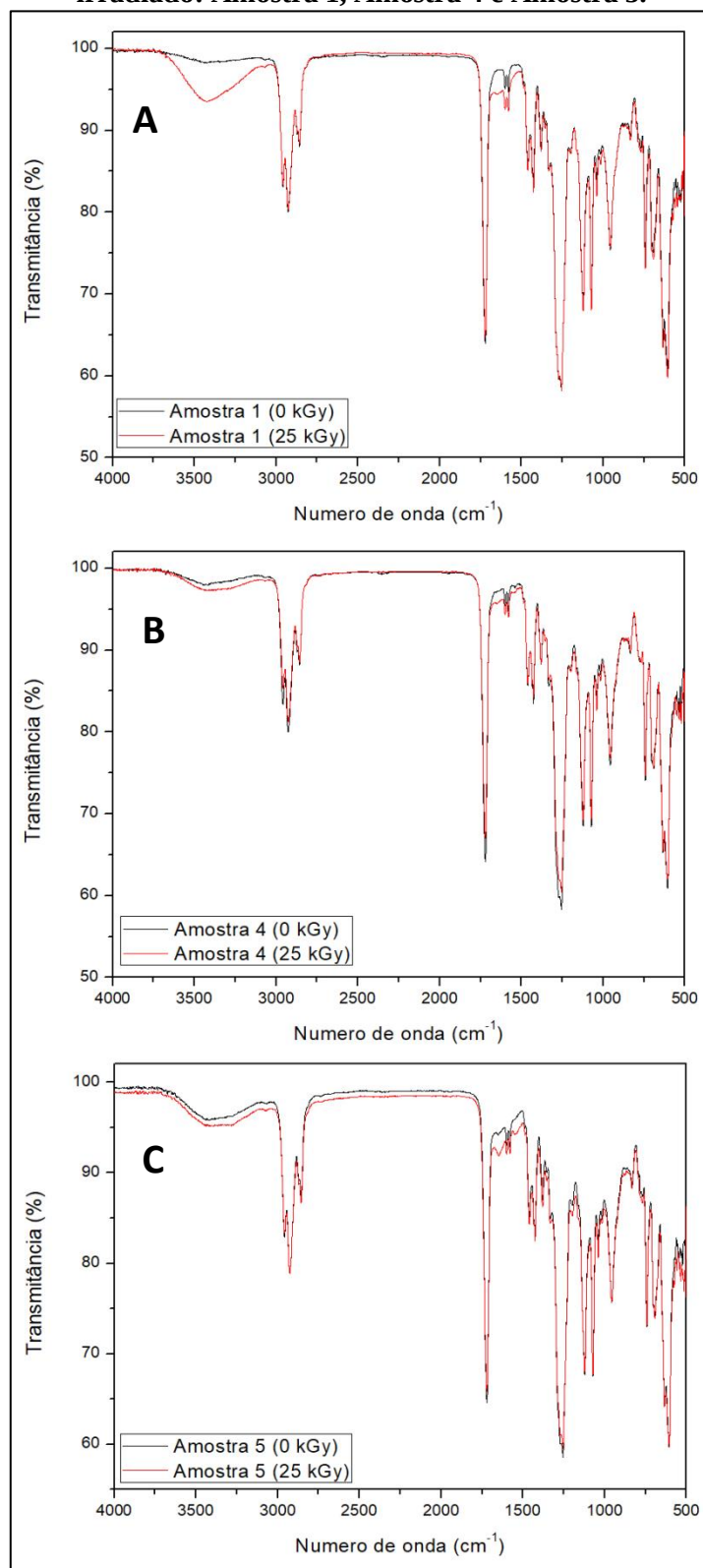
Figura 43 – Gráficos de scores (A) e X-loadings (B) da PCA para as formulações de PVC, na região entre 600 e 1000 cm^{-1} : Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.



Fonte: Autora (2019)

Os espectros de FTIR das formulações após irradiação são apresentados na Figura 45. Observa-se que a irradiação não parece interferir nas interações entre as moléculas. Esse resultado é esperado visto que, conforme discutido nos itens 4.2.2 e 4.2.3, as formulações analisadas sofrem pouca influência em sua estrutura quando irradiada na dose de 25 kGy.

Figura 44 – Espectros de FTIR das formulações de PVC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.



Fonte: Autora (2019)

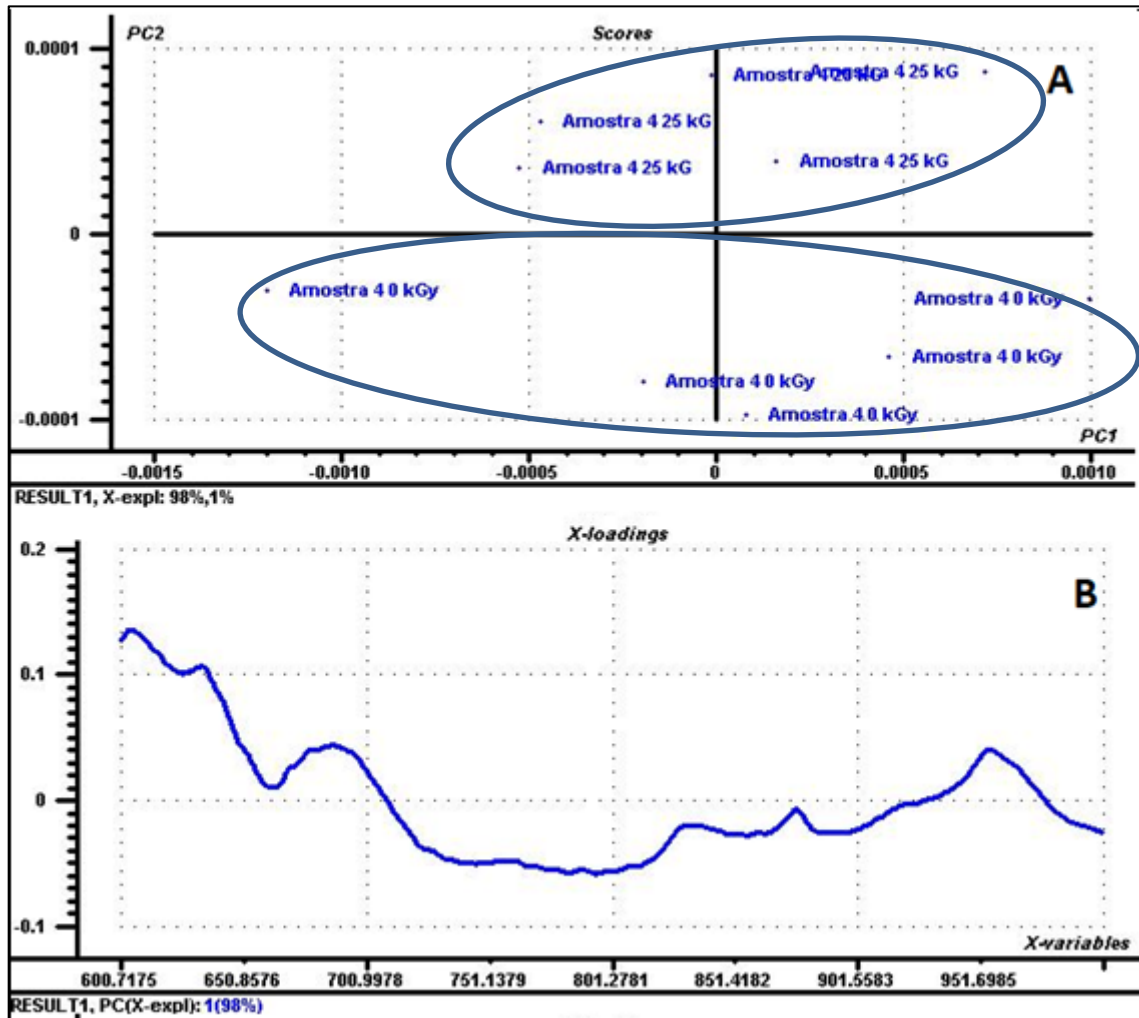
Os resultados da PCA apresenta nos gráficos dos scores (Figura 30A e 47A) a formação de dois grupos bem definidos Amostra 1 e na Amostra 5, respectivamente. Indicando diferenças

nos espectros após a irradiação. A Figura 30B mostra os gráficos dos *x-loadings* é possível verificar que na formulação controle as principais variáveis estão nas bandas 636, 673, 693 cm^{-1} atribuídas às ligações C-Cl e 707 e 740 cm^{-1} atribuídas à deformação angular das ligações C-H (SILVERSTEIN, 2013).

A existência de interações específica do óleo e PVC poderia ser observada na mudança da banda do C-Cl ou outras alterações, tais como deslocamento ou mudança de intensidade na banda C-Cl ou até mesmo nova formação de bandas (BELTRÁN et al., 1997; MUYONGA et al., 2004).

Na Amostra 5, no gráfico do *x-loadings* (Figura 47B), foi apresentado somente uma banda com alta intensidade em 668 cm^{-1} , indicando a região no espectro onde possivelmente esta ocorreu a interação com a radiação. Enquanto na Amostra 4 observa-se no gráficos dos scores a formação de 2 grupos na PC2 (Figura 46B). A diferença entre as formulações após a irradiação parece tão discreta na Amostra 4, que o gráfico do *x-loadings* (Figura 46B), não apresenta bandas definidas. Esse resultado indica que a formulação contendo 0,5% de OBC é menos susceptível aos efeitos da radiação ionizante.

Figura 45 - Gráficos de scores (A) e X-loadings (B) da Amostra 4 irradiadas na dose de 25 kGy e não irradiada.



Fonte: Autora (2019)

4.3.3 Análise viscosimétrica dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial

Para entender os efeitos radiolíticos provocados na matriz de PVC, foram realizados ensaios viscosimétricos. Os resultados da análise viscosimétrica encontram-se na Tabela 24. Conforme já discutido no item 4.2.3 os corpos de prova da formulação controle (Amostra 1) já possuem uma boa estabilidade radiolítica, provavelmente devido à quantidade de aditivos de processamento presentes no sistema. Em especial, destacamos o plastificante DOP, que possuem grupos fenólicos em sua estrutura, apresentada na Figura 18 da seção 2.6.1, pode promover estabilidade nos sistemas (MURTHY; NAIDU, 2012; ACEVEDO et al., 2013),

As análises das formulações sem o estabilizante térmico comercial e com a adição de 0,5 % de OBC, (Amostra 4) e 1,0% (Amostra 5) também se mostram estáveis radioliticamente nas doses entre 5 e 50 kGy, já que as mudanças são pouco significativas nos valores de Mv. No entanto, a análise das Amostras 4 e 5 irradiadas na dose de 100 kGy, evidenciou uma maior sensibilidade à radiação e apresentou um percentual de reticulação em torno de 20% em ambas as amostras.

Esse resultado indica dois caminhos: a) que o OBC pode estar contribuindo para maior quantidade de reticulação em altas doses de exposição à radiação ou b) que o aditivo térmico comercial pode ter alguma contribuição na estabilização radiolítica do material. Entretanto, essa reticulação pode trazer melhorias em algumas propriedades dos polímeros como estabilidade térmica, resistência química, e melhora na resistência mecânica (NETO et al., 2005). Dependendo da aplicação, tais propriedades podem ser um ganho para o material.

Tabela 24 - Análise viscosimétrica das formulações do PVC em diferentes doses de irradiação.

Amostra	Dose kGy)	Mv (g/mol)	Reticulação (%)
Amostra 1	0	57279,46 ± 44,38	-
	5	58871,48 ± 493,62	2,77
	10	59155,18 ± 117,58	3,27
	25	58472,19 ± 307,97	2,08
	50	60777,60 ± 569,62	6,10
	100	63978,76 ± 411,86	11,69
Amostra 4	0	58249,58 ± 280,30	-
	5	59077,67 ± 199,50	1,42
	10	58569,61 ± 554,56	-
	25	58065,40 ± 442,03	-
	50	59301,53 ± 343,73	1,80
	100	69524,76 ± 290,00	19,35
Amostra 5	0	57844,34 ± 66,31	-
	5	59561,24 ± 176,27	2,96
	10	58101,57 ± 421,54	-
	25	58428,47 ± 441,25	1,01
	50	59216,06 ± 345,46	2,37
	100	69492,83 ± 489,10	20,14

Fonte: Autora (2019)

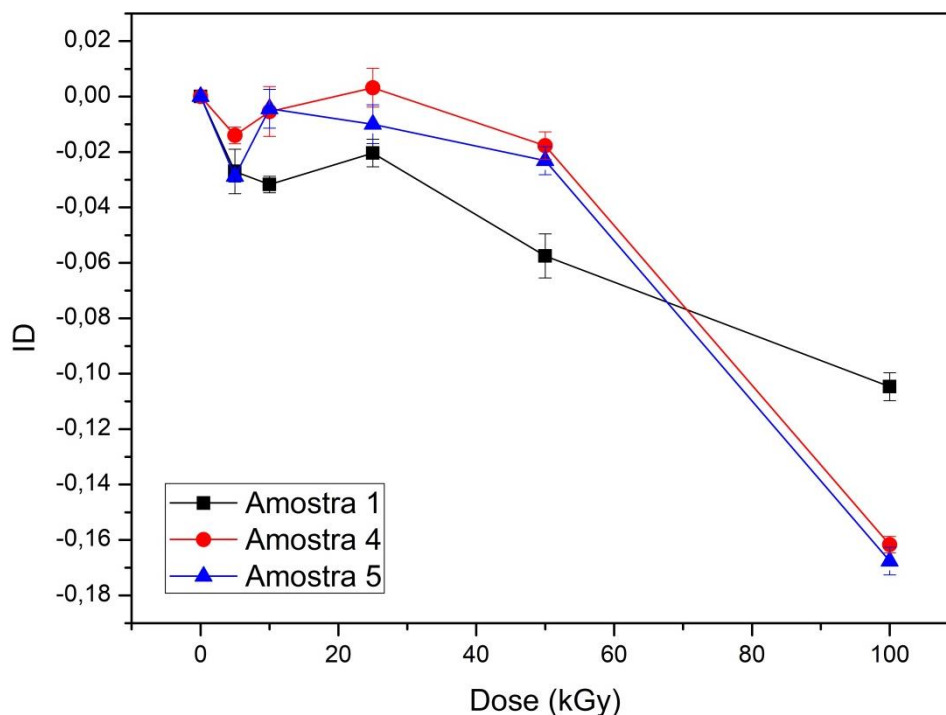
Fazendo uma análise do índice de degradação temos uma visão do comportamento das Amostras 4 e 5 com base nos efeitos radiolíticos. A Figura 48 mostra os gráficos do índice de degradação em função da dose de irradiação (5, 10, 25, 50 e 100 kGy).

Os resultados indicam um menor efeito radiolítico a nível molecular na Amostra 4, nas doses 5, 10 e 25 kGy apresentando valores de índice de degradação mais próximo de zero. Já para a dose de 50 kGy as formulações contendo o OBC também apresentam índices de degradação mais próximo de zero, comparando com a formulação controle (Amostra 1). Estes resultados significam um menor efeito radiolítico a nível molecular para as Amostras 4 e 5, respectivamente, mesmo sem a adição de estabilizantes térmicos nos sistemas.

A análise em 100 kGy mostra que as formulações contendo o OBC parecem mais frágeis, apresentando valores mais distantes de zero, que a formulação padrão. Esse resultado pode indicar que o estabilizante térmico pode contribuir para a estabilização radiolítica no

sistema (em altas doses), assim, sua ausência promove uma maior fragilidade no sistema à radiação.

Figura 47 – Gráfico do índice de degradação versus dose de irradiação (kGy) das amostras de PVC: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.



Fonte: Autor (2019)

4.3.4 Análise mecânica dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial

Os resultados do ensaio mecânico são apresentados na Tabela 25. Pode-se verificar que a utilização do OBC como estabilizante térmico só promove alteração no alongamento da ruptura, enquanto nas demais propriedades não há uma diferença significativa. A utilização do OBC, comparada à formulação padrão, reduz o alongamento na ruptura em aproximadamente 40%. A redução na elasticidade pode estar relacionada com um aumento das interações intermoleculares entre os componentes da formulação. Assim, o OBC, pode estar favorecendo essas interações, atuando em sinergismo com os demais aditivos e com as cadeias de PVC.

No entanto, vale destacar que o boletim técnico da Braskem indica que essa propriedade, para o PVC plastificado, pode variar de 150% a 400% (BRASKEM, 2002) tornando a diferença indicada dentro dos padrões comerciais. Assim, essa redução não interfere significativamente nas propriedades das amostras em estudo.

Sobre a tensão na ruptura nas formulações contendo o OBC, não foi observado variações nessa propriedade. Já o módulo de *Young* permanece constante para todas as amostras o que significa que não houve mudanças na rigidez do material. Pode-se então afirmar que, as amostras com OBC e sem estabilizante térmico comercial não apresentam alterações significativas nas propriedades mecânicas dos sistemas, esse é um resultado satisfatório, visto que, em aplicações médicas modificações nas propriedades mecânicas de cateteres, por exemplo, podem implicar em consequências indesejáveis para os pacientes (LUCAS et al., 2010).

Sobre os resultados do ensaio de tração após a exposição à radiação gama na dose de 25 kGy, pode-se verificar que nenhuma das amostras analisadas apresentam variação significativa nas propriedades mecânicas analisadas, confirmando uma boa estabilidade radiolítica, na dose de 25 kGy, para todas as formulações. Estes resultados concordam com os resultados obtidos na análise viscosimétrica (item 4.3.1) que não indicou alteração significativa na massa molar viscosimétrica média, nesta dose.

Tabela 25 – Ensaio de tração do PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.

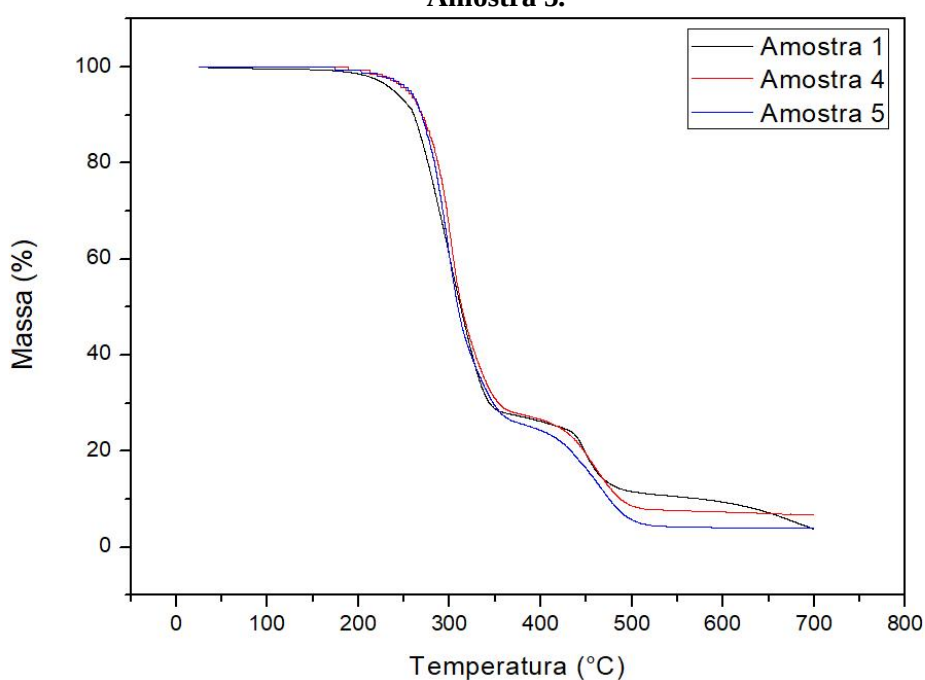
Amostra	Dose (kGy)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de <i>Young</i> (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Amostra 1	0	10,45 ± 0,35 ^a	8,72 ± 0,35 ^b	315,54 ± 0,19 ^c
	25	11,34 ± 0,44 ^a	9,91 ± 0,16 ^b	311,53 ± 16,34 ^c
Amostra 4	0	11,34 ± 0,09 ^a	9,61 ± 0,77 ^b	179,66 ± 4,14 ^d
	25	11,14 ± 0,72 ^a	10,20 ± 0,81 ^b	178,58 ± 8,59 ^d
Amostra 5	0	11,28 ± 0,76 ^a	9,90 ± 0,77 ^b	204,91 ± 8,83 ^e
	25	11,39 ± 0,84 ^a	9,39 ± 0,43 ^b	189,58 ± 10,96 ^e

Fonte: Autora (2019)

4.3.5 Análise termogravimétrica dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial

A Figura 49 apresenta os termogramas das Amostras 1, 4 e 5, que são de fundamental importância, uma vez que as referidas amostras não possuem aditivo de estabilização térmica. Conforme se pode verificar, a retirada do estabilizante térmico comercial dos sistemas não promoveu alterações nas suas propriedades térmicas.

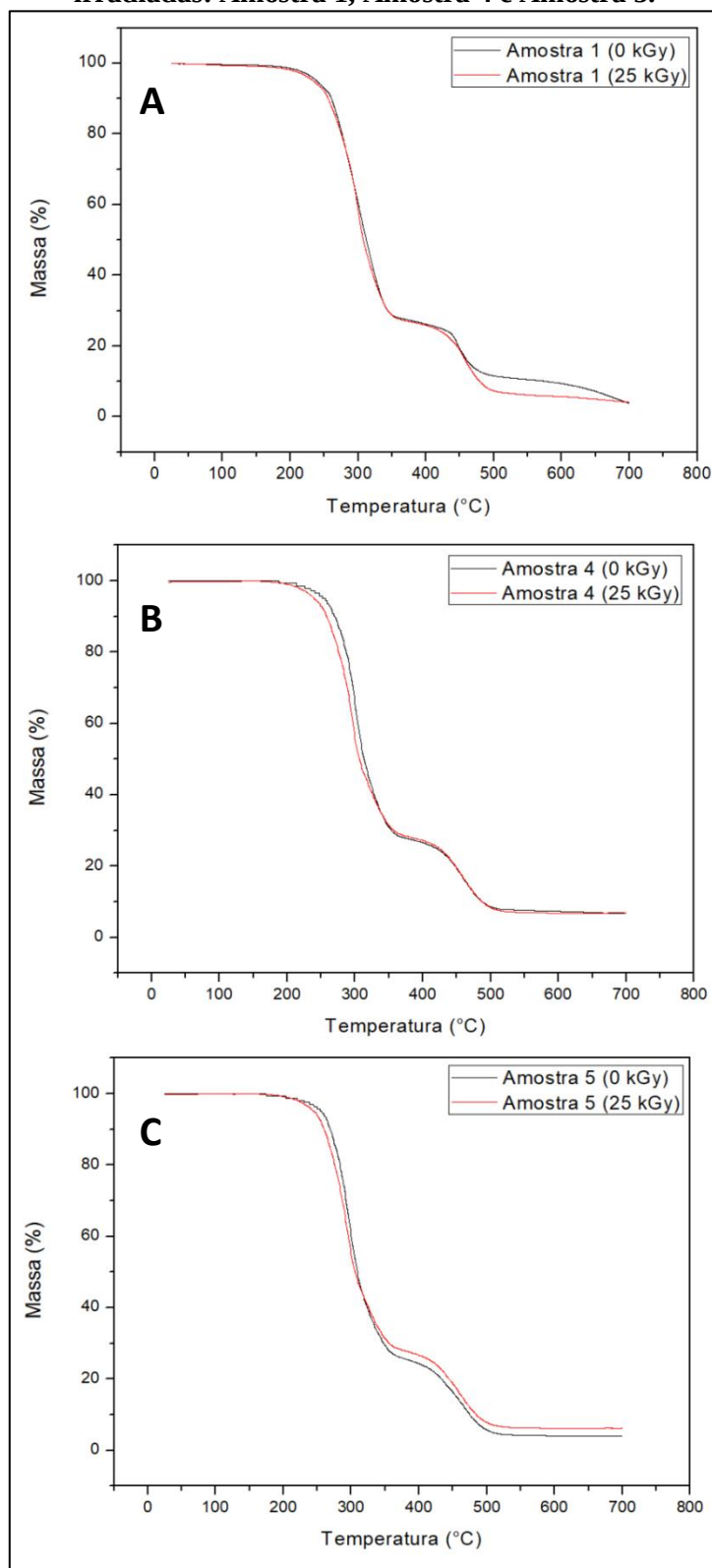
Figura 48 – Termograma das formulações de PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.



Fonte: Autora (2019)

A Figura 50 apresenta os termogramas das formulações antes e após a irradiação e concordando com os resultados obtidos nas análises viscosimétricas e mecânicas, as Amostras 4 e 5, não sofreram alterações significativas nas propriedades térmicas do material após a irradiação.

Figura 49 – Termograma das formulações de PVC irradiadas na dose de 25 kGy e não irradiadas: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.



Fonte: Autora (2019)

A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos para a primeira etapa de degradação térmica das Amostras 1, 4 e 5. É possível verificar que as diferenças de temperaturas obtidas nesta etapa são pouco significativas e estão dentro dos 10 °C tidos como erro das medições no equipamento utilizado para obtenção dos termogramas. Sendo que a temperatura inicial de degradação (T_{onset}) é a mais utilizada para estudos de estabilização térmica.

Comparando as amostras controle (Amostra 1), 4 e 5, pode-se observar que não há mudança significativa dos valores para as amostras irradiadas e não irradiadas. Isso quer dizer que o OBC pode substituir o estabilizante térmico utilizado comercialmente sem prejuízos para a processabilidade do material.

Os valores das temperaturas encontrados para as Amostras 4 e 5 estão de acordo com valores registrados no trabalho de Silva et al. (2010), no qual utilizou o PVC plastificado e apresentou valores de T_{onset} e T_{endset} iguais a 252 °C, e 331°C, respectivamente e o resultado de Becker et al (2014) que obteve $T_{inflect}$ na primeira etapa igual a 286 °C.

Tabela 26 – Análise térmica da primeira etapa de degradação térmica: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.

Amostra	Dose (kGy)	1ª etapa		
		T_{onset} (°C)	$T_{inflect}$ (°C)	T_{endset} (°C)
Amostra 1	0	266,95 ± 8,44	301,43 ± 0,98	333,58 ± 3,74
	25	272,71 ± 2,07	300,30 ± 0,65	323,42 ± 0,77
Amostra 4	0	267,10 ± 0,64	294,00 ± 0,12	320,36 ± 0,13
	25	270,77 ± 1,73	293,26 ± 4,34	316,88 ± 1,14
Amostra 5	0	268,99 ± 0,91	296,27 ± 0,21	321,16 ± 3,07
	25	264,78 ± 0,57	294,73 ± 1,32	319,97 ± 1,10

Fonte: Autora (2019)

Na Tabela 27 estão os valores encontrados para a segunda etapa de degradação térmica das Amostras 1, 4 e 5 e corroboram com a discussão anterior, pois não são evidenciadas diferenças significativas dos valores quando comparadas as três amostras. Por outro lado, percentuais de resíduos menores foram encontrados para as amostras sem os estabilizantes térmicos devido a menor carga de metais nas amostras. Este é outro dado que coloca as formulações com OBC em substituição ao estabilizante térmico em uma posição de menor impacto ao meio ambiente.

Tabela 27 – Análise térmica de segunda etapa de degradação térmica: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.

Amostra	Dose (kGy)	2ª etapa			Resíduo (%)
		T _{onset} (°C)	T _{inflect} (°C)	T _{endset} (°C)	
Amostra 1	0	436,37 ± 3,90	449,95 ± 4,58	472,72 ± 9,65	9,91 ± 2,25
	25	433,99 ± 0,54	453,19 ± 0,01	478,73 ± 1,15	8,40 ± 2,04
Amostra 4	0	425,51 ± 1,60	452,71 ± 1,32	490,17 ± 2,56	6,44 ± 1,07
	25	425,92 ± 5,76	451,40 ± 0,30	486,57 ± 5,47	6,96 ± 0,96
Amostra 5	0	425,69 ± 1,93	459,36 ± 8,59	489,97 ± 2,48	5,35 ± 1,34
	25	423,90 ± 2,49	451,91 ± 0,18	488,48 ± 1,56	6,42 ± 0,09

Fonte: Autora (2019)

O mecanismo de degradação térmica do PVC ocorre a liberação de ácido clorídrico (HCl) e formação de sequências poliênicas, conforme apresentado na Figura 12, além disso, a cisão de cadeia e reticulação podem ocorrer à medida que o processo de degradação se desenvolve.

Dessa maneira, os estabilizantes térmicos agem nos compostos de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados, dificultando a propagação da reação. Conforme apresentado no item 4.2.3 foi verificado que o OBC não atua como um capturador de radicais, dessa maneira, ele pode estar atuando de três tipos (RODOLFO JÚNIOR; MEI, 2009): quencher, estabilizando os estados excitados; neutralizando o HCl ou ainda interagindo com os cloretos lábeis limitando sua mobilidade. Neste último caminho nos apoiamos nos resultados obtidos via FT-IR que mostra haver interações intermoleculares entre as moléculas de PVC e OBC no sistema.

Folarin e Sadiku (2011) apresentam uma revisão de vários estudos sobre o uso de substâncias orgânicas não modificadas como estabilizantes térmicos para o PVC. No entanto, não são apresentados os possíveis mecanismos de atuação dos compostos. Dentre as substâncias citadas estão o ácido barbitúrico, ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA); 1, 2- propano diol; ácido benzóico e fenol. Essas substâncias apresentam grupos reativos como hidroxilas e carbonilas capazes de interagir com as moléculas

Sanchez e Chirinos (2014) mostraram em seu trabalho uma revisão de estudos sobre a utilização de estabilizantes térmicos alternativos para o PVC dentre eles destacam-se estudos com diferentes substâncias orgânicas como o ácido β-amonicrotônicos e os compostos como o xilitol, sorbitol e hidrobenziltioeteres. Os autores afirmam que a presença de funções orgânicas reativas previne a formação de sequências poliênicas ao reagirem com o HCl formado.

Sabe-se que o componente principal de óleos é o triglicerídeo, este contém centros reativos, como o grupo éster e duplas ligações, possivelmente a presença desses centros reativos possibilitam reações com o HCl liberado na degradação térmica, estabilizando termicamente o PVC.

4.3.6 Análise colorimétrica dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial

Os resultados da colorimetria são apresentados na Tabela 28. No parâmetro “L”, a formulação padrão (Amostra 1) e a formulação contendo 0,5% de OBC (Amostra 4) apresentaram valores próximos, enquanto que a formulação contendo 1,0% de óleo (Amostra 5) apresenta um valor mais alto, indicando mais próximo da cor branca. Esse resultado pode indicar uma maior contribuição do OBC, em concentrações mais altas, à estabilidade térmica na primeira etapa de aquecimento do material, a etapa de moldagem e corrobora com os resultados discutidos na seção 4.3.3.

Isso também é verificado no parâmetro “a”, no qual é observado um menor valor na formulação contendo 1,0% de OBC, o parâmetro “a” indica a proximidade à cor vermelha, quanto menor o valor de “a” menos avermelhado é o material. Já para o parâmetro “b”, que está relacionado com a cor amarela, observam-se valores um pouco mais altos nas formulações contendo OBC do que na formulação padrão. No entanto a diferença não parece ser significativa. Esse aumento no índice pode estar relacionado com a coloração escura do óleo.

Os índices de escurecimento (IE) concordam com os resultados mencionados do parâmetro b, ou seja, as formulações contendo o OBC se apresentam mais escuras do que a formulação controle. Já o índice de amarelecimento (IY) também é mais alto nas formulações contendo o OBC. Como já mencionado, a coloração escura do óleo pode estar influenciando nesses resultados. No entanto a diferença não parece ser significativa.

Por outro lado, as amostras irradiadas apresentam mudanças nos parâmetros de cor, o que já era esperado, uma vez que a radiação provoca a produção de grupos cromóforos na matriz polimérica (ver seção 2.2). O interessante é observar que não há mudanças significativas entre as Amostras 1 (controle), 4 e 5, o que reforça que a retirada do estabilizante térmico e a adição do OBC parece não alterar as propriedades óticas do material.

Tabela 28 – Análise colorimétrica das formulações de PVC plastificado: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.

Parâmetros e índices	Dose (kGy)	Amostra 1	Amostra 4	Amostra 5
L*	0	80,05 ± 0,02	81,38 ± 0,03	84,27 ± 0,25
	25	75,61 ± 1,43	79,28 ± 0,40	81,96 ± 0,07
a*	0	0,95 ± 0,08	0,93 ± 0,04	0,12 ± 0,02
	25	2,06 ± 0,07	3,26 ± 0,20	2,31 ± 0,01
b*	0	11,37 ± 0,03	13,97 ± 0,31	13,38 ± 0,09
	25	22,22 ± 0,65	23,21 ± 1,53	20,99 ± 0,21
IE	0	15,66 ± 0,04	19,03 ± 0,03	16,80 ± 0,14
	25	35,60 ± 0,51	36,56 ± 2,45	30,68 ± 0,27
IY	0	20,29 ± 0,04	24,52 ± 0,44	22,69 ± 0,17
	25	41,97 ± 0,51	43,54 ± 0,07	36,59 ± 0,27

Fonte: Autora (2019)

Os cálculos da diferença total de cor (DE) para as formulações não irradiadas (Tabela 29) evidenciam pouca diferença de cor entre as formulações analisadas, esse resultado sugere que após a etapa de processamento as 2 formulações não apresentam diferenças significativas relacionadas a formação de grupos cromóforos. No entanto, a diferença de cor entre as Amostras 1 e 5 é de cerca de 5%, esse percentual, ainda que baixo, pode estar relacionado com a coloração escura do OBC, devido ao percentual de 1,0% acrescentado na amostra.

Tabela 29 – Diferença total de cor entre as formulações de PVC plastificado: Amostra 1 x Amostra 4 e Amostra 1 x Amostra 5.

Comparação	DE
Amostra 1 x Amostra 4	2,92 ± 0,24
Amostra 1 x Amostra 5	4,75 ± 0,15

Fonte: Autora (2019)

O cálculo para a diferença de cor após a irradiação (Tabela 30), para cada formulação, apresentou os seguintes resultados: formulação padrão 11,8%; formulação contendo 0,5% de OBC 10,5 % e formulação contendo 1,0% de OBC 8,4%. Esse resultado indica que após a irradiação (25 kGy) a amostra 1 (formulação padrão) apresentou uma maior diferença de cor, quando comparada com a amostra não irradiada. Esse resultado era esperado, visto que as formulações 4 e 5, já se apresentavam amareladas antes da irradiação.

Tabela 30 – Diferença total de cor entre as formulações de PVC após irradiação na dose de 25 kGy: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.

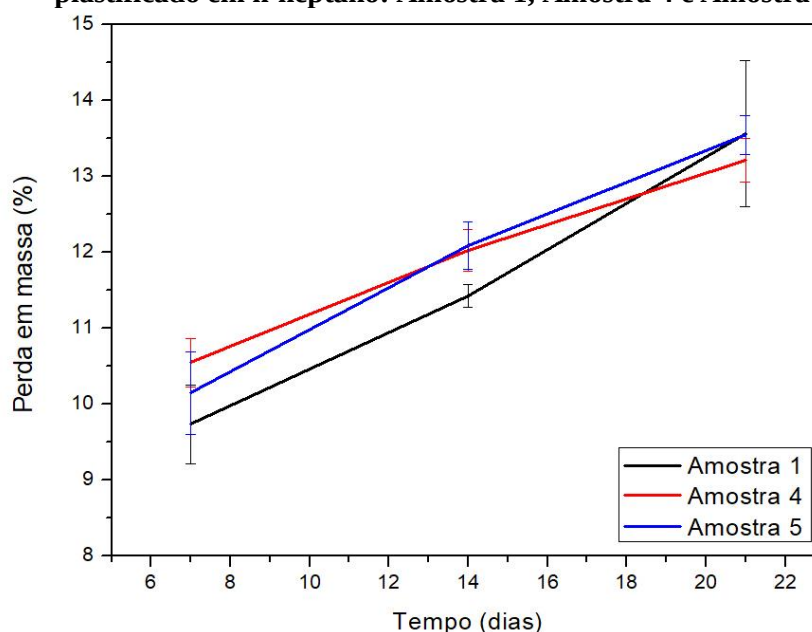
Comparação	DE
Amostra 1	11,84 ± 0,16
Amostra 4	10,51 ± 0,12
Amostra 5	8,24 ± 0,27

Fonte: Autora (2019)

4.3.7 Análise de migração de aditivos em água e em n-heptano dos corpos de prova de PVC contendo o OBC em substituição do estabilizante térmico comercial

Os resultados do ensaio de migração em n-heptano são apresentados na Figura 51 para as três amostras estudadas sendo que os resultados para a Amostra 1 já foram discutidos na seção 4.2.7. Percebe-se que a substituição do estabilizante térmico comercial pelo OBC também não oferece alterações a essa propriedade.

Figura 50 – Análise de migração de aditivos de processamento nas formulações de PVC plastificado em n-heptano: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.

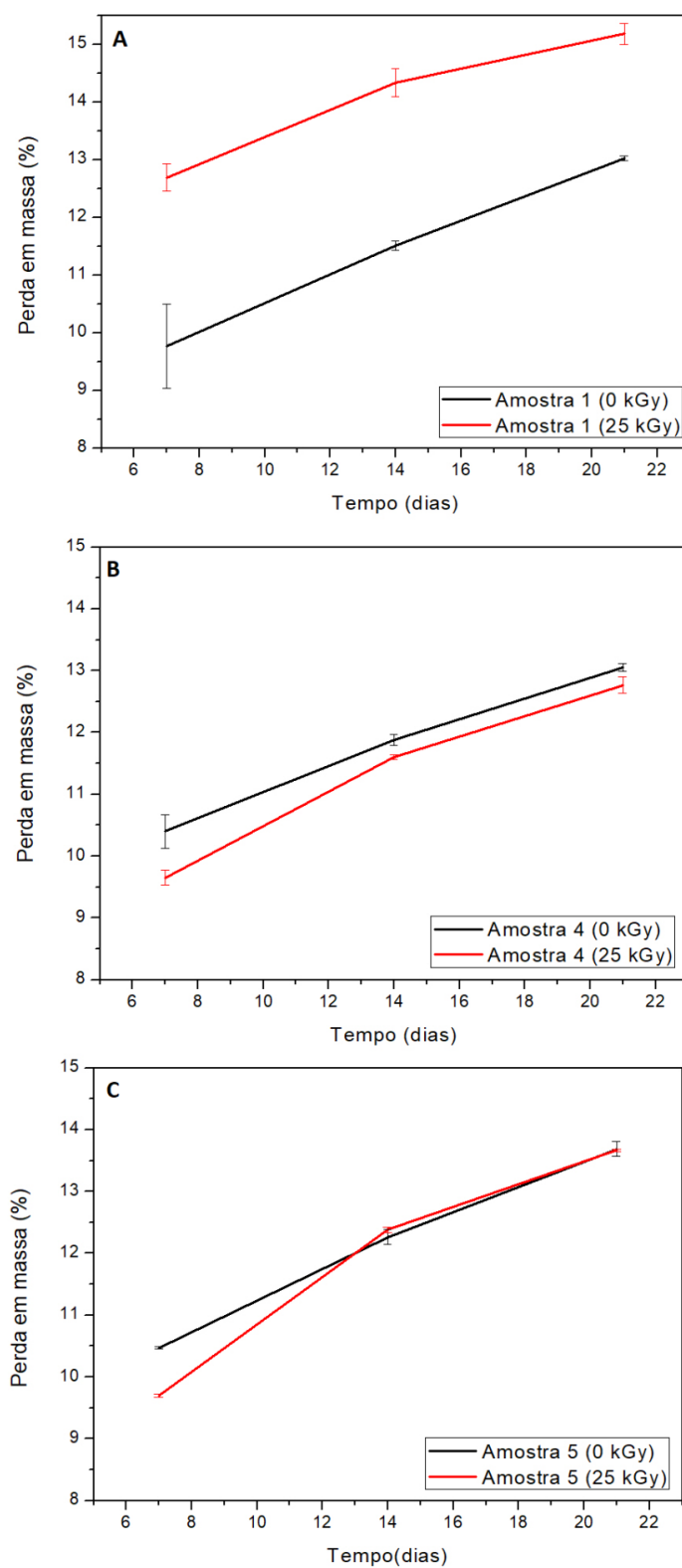


Fonte: Autora (2019)

Os resultados do ensaio de migração para as formulações após irradiação na dose de 25 kGy são apresentados na Figura 52. Como já discutido na seção 4.2.7, pode-se verificar que a formulação controle (Amostra 1) apresentou uma maior migração após irradiação. Por outro lado, nas formulações contendo o OBC não há alteração significativa na migração após

irradiação. Esse resultado indica que a substituição do aditivo térmico comercial pelo OBC produz uma formulação com uma maior interação química entre os componentes presentes na formulação, visto que, reduz a migração dos aditivos após o processo de irradiação.

Figura 51 – Análise de migração de aditivos de processamento nas formulações de PVC plastificado em n-heptano após a irradiação na dose de 25 kGy: Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.



Fonte: Autora (2019)

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre o óleo da borra do café como aditivo sustentável em composições de PVC industrial destinado à produção de cateteres. A extração do OBC café apresentou um rendimento igual a 10% em massa, sua caracterização por meio de diferentes técnicas mostrou ser uma substância estável radioliticamente, nas doses de 10 a 100 kGy, não apresentando diferenças em suas principais propriedades físico-químicas nas diferentes doses de irradiação aplicadas. Esse resultado implica que o OBC é um óleo resistente à radiação, possibilitando seu uso em materiais que necessitam ser expostos a processos de irradiação gama.

As formulações de PVC analisadas após irradiação na dose de esterilização em 25 kGy apresentou uma estabilidade radiolítica, diante das propriedades analisadas. A formulação controle mostrou um aumento na massa molar viscosimétrica média de aproximadamente 2% nesta dose, indicando uma predominância no efeito de reticulação após irradiação. No entanto, as propriedades analisadas não apresentaram variações, indicando uma boa estabilidade radiolítica do material estudado.

A adição do OBC, em 0,5 e 1,0 %, promoveu uma redução nos efeitos radiolíticos a nível molecular, não apresentando variações na massa molar viscosimétrica média na dose de 25 kGy. No entanto, ao analisar as demais doses estudadas, verificou-se que a adição de OBC em 0,5 % apresenta o índice de degradação mais próximo de zero, de 10 a 50 kGy, apresentando melhor resultado que a formulação contendo 1,0 %. Em adição a presença do OBC na formulação apresentou uma menor indicação de formação de grupos cromóforos na análise colorimétrica e uma redução no percentual de migração após a irradiação (25 kGy).

Nas análises tendo o OBC como substituinte ao estabilizante térmico comercial, o óleo da borra do café mostrou ser um substituinte eficiente para as formulações de PVC. Os dados obtidos na curva de TGA antes e após a irradiação (25 kGy) não apresentaram diferenças significativas, quando comparados com a formulação padrão. Além disso, nas demais propriedades analisadas não foram observadas alterações. Em adição, observou-se uma redução no percentual de migração de aditivos nas formulações contendo o OBC.

De forma geral, conclui-se que o OBC, na concentração de 0,5%, reduz o efeito radiolítico no PVC a nível molecular, podendo ser utilizado como um novo aditivo para aplicações em que o PVC possa ser esterilizado por radiação gama, como a esterilização de artefatos médicos, por exemplo. Conclui-se também que o OBC tem a capacidade de atuar como

estabilizante térmico do PVC, substituindo o estabilizante térmico comercial, sem a necessidade de fazer uso de reagentes e produtos comerciais para modificar sua composição/estrutura.

A utilização do OBC contribui não só para a indústria de polímeros, mas também com o meio ambiente, pois deriva de uma biomassa que deixa de ser descartada evitando a contaminação do solo e das águas. Por outro lado, os resultados obtidos propiciam a inovação na indústria de polímeros, pois além de sustentável, por atender as dimensões da sustentabilidade, a utilização do OBC como aditivo pode reduzir os custos na aquisição de estabilizantes térmicos comerciais sem prejuízos para o desempenho do material produzido.

6 PERSPECTIVAS

- Analisar diferentes metodologias de extração de óleo presente na borra do café, a fim de obter um rendimento superior ao encontrado neste trabalho.
- Analisar os espectros de FTIR, associado à PCAs, em diferentes regiões do espectro para compreender e identificar as possíveis alterações após irradiação dos corpos de prova de PVC;
- Realizar análise termogravimétrica dos corpos de prova de PVC em presença de ar atmosférico e gás oxigênio, visto que o material de estudo deste trabalho é utilizado nessas condições.
- Obter a energia de ativação dos corpos de prova de PVC utilizando diferentes métodos de análise para obter resultados mais próximos do real. E assim, realizar um estudo mais minucioso acerca do comportamento térmico do material em estudo.
- Realizar ensaio de migração em solventes que simulem a aplicação do material analisado, tais como fluido simulante de plasma.

REFERÊNCIAS

- ABIC – Associação Brasileira da Indústria de Café (2015). **Indicadores da Indústria**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61>>. Acesso em: 22 mai. 2019.
- ACEVEDO, F.; RUBILAR, M.; SCHEUERMANN, E.; CANCINO, B.; UQUICHE, E.; GARCÉS, M.; INOSTROZA, K.; SHENE, C. Spent Coffee Grounds as a Renewable Source of Bioactive Compounds. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, Valencia, CA, v. 7, n. xx, p. 1-9, 2013.
- ALBUQUERQUE, M. C. C. de; LIMA, T. A. de; AQUINO, K. A. S.; ARAÚJO, E. S. Sonochemical synthesis of stibnite nanoparticles and their use as radiolytic stabilizer in Polyvinyl Chloride matrix. **International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011**, Belo Horizonte, MG, Brazil, 2011.
- ALMEIDA, E. L.; GOULART, G. A. S.; NETO, S. C.; CHIERICE, G. O.; SIQUEIRA, A. B. Preparação e caracterização de poliuretanos contendo diferentes quantidades de óleo de baru. **Polímeros**, São Carlos, SP, v.26, n.2, p.176-184, 2016.
- ALMEIDA, K. M.; MEDEIROS, E. P.; GOMES, J. P.; SOUSA, E. P.; SANTOS, J. W. Caracterização físico-química de misturas de óleos vegetais para fins alimentares. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, Pombal, PB, v. 8, n. 1, p. 218-222, 2013.
- ALMEIDA, T. M. B.; TEIXEIRA, R. V.; AQUINO, K. A. S. Ação estabilizante do óleo extraído da borra do café doméstico na matriz do PVC. In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife/PE. **Anais...** Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/14/586-13903.html>>. Acesso em: 10 mai. 2019.
- ANDRADE, W. **Uso da radiação ionizante em polímeros de embalagens: conhecimento social: uma análise qualitativa**. 2011. 59f. Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária **resolução 105/99**. Disponível em: <<http://elegis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php>>. Acesso em: 24 out. 2018.
- ARAÚJO, E. S.; KHOURY, H. J.; SILVEIRA, S. Effects of gama-irradiation on some properties of Durolon polycarbonate. **Radiation Physics Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 79, 1998.

ARKIS, E.; BALKÖSE, D. Thermal stabilization of poly (vinyl chloride) by organotin compounds. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 46-51, 2005.

BANEGAS, R. S. **Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas**. 2011. 85f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

BARBIERI, J. C.; VASCONCELOS, I. F. G.; ANDREASSI, T. VASCONCELOS, F. C. Inovação e sustentabilidade: novos modelos e proposições. **Revista de Administração de Empresas**, v. 50, p. 146-154, 2010.

BARROS, H. D.; ZAMITH, H. P. S.; BAZÍLIO, F. S.; CARVALHO, L. J.; ABRANTES, S. M. P. Identification of fatty foods with contamination possibilities by plasticizers when stored in PVC film packaging. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, SP, n. 31, v. 2, p. 547-552, 2011.

BASTOS DE OLIVEIRA, Y. M. **Estudo do efeito de processos de esterilização sobre propriedades de interesse para compostos de PVC plastificados utilizados na confecção de bolsas para coleta e transfusão de sangue**. 1991. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campinas, São Paulo, 1991.

BECKER, D.; KLEINSCHMIDT, A. C.; BALZER, P. S. Compósitos de PVC rígido e fibras de bananeira: Efeito do tratamento da fibra. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, RJ, v. 19, n. 3, p. 257-265, 2014.

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

BENANIBA, M. T.; BELHANECH-BENSEMRA, N.; GELBARD, G. Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, GB, v. 82, n. 2, p. 245-249, 2003.

BENANIBA, M. T.; BELHANECH-BENSEMRA, N.; GELBARD, G. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, Essex, GB, v. 74, n. 2, p. 501-505, 2001.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3ª edição. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

BRAND, D.; PANDEY, A.; ROUSSOS, S.; RAIMBAULT, M.; SOCCOL, C. R. Biological detoxification of the coffee husk using filamentous fungi in solid State fermentation. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, US, v. 27, n. 1-2, p. 127-133, 2000.

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

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras e creme vegetal. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 23 de set 2005.

BRASKEM. **Boletim térmico número 3**. 2002. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Tabela_de_Propriedades_de_Referencia_dos_Compostos_de_PVC.pdf> Acesso em: 16 mar. 2019.

BRITO, A. D.; SUGASTI, J.; NASCIMENTO, L. M.; FIGUEIREDO, C. C.; RAMOS, M.L.G. Influência do pó de café coado na respiração microbiana do solo e sua utilização como substrato. **Revista Acta Tecnológica**, São Luís, MA, v. 5, p. 69-83, 2010.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. N.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, SP, v. 28, n. 3, p. 564-570, 2008.

BUCHALLA, R.; SCHÜTTLER, C.; BÖGL, K.W. Effects of Ionizing Radiation on Plastic Food Packaging Materials: A Review, Part 1, Chemical and Physical Changes. **Journal of Food Protection**, Iowa, US, v.56, n.11, p. 991-997, 1993.

BUREAU, G.; MULTON, J. L. **Food packaging technology**. New York: VCH Publishers, 1996.

CABRAL, M. S.; MORIS, V. A. S. Reaproveitamento da borra de café como medida de minimização da geração de resíduos. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. São Carlos. **Resumo expandido**. São Paulo, 2010.

CALVO, W. A. P. **Desenvolvimento do sistema de Irradiação em um Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 Tipo Compacto**. 2005. 178f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN). São Paulo: IPEN/SP, 2005.

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

CARNEIRO, P. I. B.; REDA S Y, CARNEIRO E B B. ¹H 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.

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

CAVALCANTE, A. K.; SOUSA, L. B.; HAMAWAKI, O. T.; Determination and evaluation of oil content in soybean seeds by nuclear magnetic resonance methods and soxhlet, **Bioscience Journal**, Urbelândia, MG, v. 27, n. 1, p. 8-15, 2011.

CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

CHAPIRO, A. **Radiation Chemistry of Polymeric Systems**. New York: Jonh Wiley & Sons, 1962.

CHARLESBY, A. **Atomic radiation and polymers**. New York: Pergamon Press, 1960.

CHMIELEWSKI, A. G. **Parckaging for food irradiation**. Raporty IChTj. Série B n1, 2006. Edited by Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, 26p., 2006.

CLEGG, D. V; VOLLYER, A. A. Irradiation effects on polymers. **Elsevier Appilied Science Publischer**. London and New York, p. 460, 1991.

CLOUGH, R. L. Radiation resistant of polymers and composites. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2^a ed. V. 13. New York: John Wiley & Sons, p. 667-708, 1988.

CLOUGH, R. L.; G. M. MALONE; K. T. GILLEN; J. S. WALLACE; M. B. SINCLAIR. Discoloration and subsequent recovery of optical polymers exposed to ionizing radiation, **Polymer Degradation and Stability**, Essex, GB, v. 49, p. 305-313, 1995.

COLZATO, M.; FORATO, L.; COLNAGO, L. A.; ASSIS, O. B. Identificação de produtos da oxidação de óleos comestíveis através da espectroscopia de RMN de ^1H . **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, Campinas, SP, v. 3, p.259-268, 2009.

CONCEIÇÃO, R. C.; COUCEIRO, P. R. C.; CHAAR, J. S. Estudo da avaliação térmica e oxidativa do óleo, biodiesel e de misturas biodiesel/diesel de maracujá (*Passiflora edulis*). **Revista Eletrônica Scientia Amazonia**, v. 4, n.3, 93-100, 2015.

COSTA-SIINGH, T.; BITENNCOURT, T. B.; JORGE, N. Caracterização e compostos bioativos da castanha-de-cutia (*Couepia edulis*). **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, SP, v. 71, n. 1, p. 61-68, 2012.

COUTINHO, F; L. MELLO; C. SANTA MARIA, Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DANIELS, H. P. A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction. **Journal of Vinyl e Additive Technology**, v. 15, n. 14, p. 219-223, 2009.

DEMERTZIS, P. G.; FRANZ, R.; WELLE, F. The effects of gama-irradiation on compositional changes in plastic packaging films. **Packaging Technology and Science**, v. 12, n. 3, p. 119-130, 1999.

DHANYA, R.; MISHRA, B. B.; KHALEEL, K. M. Effect of gamma irradiation on curcuminoids and volatile oils of fresh turmeric (*Curcuma longa*). **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, GB, v.80, p. 1247–1249, 2011.

DOLE, M. **The Radiation Chemistry of Macromolecules**. v. 1 New York: Academic Press, 1973.

DOOLITTLE, A. K. **The technology of solvents and plasticizers**. New York: John Wiley & Sons Chap. 1954.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - **Requirements and test methods** - BS EN 14214:2008+1:2009.

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, Araraquara, SP, v. 27, 2002.

FIA, R. Coeficientes de degradação da matéria orgânica de água residuária da lavagem e descascamento dos frutos do cafeeiro em condições anóxica e aeróbia. **Revista Engenharia na Agricultura**, v. 15, n. 1, p. 45-54, 2007.

FOLARIN, O. M.; SADIKU, E. R. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review. **International Journal of Physical Science**, London, GB, v. 6, n. 18, p. 4323-4330, 2011.

FONSECA, M. M.; YOSHIDA, M. I. Análise térmica do óleo de linhaça natural e oxidado, **Vértices**, São Paulo, SP, v. 11, n. 1, p. 61-75, 2009.

FONSECA, R. C. Z. **O PVC e a sustentabilidade ambiental: marcos históricos e o caso Amanco Brasil**. 2004. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

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

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: INTERNATIONAL NUCLEAR ALTANTIC CONFERENCE, 2013, Recife. **Anais Recife**, 2013. 1 CD-ROM

GECGEL, U.; GUMUS, T.; TASAN, M.; DAGLIOGLU, O.; ARICI. M.; Determination of fatty acid composition of γ -irradiated hazelnuts, walnuts, almonds, and pistachios. **Radiation Physics and Chemistry**, Orford, GB, v. 80 n.4, p. 578-581, 2011.

GOLGE, E.; OVA, G. The effects of food irradiation on quality of pine nut kernels. **Radiation Physics and Chemistry**, Orford, GB, v. 77, n. 4, p. 365-369, 2008.

GOMES, J. H.; CORDEIRO, C. S. Estudos Preliminares da Glicerólise do Óleo de Palma Catalisada por Carboxilatos Lamelares. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 3-10, 2017.

GONÇALVES, P. S. **Estudo da Incorporação do óleo de mamona no PVC em substituição ao DOP**. 2009. 82f. Monografia (Graduação em Tecnologia em processos de produção com ênfase em plásticos) – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste. São Paulo-SP, 2009.

GONDIM-TOMAZ, R. M. A.; ERISMANN, N. M.; CIA, E; KONDO, J. I.; FUZATTO, M. G.; CARVALHO, C. R. L. Oil content and fatty acid composition of cottonseeds from different genotypes. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, SP, v. 19, p. 1-8, 2016.

GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A., KONTOMINAS, M. G. Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer and multilayer semirigid plastics packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, GB, v. 69, v. 5, p. 411–417, 2004.

GRIZZO, L. H.; JÚNIOR, E. H.; LAURINI, R. V. Desenvolvimento de PVC reforçado com fibras de vidro longas para fabricação de produtos moldados. **Polímeros**, Rio de Janeiro, RJ, v. 21, n. 5, p. 369-375, 2011.

GUIRADO, M. M.; BICUDO, H. M. E. C. Effect of Used Coffee Grounds on Larval Mortality of *Aedes aegypti* L. (Diptera: Culicidae): Suspension Concentration and Age versus Efficacy. **BioAssay**, v. 2, p.1-7, 2007.

HADDAD, M.; HERENT, M. F.; TILQUIN, B.; QUETIN-LECLERCQ, J. Effect of Gamma and e-Beam Radiation on the Essential Oils of *Thymus vulgaris thymoliferum*, *Eucalyptus radiata*, and *Lavandula angustifolia*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, US, v. 55, n. 15, p. 6082–6086, 2007.

HEUDORF, U.; MERSCH-SUNDERMANN, V.; ANGNER, J. Phthalates: Toxicology and exposure. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, Jena, DE, v. 210, n. 5, p. 623-634, 2007.

HIGAZY, A. A.; KASSEM, M. E.; KANDEIL, A. Y.; ZAHRAN, R. R. Ultrasonic characterization, hardness and dielectric properties of gamma-irradiated polyvinyl chloride. **Materials Letters**, Amsterdam, NL, v. 20, p. 237-244, 1994.

IAEA, TRS-409, Dosimetry for food irradiation. **International Atomic Energy Agency**, Vienna, Technical report series, n° 409, 2002.

ISHIGAKI, I.; YOSHII, F. Radiation effects on polymer materials in radiation sterilization of medical supplies. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, GB, v. 39, n. 6, p. 527-533, 1992.

INSTITUTO PVC. **O que é PVC**. Disponível em: <<https://pvc.org.br/o-que-e-pvc>>. Acesso em: 22 mai. 2019.

JIMENEZ-ZAMORA, A.; PASTORIZA, S.; RUFÍAN-HENARES, J. A. Revalorization of coffee by-products. Prebiotic, antimicrobial and antioxidant properties. **Food Science Technology**, London, GB, v.61, p. 12-18, 2015.

KELLENT, T. **Polymer degradation**, New York, Van Reinhold Company, 1983.

KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, US, v. 56, n. 24, p. 11757–11760, 2008.

LARANJA, A. T.; MANZATO, A. J.; BICUDO, H. E. M. C. Effects of caffeine and used coffee powder on biological features of *Aedes aegypti* (Diptera, Culicidae) and their possible use in alternative control. **Genetics and Molecular Biology**, Ribeirão Preto, SP, v. 26, p. 419–429, 2003.

LEAVERSUCH, R. **Is Industry Serious About Solid Waste Recovery**. Modern Plastics, 1987.

LEIFA, F.; PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Solid State Fermentation and Frutification of *Pleurotus ostreatus* on the residues of coffee. III SEMINÁRIO SOBRE BIOTECNOLOGIA NA AGROINDÚSTRIA CAFEEIRA. **Anais...** Londrina, 1999.

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. 1 CD-ROM.

LUCAS, T. C.; BARBOSA, M. P.; OLIVEIRA, A. C. Validação do reprocessamento de cateteres cardíacos angiográficos: uma avaliação da funcionalidade e da integridade. **Revista da Escola de Enfermagem da USP**, São Paulo, SP, v. 44, p. 947-55, 2010.

LUTZ, I. A. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo, 2008.

MADALENO, E.; ROCHA, D. S.; ZAWADZKI, S.F.; PEDROZO, T. H.; RAMOS, L. P. Study of the use of plasticizer from renewable sources in PVC compositions. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, SP, v.19, n.4, p.263-270, 2009.

MAGALHÃES, E. A.; SILVA, J. S.; SILVA, J. N.; FILHO, D. O.; DORNELES, S. M. L.; MARTIN, S.; DUTRA, L. Casca de café associada à lenha como combustível para

aquecimento indireto do ar de secagem. **Revista Brasileira de Armazenagem**, v. 10 p. 66-72, 2008.

MAKKAR, R. S; CAMEOTRA, S.S. Na update on the use of unconventional substrates for biosurfactant production and their News applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, DE, v. 58, p. 428-434, 2002.

MAKRIS, D. P.; BOSKOU, G.; ANDRIKOPOULOS, N. K. Polyphenolic content and in vitro antioxidant characteristics of wine industry and other agri-food solid waste extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, US, v. 20, p. 125-132, 2007.

MARONGIU, A.; FAVARELLI, T.; BOZZANO, G.; DENTE, M.; RANZI, E. Thermal Degradation of poly(vinyl chloride). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 70, p. 519-553, 2003.

MARTINS, A. D. **Radiação gama e secagem na conservação da qualidade do óleo de frutos de macaúba**. 2013. 109f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2013.

MATHIESEN, L.; MALTERUD, K. E.; SUND, R. B. Hydrogen Bond Formation as Basis For Radical Scavenging Activity: A Structure-Activity Study of C-Methylated Dihydrochalcones from *Myrica gale* and Structurally Related Acetophenones **Free Radical Biology and Medicine**, New York, US, v. 22, p. 307-315, 1997.

MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. Effect of γ -irradiation on the physicochemical and sensory properties of cashew nuts (*Anacardium occidentale* L.). **Food Science and Technology**, London, GB, v. 42, n. 9, p. 1501-1507, 2009.

MIGUEZ, C. Q. **Influência da exposição às radiações no desempenho de um compósito de Poli (Cloro de vinila) (PVC) – Aplicação em estabelecimentos de Saúde Rio De Janeiro**. 2013. 308f. Tese (Doutorado. Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2013.

MOHAMED, N. A.; AL-MAGRIBI, W. M. N - (Substituted phenyl) itaconimides as organic stabilizers for rigid poly (vinyl chloride) against thermal degradation. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, UK, v.78, p. 149–165, 2002.

MORGON, N. H. O comportamento do elétron: uma análise do efeito compton e da relação de Broglie. **Química Nova**, v. 31, p. 1869-1874, 2008.

MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Recovery of Phenolic Antioxidants and Functional Compounds from Coffee Industry By-Products. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 3, p.897–90, 2012.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; CARNEIRO, L. M.; TEIXEIRA, J. A. Sugars metabolismo and ethanol production by diferente yeast strains from coffee industry wastes hydrolysates. **Applied Energy**, London, GB, v. 92, p. 763-768, 2012.

MUYONGA, J. H.; COLE, C. G. B.; DUODU, K. G. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Latesniloticus*). **Food Chemistry**, London, GB, v. 86, n. 3, p.325-332, 2004.

NAIR, M. N. R.; THOMAS, G. V.; NAIR, M. R. G. Thermogravimetric analysis of PVC/ELNR blends. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, GB, v. 92, p. 189 – 196, 2007.

NETO, C. G. T.; DANTAS, T. N. C.; FONSECA, J. L. C.; PEREIRA, M. R. Permeability studies in chitosan membranes. Effects of crosslinking and poly(ethylene oxide) addition. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, NL, v. 340, n. 17, p. 2630–2636, 2005.

O'DONNELL, J. H.; SANGSTER, O. F. **Principles of radiation chemistry**. Edward Arnold Ltd. 1970.

OKIEIMEN F. E.; SOGBAIKE C. E. Stabilising effect of derivatives of jatropha seed oil on the thermal degradation of in poly (vinyl chloride). **European Polymer Journal**, New York, US, v.12, p.1457–1462, 1996.

OLIVEIRA, J.; SILVA, I. J.; SILVA, P. P. M.; SPOTO, M. H. F. Modified atmosphere and refrigeration for postharvest *camu-camu*. **Ciência rural**, Santa Maria, RS, v. 44, n. 6, p. 1126-1133, 2014.

PALOU, E.; LÓPEZ-MALO, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; WELTI-CHANES J.; SWANSON B.G. Polyphenoloxidase Activity and Color of Blanched and High Hydrostatic Pressure Treated Banana Puree. **Journal of food Science**, Champaign, US, v. 64, n. 1, p. 42-45, 1999.

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

PANZARINI, L. C. G. A.; GUEDES, S.M. L. Caracterização de filmes de PVC enxertados e heparinizados via radiação gama por espectroscopia FTIR **Anais...** 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. p.1317-1323, 2006

PAOLI, M. A. De. **Polímeros: degradação e estabilização**. Instituto de Química. UNICAMP. VERSÃO ONLINE, 2008.

PEDROZO, T. H. **Desenvolvimento e aplicação de plastificantes alternativos para o PVC obtidos a partir de modificações no óleo de soja**. 2014. 152f. Tese (Doutorado em química) - Universidade do Pará. 2014.

PEDROZO, T. H. **Ésteres etílico epoxidados com óleo de milho como plastificante alternativo para o PVC**. 2009. 99f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade do Pará. 2009.

PORTO, Karina Meschini Batista Geribello. **Efeitos da radiação gama (COBALTO- 60) nas principais propriedades físicas e químicas de 35 embalagens compostas por papel grau cirúrgico e filme plástico laminado, destinadas à esterilização de produtos para a saúde**. 2013. 124f. Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) São Paulo, 2013.

QIAN, J. W.; QI, G. R.; CHENG, R. S. Association of ethylene-vinyl acetate copolymer in dilute solutions-i. solvent, concentration and annealing temperature effect. **European Polymer Journal**, New York, US, v. 33, n. 8, p. 1263-1265, 1997.

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

RHIM, J.; WU, Y.; WELLER, C.; SCHNEPF, M. Physical Characteristics of a Composite Film of Soy Protein Isolate and Propyleneglycol Alginate. **Journal of Food Science**, Champaign, US, v. 64, n. 1, p. 149-152, 1999.

ROCHA, C. C; REIS, A; CHAVES, A. R M. Caracterização qualitativa de ácidos graxos como componentes dos óleos de grão de café verde, café torrado e borra de café. In: SIMPÓSIO DE PESQUISAS DO CAFÉ DO BRASIL, 8, 2013, Salvador. **Anais eletrônicos**: Salvador, 2013. Disponível em: <<http://www.sapc.embrapa.br>>. Acesso: 03/02/2016.

RODRIGUES, V. C., DINIZ, M. F., MATTOS, E. C., DUTRA, R. C. L. Separação e identificação de aditivos em tinta por TLC-IR/ UATR e extração seletiva. **Polímeros**, n. 26, p. 68-74, 2016.

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

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

ROHMAN, A.; CHE MAN, Y. B. Quantification and Classification of Corn and Sunflower Oils as Adulterants in Olive Oil Using Chemometrics and FTIR Spectra. **The Scientific World Journal**, p. 1-6, 2012.

SANCHEZ, N.; CHIRINOS C. Estabilizantes térmicos alternativos para el PVC. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 15, p. 178-197, 2014.

SANDI, D. **Extracção do óleo e diterpenos do café com CO₂ supercrítico**. 2003. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais, MG, 2003

SARTORI, T. C. F. T.; BRAZACA, S. G. C.; SANTOS, M. A. T.; ARTHUR, V. Efeitos da radiação gama na qualidade nutricional de grãos de soja *Glycine max* (L.) **B. CEPPA**, Curitiba, PR, v. 32, n. 2, p. 319-332, 2014.

SAXENA, A.; KALLIYANAKRISHNAN, V.; PAL, S. N. Studies on the effects of gamma irradiation on nontoxic PVC formulations. **Journal Applied Polymer Science**, v. 34, n. 4, p. 1727-1738, 1987.

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

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**, Essex, GB, v. 93, p. 203 - 219, 2008.

SILVA, G. B. S.; GRISA, A. M. C.; PIAZZA, D.; ERSTLING, A. T.; ZENI, M. Avaliação da influência de diferentes plastificantes em composições de poli(cloreto de vinila). **Revista Iberoamericana de Polímeros y Materiales**, v. 18, n.1, p. 20-28, 2018.

SILVA, L. A. **estudo da ação do óleo da borra do café na matriz de PVC ndustrial exposto a radiação gama**. 2015. 77f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares - Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2015.

SILVA, L. A.; AQUINO, K. A. S.; ARAUJO, E. S.; ABATH, E. R.; FILHO, J. M. S. Influência do óleo extraído da borra do café no Poli(cloreto de vinila) **Revista Iberoamericana de Polímeros**, n. 16, v.5, p.206-212, 2015.

SILVA, M. A., NEBRA, S. A., MACHADO, M. J., & SANHEZ, C. G. The use of Biomassa Residues in the Brazilian Soluble Coffee Industry. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, UK, v. 14, n. 5, p. 457-467, 1998.

SILVA, M. A.; VIEIRA, M. G. A.; MAÇUMOTO, A. C. G.; BEPPU, M. M. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. **Polymer Testing**, Essex, UK, v. 30, p. 478–484, 2011.

SILVA, R. C.; SILVA, R. M.; AQUINO, K. A. S. A interação da radiação gama com a matéria no processo de esterilização. **Revista Virtual de Química**, Niterói, RJ, v. 6, n. 6, p. 1624-1641, 2014.

SILVA, R. P.; MAULER, R. S.; OLIVEIRA, R. V. B.; SALLES, C. A. Avaliação da morfologia e propriedades termo-mecânicas em nanocompósitos de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, SP, v. 20, n. 1, p. 46-50, 2010.

SILVA, R. S. **Estudo da influência da radiação gama em suturas de poligalactina após a esterilização por óxido de etileno**. 2003. 67f. Dissertação (Mestrado em bioengenharia) - Universidade do Vale da Paraíba. São José dos Campos, São Paulo, 2003.

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

SILVA, G. B. S.; GRISA, A. M. C.; PIAZZA, D.; ERSTLING, A. T.; ZENI, M. Influencia de la adición de diferentes plastificantes al PVC. **Revista Iberoamericana de Polímeros y Materiales**, v. 18, p. 20-28, 2018.

SILVERSTEIN, R. M. WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 6ª ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2013.

SKIENS, W. E. Sterilizing radiation effects on selected polymers. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, UK, v. 15, p. 47-57, 1980.

SOCOL, C. R., Resíduo de café: um substrato promissor para a produção industrial de bioprodutos com alto valor agregado. In: EMBRAPA-CAFÉ. (Org.). In: I SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL. 1 ed. **Anais...** Brasília: EMBRAPA, v. 1, p. 83-98, 2002.

SOCOL, C.R.; LEIFA, F.; WOICIECHOWSKI, A.L.; BRAND, D.; MACHADO, C.M.M.; SOARES, M.; CHRISTEN, P.; PANDEY, A. A experiência brasileira na valorização biotecnológica de subprodutos da agroindústria do café. In: Seminário Internacional sobre Biotecnologia na Agroindústria Cafeeira, 3, 1999, Londrina. **Anais...** Londrina: UFPR, IAPAR, IRD, p.323-328, 2000.

SOUZA, A. G.; SANTOS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; PRASAD, S. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, SP, v. 21, n. 2, p. 265 - 273, 2004.

SOUZA, E. C. **Estudo da oxidação de óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes, para uso em tratamentos térmicos e têmpera**. 2007. 160f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SOUZA, R. Q.; GRAZIANO K. V. Compatibilities and incompatibilities between gamma rays and ethylene oxide as consecutive sterilization methods. **Revista da Escola de Enfermagem**, São Paulo, SP, v. 44, p.1124-1128, 2010.

SPEER, K.; KÖLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Campinas, SP, v. 18; n.1, p. 201-216, 2006.

TAGHIZADEH M. T.; FAKHIMI F. Kinetics study of degradation and stabilizing effect of organic thermal stabilizers (EDTA, 1,2 propane diol, benzoic acid and phenol) for rigid poly (vinyl chloride). **Iranian Polymer Journal**, v.14, 685–692, 2005.

TAHIRA, B. E.; KHAN, M. I.; SAEED, R.; AKHWAN, S. Review: Thermal Degradation and Stabilization of Poly (Vinyl Chloride). **International Journal of Research**, Munique, DE, v. 1, n. 6, p. 732 – 750, 2014.

TERENCE, M. C. **Efeito da radiação gama no policarbonato nacional Durolon FN2000**. 1996. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

THONGPHASUK, P.; THONGPHASUK, J.; BAVOVADA, R.; CHAMULITRAT, W., Effects of gamma irradiation on active components, free radicals and toxicity of cassumunar ginger rhizomes. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 6, n.7, p. 432 – 436, 2014.

TOLEDO, T.C.F.; BRAZACA, S. G. C.; ARTHUR, V.; PIEDADE S. M. S. Efeito da radiação gama na absorção de água e no tempo de cocção de cultivares de soja. **Bragantia**, Campinas, SP, v.66, n.4, p.565-570, 2007.

TOLENTINO, M. C.; KANUMFRE, F.; BERSOT, L. S.; NAGATA, N.; CARNEIRO, P. I. B.; ROSSO, N. D. Avaliação da estabilidade foto-oxidativa dos óleos de canola e de milho em presença de antioxidantes sintéticos. **Ciência Rural**, Santa Maria, RS, v. 44, n. 4, p. 728-733, 2014.

TURATTI, J. M. Extração e caracterização de óleo de café. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL. Vitória. **Resumo expandido**. Brasília: EMBRAPA Café, p. 1533-1539, 2001.

UZELI, D. H. **Estudo Sobre o Gás Ozônio Formado no Processo de Irradiação Industrial com Cobalto-60 e seu Impacto no Meio Ambiente**. IPEN, São Paulo, 2013.

VINHAS, G. M., SOUTO-MAIOR, R. M.; AIMEIDA, Y. M. B.; NETO, B. B. Radiolytic degradation of poly (vinyl chloride) systems. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p.431, 2004.

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

VIOTTO, L. A. **Projeto e Avaliação econômica de sistemas de Secagem de Borra de Café**. 1991. 295f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos- Universidade de Campinas, São Paulo, 1991.

WANG, Q.; WU, W.; TANG, Y; BIAN, J.; ZHU, S. Thermal Degradation Kinetics of Plasticized Poly (Vinyl Chloride) with Six Different Plasticizers. **Journal of Macromolecular Science**, v. 56, n. 6, p. 420–434, 2017.

XAVIER, L. F.; LISBOA, T. S.; LULA, I. Reaproveitamento da Borra de Café na Obtenção de Biodiesel e de Carvão Ativado Para Tratamento de Rejeitos Industriais Têxteis. **Scientia Amazonia**, v. 6, n.2, p. 91-108, 2017.

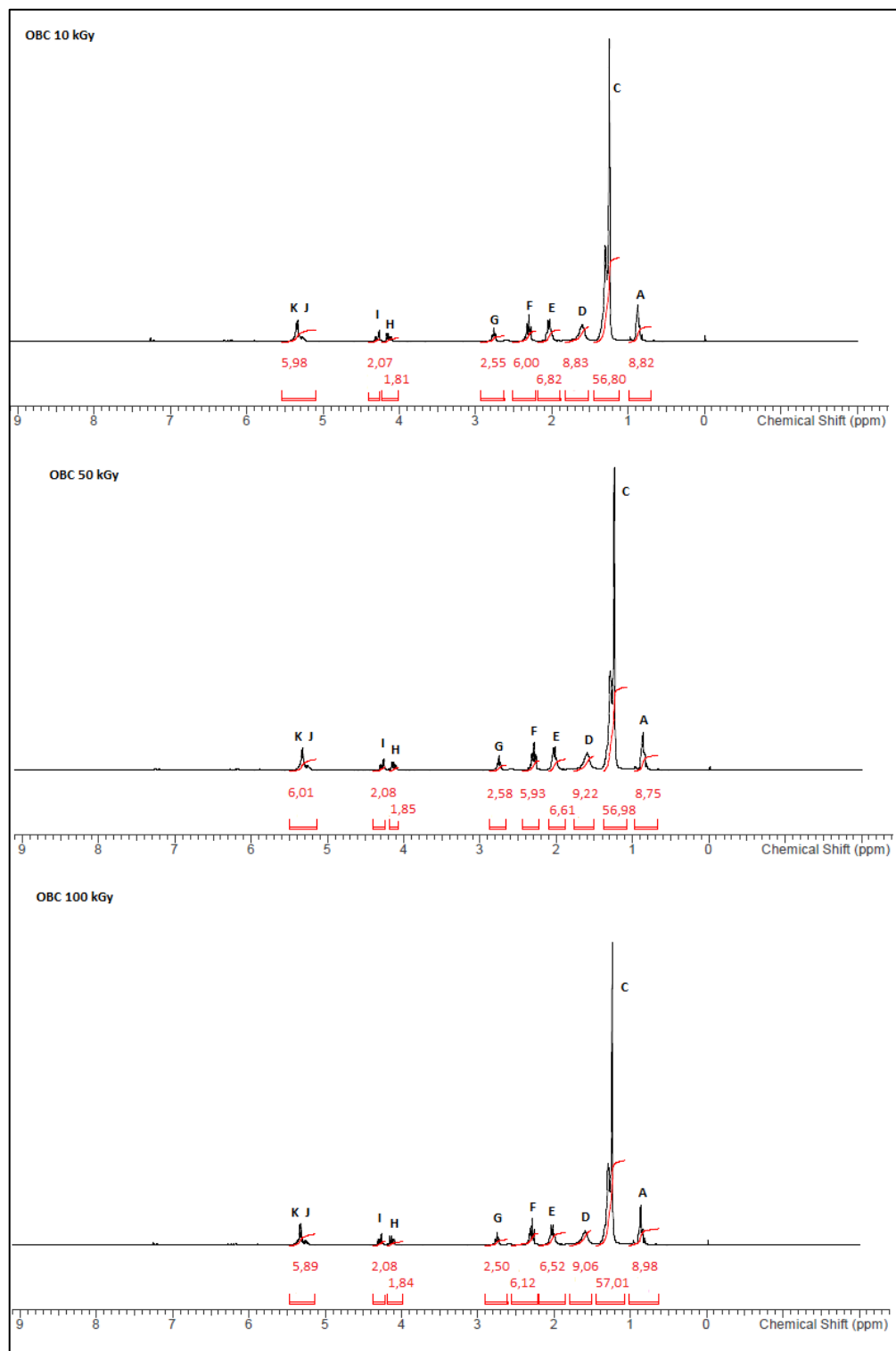
YAMASHITA, F.; VEIGA, G. F.; BENASSI, M. de T.; ROBERTO, S. R. Strawberries packaged with polyvinyl chloride (PVC) film. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, PR, v. 27, n.3, p. 429-436, 2006.

ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R. Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, NL, v. 34, p. 49-56, 2012.

ZYGOURA, P. D.; GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A.; KONTOMINAS, M. G. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into isooctane: Effect of gamma radiation. **Journal of Food Engineering**, Essex, GB, n. 78, v. 3, p. 870–877, 2007.

APÊNDICE A – Espectros de ^1H RMN do OBC expostos nas doses 10, 50 e 100 kGy

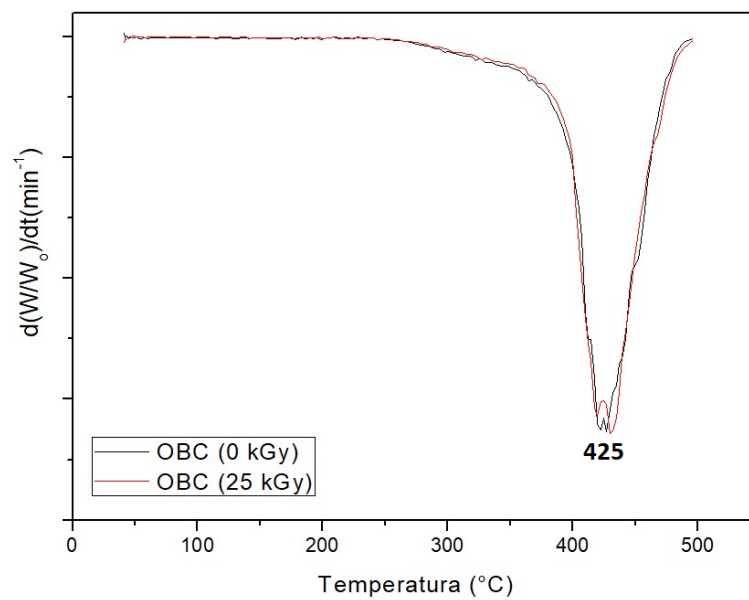
Figura 52 – Espectro de ^1H RMN do OBC irradiado na dose de 10, 50 e 100 kGy e não irradiado.



Fonte: Autora (2019)

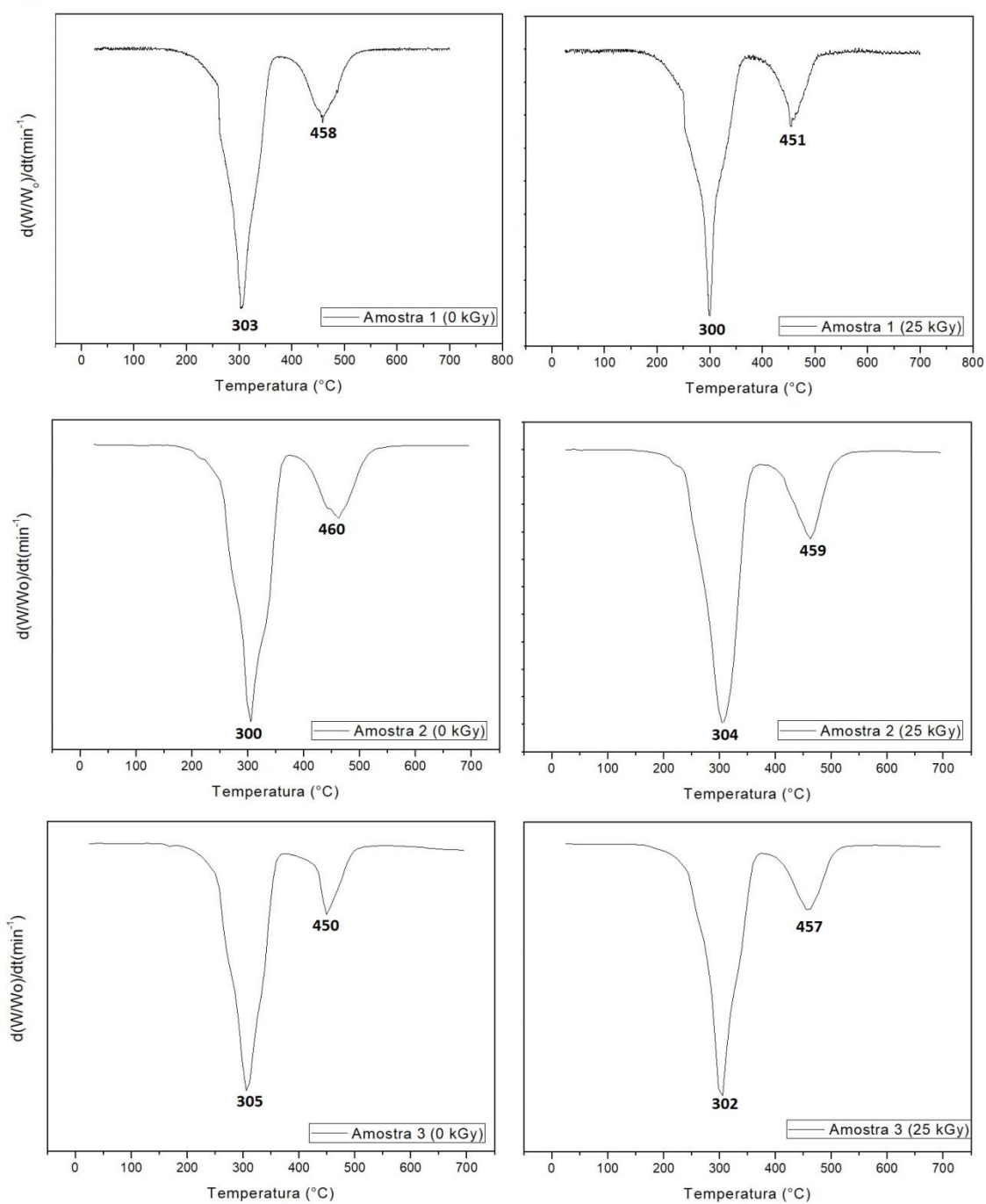
APÊNDICE B – DTGA do OBC e das formulações de PVC irradiadas na dose de 25 kGy e não irradiadas

Figura 53 – DTGA do OBC irradiado na dose de 25 kGy e não irradiado.



Fonte: Autora (2019)

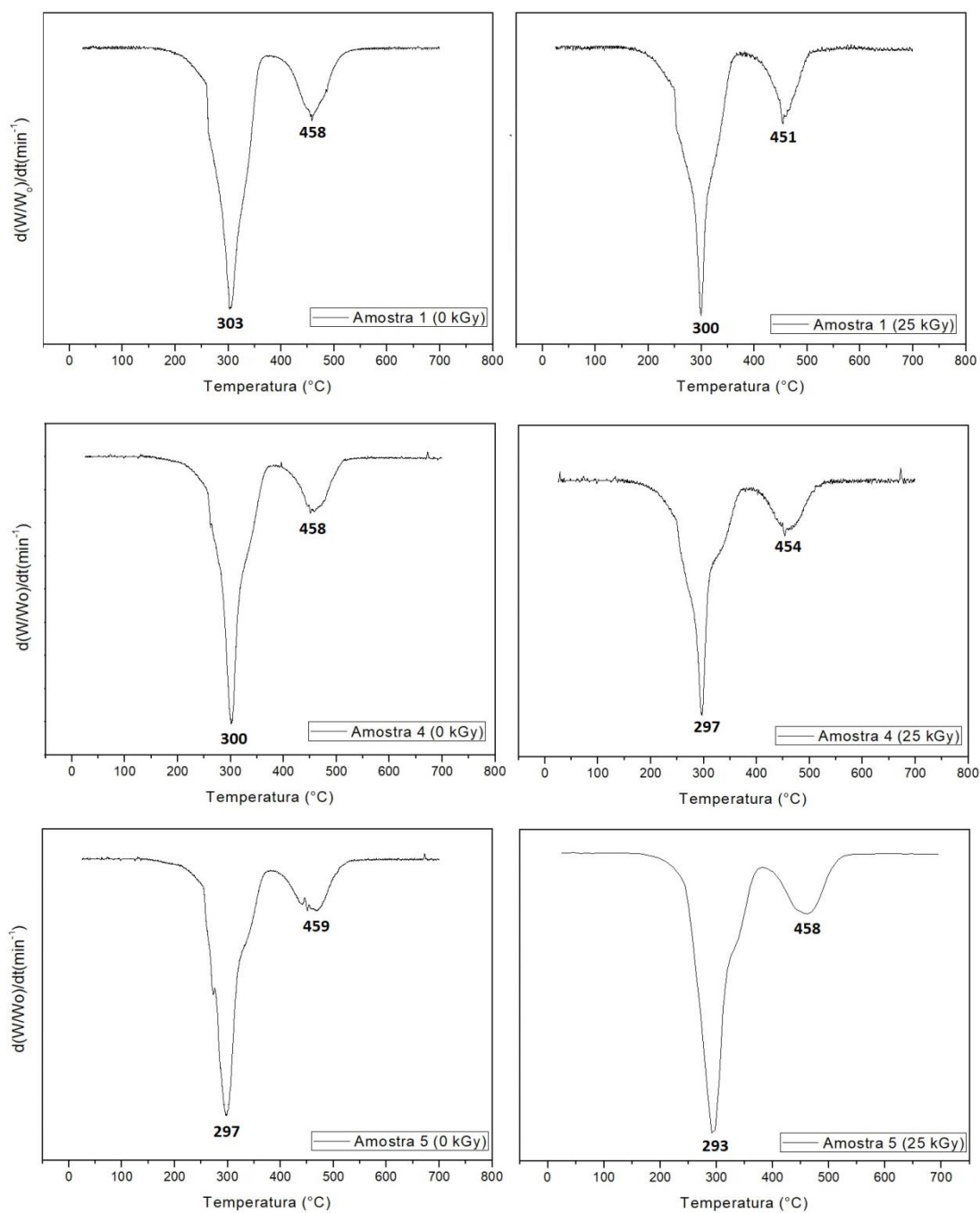
**Figura 54 – DTGA das formulações de PVC irradiadas na dose de 25 kGy e não irradiadas:
Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3.**



Fonte: Autora (2019)

Figura 55 – DTGA das formulações de PVC irradiadas nas doses 25 kGy e não irradiadas:

Amostra 1, Amostra 4 e Amostra 5.

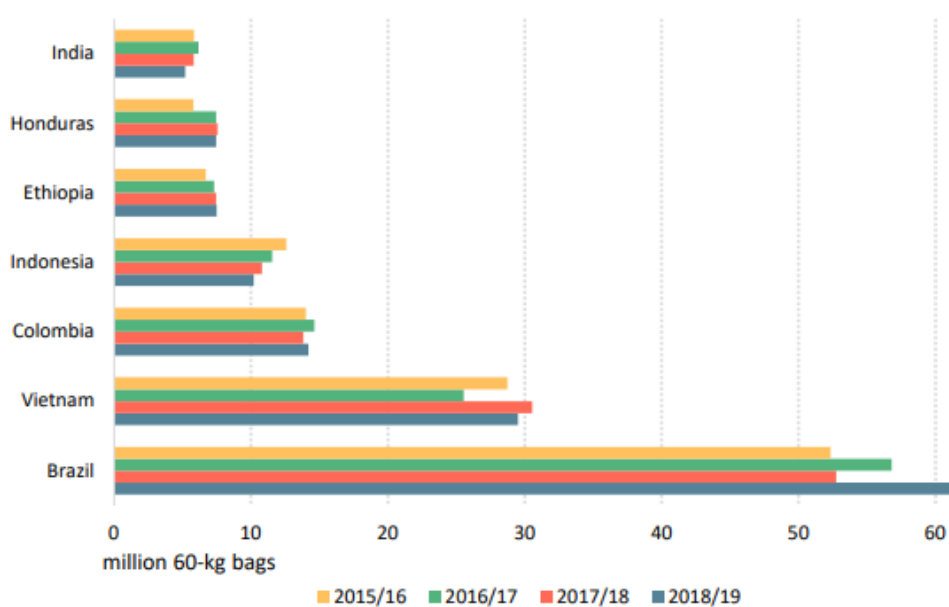


Fonte: Autora (2019)

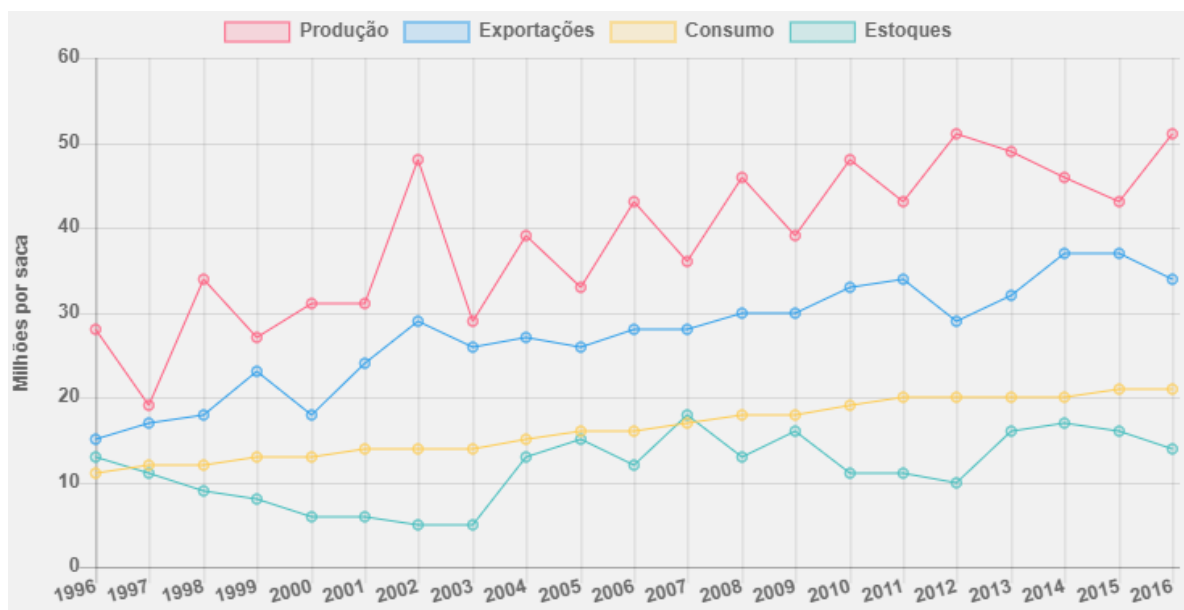
ANEXO A – O café no Brasil

O café chegou ao Brasil em 1727, trazido pela Guiana Francesa, as primeiras sementes foram plantadas em Belém-PA e o seu cultivo se espalhou rapidamente, devido as condições climáticas do país (ABIC, 2019). Em função da diversidade de climas e solos, o Brasil apresenta a vantajosa característica de produzir vários tipos de café. A Figura 56 apresenta a produção mundial de café dos principais países produtores. O Brasil está em primeiro lugar, produzindo aproximadamente o dobro do Vietnã que ocupa a segunda posição.

Figura 56 – Produção por ano-safra

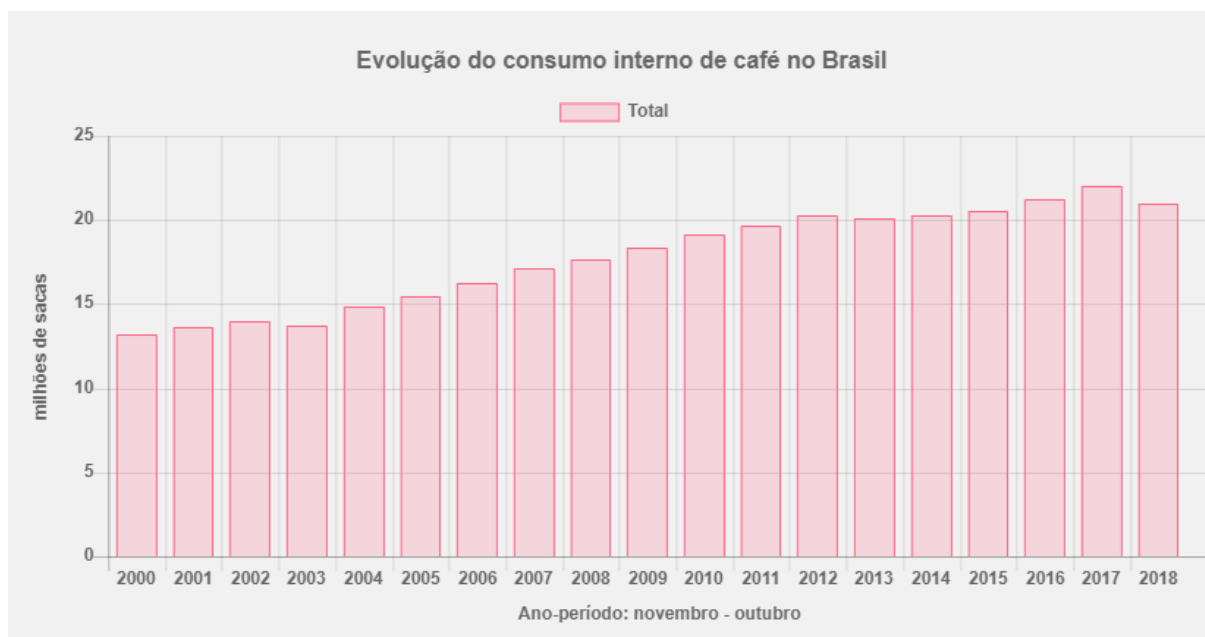


A importância do café para a economia brasileira pode ser vista também no setor de exportação. A Figura 57 mostra os indicadores de desempenho da cafeicultura Brasileira. Como pode ser observado no setor de exportação vem aumentando nos últimos anos e a agropecuária brasileira vem consolidando uma posição de destaque no cenário econômico e tecnológico mundial.

Figura 57 – Indicadores do desempenho da cafeicultura Brasileira de 1996 a 2016.

Fonte: ABIC (2019).

Além da importância da produção e exportação, o café é uma das bebidas mais consumidas no Brasil, segundo os dados da Associação Brasileira da Indústria de Café – ABIC – mostram que no período de novembro de 2017 a outubro de 2018 foram consumidas 21 milhões de sacas. A Figura 58 apresenta um gráfico da evolução do consumo interno do café no Brasil, mostrando que esse consumo vinha aumentando anualmente. Entretanto em 2013, o consumo de café reduziu, segundo a ABIC, devido ao aumento do consumo de outros produtos ou categorias novas, como foi o caso do suco pronto (25%) e as bebidas à base de soja (29%).

Figura 58 – Evolução do consumo interno do café no Brasil

Fonte: ABIC (2019).

Mesmo com essa redução em 2018 a ABIC acredita que o consumo interno pode ser maior, por existem cafeterias, panificadoras e outros pontos, que muitas vezes torram seu próprio café. Ainda assim o consumo continua concentrado nas residências, que representa um total de 64%. Sabe-se que esse preparo, em residências, gera a borra do café como descarte, diversas aplicações têm sido utilizadas a fim de utilizar os componentes presentes na borra do café, contribuindo assim para o meio ambiente.