

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO DE TECNOLOGIAS E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**NANOCRISTAIS DE SULFETO DE ZINCO COMO ADITIVO
PARA O POLI(CLORETO DE VINILA) EXPOSTO À
IRRADIAÇÃO GAMA**

ROBERTA CRISTINA DA SILVA

Orientadora: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino

Co-orientadora: Profa. Dra. Renata Francisca da Silva Santos

Recife - PE, Brasil
Dezembro, 2016

ROBERTA CRISTINA DA SILVA

**NANOCRISTAIS DE SULFETO DE ZINCO COMO ADITIVO
PARA O POLI(CLORETO DE VINILA) EXPOSTO À
IRRADIAÇÃO GAMA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração: Aplicação de radioisótopos.

Orientadora: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino

Co-orientadora: Profa. Dra. Renata Francisca da Silva Santos

Recife - PE, Brasil
Dezembro, 2016

Catálogo na fonte

Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

S586n Silva, Roberta Cristina da.
Nanocristais de Sulfeto de Zinco como aditivo para o Poli(cloreto de vinila) exposto à irradiação gama. / Roberta Cristina da Silva. - Recife: O Autor, 2016. 74 f. : il., tabs.

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

Coorientadora: Profa. Dra. Renata Francisca da Silva Santos.

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

1. PVC - Poli(cloreto de vinila). 2. ZnS – Sulfeto de Zinco. 3. Nanopartículas. 4. Estabilização radiolítica. 5. Radiação ionizante. I. Aquino, Kátia Aparecida da Silva, orientadora. II. Santos, Renata Francisca da Silva, coorientadora. III. Título.

CDD 621.48 (21. ed.)

UFPE

BDEN/2017-05

Nanocristais de Sulfeto de Zinco como Aditivo para o Poli(Cloreto de Vinila) Exposto á Irradiação Gama.

Roberta Cristina da Silva

APROVADA EM: 21.12.2016

ORIENTADORA: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino

CO-ORIENTADORA : Profa. Dra. Renata Francisca da Silva Santos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo – DEN/UFPE

Profa. Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo – Dept. Biomédicina/UFPE

Profa. Dra. Juliana de Almeida Yanaguizawa Lucena – Dept. Ciências de Materiais/IFPE-Ipojuca

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos filhos, esposo e as minhas orientadoras que representaram um papel expressivo em minha formação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Grande Deus por cada benção concedida em minha vida.

Aos meus amados filhos Deyvison Felipe e Roberto Matheus que tanto confiaram em mim. Ao meu querido esposo Adriano Cardoso, pelo apoio constante, compreensão, amor e companhia indispensável. Eles que têm sido razão de orgulho, alegria e incentivo em tudo o que faço. Em especial, minha querida avó Antônia (*in memoriam*), minha mãe Tereza Cristina, minha irmã Renata Gomes e a todos os familiares por todo carinho, força e fé depositados em mim. A minha querida professora e orientadora Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino pela oportunidade, paciência, amizade, profissionalismo e pela magnífica orientação a qual me foi ofertada.

A minha professora e Co-orientadora Dra. Renata Santos pelas discussões e sugestões que contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Elmo Araújo, Patrícia Araújo por toda contribuição no processo de construção desta pesquisa.

Aos técnicos do CETENE por todas as análises realizadas, grata em especial à técnica Joana Silva.

A oportunidade da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental/UFPE, pela produção dos filmes de PVC e PVC/ZnS, especialmente ao amigo Tiago Araújo.

Ao amigo Reginaldo Gomes de Lima Júnior do Instituto SENAI de Tecnologia Automotiva e Metalmeccânica pela contribuição com os ensaios mecânicos.

Ao GAMALAB – UFPE, na pessoa de André Luiz, pela atenção na irradiação das amostras.

A companheira Lindomar Avelino, por sua contribuição com as análises de FTIR.

Aos amigos Valdilene, Ingrid, Gustavo, Fernando, Lindomar, Thaíses, Thalita, Pablo e Reginaldo, do Laboratório de Polímeros Nanoestruturados, pela amizade, troca de conhecimentos e companheirismo na Universidade.

Às amigas queridas Fabiana Carmo, Claudiane Santos, Ana Paula, Aline Souza, Catiana Leonel, Wladson Vasconcelos e Dionete Albuquerque por acreditarem no meu potencial.

A todos do Espaço Ciência, este que é meu local de trabalho e que me proporcionou participar deste estudo.

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

“Desesperar jamais
Aprendemos muito nesses anos
Afinal de contas não tem cabimento
Entregar o jogo no primeiro tempo

Nada de correr da raia
Nada de morrer na praia
Nada! Nada! Nada de esquecer

No balanço de perdas e danos
Já tivemos muitos desenganos
Já tivemos muito que chorar
Mas agora, acho que chegou a hora
De fazer valer o dito popular
Desesperar jamais...”

Trecho da música de Ivan Lins

RESUMO

O sulfeto de zinco (ZnS) é um excelente semicondutor, com aplicações interessantes nos campos da ótica e da elétrica, mas outras propriedades como a ação como aditivo em matrizes poliméricas ainda não são muito claras em estudos anteriores. Neste trabalho, o ZnS foi sintetizado pela rota sonoquímica e nanopartículas com diâmetros de aproximadamente 2 nm foram obtidas. O ZnS produzido foi adicionado à matriz de Poli(cloreto de vinila) nas concentrações de 0,10; 0,30; 0,50; 0,70 e 1,00% (m/m). As amostras foram irradiadas com fonte de radiação gama (^{60}Co) na dose de 25 kGy à temperatura ambiente e no ar. Análises viscosimétricas mostram decréscimo na massa molar viscosimétrica (M_v) das amostras de PVC e PVC com ZnS (PVC/ZnS). Contudo, somente as amostras de PVC com a concentração de 0,7% de ZnS mostraram proteção molecular à matriz polimérica. As interações entre o ZnS e o PVC, constatadas por espectros de FT-IR, favoreceram a ação do ZnS como agente protetor radiolítico do PVC. Estes resultados sugerem o uso de nanopartículas de ZnS, sintetizadas pela rota sonoquímica, como um novo aditivo na matriz de PVC para aplicações de resistência à irradiação gama.

Palavras chave: PVC. ZnS. Nanopartículas. Estabilização radiolítica. Radiação ionizante.

ABSTRACT

Zinc sulfide (ZnS) is an excellent semiconductor, with interesting applications in the optical and electrical fields, but other properties, such as the action as additive in polymer matrices, are still not very evident in previous studies. In this work, the ZnS was synthesized by sonochemical method and nanoparticles with diameters around 2 nm were obtained. The ZnS produced was added to the Poly (vinyl chloride) matrix at concentrations of 0.10; 0.30; 0.50; 0.70 and 1.00% (m/m). The samples were irradiated with gamma radiation (^{60}Co) at dose of 25 kGy in air at room temperature. Viscosimetric analysis show a decrease in viscosity-average molar mass (M_v) of PVC and PVC with ZnS (PVC/ZnS) samples. However, only the PVC/ZnS samples with 0.7% concentration of ZnS showed molecular protection to the polymer matrix. The interactions between ZnS and PVC, verified by FT-IR spectra, favored the action of ZnS as a radiolytic protective agent of PVC. These results suggest the use of sonochemically synthesised ZnS nanoparticles as a new additive in the PVC matrix for gamma irradiation resistance applications.

Keywords: PVC. ZnS. Nanoparticles. Radiolytic stabilization. Ionizing radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação esquemática da formação do PVC	19
Figura 2.	Representação da interação dipolo-dipolo entre duas cadeias de PVC.....	20
Figura 3.	Relação entre o recíproco da massa molar viscosimétrica em função da dose de irradiação para o PVC, PVC/PS 95/05 e PVC/PS 95/10.....	26
Figura 4.	Curva de perda de massa em função da temperatura para uma amostra de PVC	30
Figura 5.	Comportamento tensão-deformação para polímeros: a) frágeis; b) plásticos e c) elastoméricos.....	32
Figura 6.	Imagens de MET para as amostras de ZnS preparadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas utilizando diferentes precursores: (a) nitrato de zinco, (b) cloreto de zinco e (c) acetato de zinco.....	35
Figura 7.	Imagens MEV de: a) ZnS puro e b) ZnS dopado com 4% de Európio.....	36
Figura 8.	Esquema da representação das células unitárias para as estruturas polimórficas de Blenda de Zinco (ZB) e Wurtzita (WZ) de ZnS.....	37
Figura 9.	DRX das nanoestruturas de ZnS nas fases (W) Wurtzita e (ZB) Zinc Bland sintetizados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.	38
Figura 10.	Representação esquemática da preparação das nanocargas de sulfeto de zinco (ZnS).....	40
Figura 11.	Imagens de MEV de aglomerados de ZnS aumentado em (a) 10.000x (b) 40.000x.....	46
Figura 12.	Imagem de MET (a) e espectro de EDS (b) das nanocargas de ZnS.....	47
Figura 13.	Análise DR-X de nanocargas de ZnS	48
Figura 14.	Imagens de MEV dos filmes de PVC com nanocargas de ZnS em diferentes concentrações (m/m): (a) 0,1%; (b) 0,3%; (c) 0,5% e (d) 0,7%.	50
Figura 15.	Mecanismo de captura do radical livre DPPH.	52
Figura 16.	Espectros de FT-IR para o PVC e PVC/ZnS (0,7%) na faixa de 4000 a 500 cm ⁻¹ para amostras irradiadas e não irradiadas.....	54
Figura 17.	Gráfico de <i>score</i> obtido para as amostras de PVC e PVC/ZnS não irradiadas.	56
Figura 18.	Gráfico de <i>score</i> obtidos para as amostras irradiadas as 25 kGy de a) PVC e b) PVC/ZnS.	58
Figura 19.	Curva de TGA para amostras de PVC e PVC/ZnS para amostras a) não irradiadas e b) irradiadas.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais propriedades do Poli (cloreto de vinila)	20
Tabela 2.	Detalhamento das propriedades, características e aplicações do Poli (cloreto de vinila)	21
Tabela 3.	Tipos de processamento e principais características do PVC.....	22
Tabela 4.	Efeitos e características dos eventos de cisão e reticulação em sistemas poliméricos quando expostos à radiação gama	25
Tabela 5.	Representação do esquema da atuação de um antioxidante primário e secundário.....	28
Tabela 6.	Alguns métodos de síntese de nanomateriais encontrados na literatura.....	34
Tabela 7.	Descrição dos reagentes químicos utilizados.....	39
Tabela 8.	Resultados da ação protetora do ZnS na matriz do PVC e PVC/ZnS nas concentrações estudadas e na dose de 25 kGy.....	48
Tabela 9.	Resultados analíticos de DPPH pelo ensaio de captura de radical livre.....	53
Tabela 10.	Atribuições das bandas do espectro de FT-IR para amostras de PVC, PVC/ZnS, irradiadas e não irradiadas.	55
Tabela 11.	Resultados referentes às propriedades mecânicas do PVC e PVC/ZnS	59
Tabela 12.	Temperaturas de decomposição térmica para o PVC e PVC/ZnS.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

η – viscosidade cinemática da solução

η_0 – viscosidade cinemática do solvente

η_{esp} – viscosidade específica

η_r – viscosidade relativa

η_{red} – viscosidade reduzida

$[\eta]$ – viscosidade intrínseca

C – Concentração

DR-X – Difração de Raios X

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva

FTIR – (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) – espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

HDPE – (*High Density Polyethylene*) - Polietileno de alta densidade

ID – índice de degradação

K/s – Kelvin por segundo

LED – Diodos emissores de luz

ME – Módulo de elasticidade

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

M_n – massa molar numérica média

M_v – massa molecular viscosimétrica média

M_{v_0} – massa molecular viscosimétrica média do polímero antes da irradiação

nm – nanômetro

PCA – Análise por Componentes Principais

PS – Poliestireno

PVC – Poli (cloreto de vinila)

RPE – Ressonância paramagnética eletrônica

rpm – Rotação por minuto

RT – Resistência à tração

T_{50} – Temperatura a 50% da decomposição térmica

Tg – Temperatura de transição vítrea

THF –Tetraidrofurano

TGA – Análise termogravimétrica

Tm – Temperatura de fusão cristalina

T_{mx} – Temperatura de degradação máxima

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO PVC	18
2.2 EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA NA ESTRUTURA DO PVC	23
2.3 ESTABILIZAÇÃO DO PVC EXPOSTO À RADIAÇÃO IONIZANTE.....	27
2.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS DO PVC	29
2.4.1 Comportamento mecânico polimérico geral e do PVC.....	31
2.4.2 Efeitos da irradiação ionizantes nas propriedades mecânicas e físico-química de diferentes amostras poliméricas.....	31
2.5 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS.....	33
2.6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SULFETO DE ZINCO (ZnS)	34
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	39
3.1 MATERIAL	39
3.2 MÉTODOS.....	39
3.2.1 Preparação e caracterização das nanocargas de sulfeto de zinco (ZnS).....	39
3.2.2 Caracterização do Pó de Sulfeto de Zinco (ZnS).....	41
3.2.2.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.2.2.2 Caracterização por Difratoograma de Raio-X (DRX).....	41
3.2.2.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	41
3.2.2.4 Caracterização por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	41
3.2.3 Preparação dos filmes de PVC/ZnS	42
3.2.4 Caracterização dos filmes de PVC/ZnS	42
3.2.4.1 Irradiação dos filmes de PVC/ZnS.....	42
3.2.4.2 Análises viscosimétricas e índice de degradação molecular.....	42
3.2.4.3 Ensaios Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	44
3.2.4.4 Ensaios de Tração.....	44
3.2.4.5 Ensaios térmicos.....	44

3.2.4.6 Análise do ZnS como capturador de radicais livres	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCARGAS DE ZnS	46
4.2 AÇÃO RADIOESTABILIZANTE DAS NANOCARGAS DE ZnS NA MATRIZ DO PVC.....	48
4.2.1 Análises viscosimétricas.....	48
4.3 MECANISMO DE PROTEÇÃO DO ZnS	51
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PVC/ZNS NA CONCENTRAÇÃO DE 0,7% (M/M)	52
4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DE PVC/ZnS.....	57
5 CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS	63
APÊNDICE A PLANEJAMENTO DA PRODUÇÃO DOS FILMES.....	73
APÊNDICE B ILUSTRAÇÕES DE ALGUMAS ETAPAS EXPERIMENTAIS DESTE ESTUDO.....	74

1 INTRODUÇÃO

A síntese de materiais em escala nanométrica vem atraindo muita atenção devido as mais variadas aplicabilidades como, por exemplo, em compósitos poliméricos para modificação de determinadas propriedades do material, tais: óticas; magnéticas; elétricas ou mesmo propriedades superiores as resistentes às chamadas e/ou maior resistência mecânica (PAUL, 2008).

Dentre as matrizes poliméricas pode-se destacar o Poli (cloreto de vinila), PVC, devido a sua possibilidade em interagir com diferentes aditivos, o que pode alterar suas características dentro de uma ampla variedade de propriedades, esta versatilidade também é verificada nos processos de transformação que o PVC formulado pode sofrer, podendo ser injetado, calandrado, extrudado ou até mesmo espalmado (MADALENO, 2009) apresentando-se desde o rígido ao mais flexível, possibilitando assim várias aplicações (CHEN et al., 2005).

A grande versatilidade do PVC deve-se a sua adequação aos mais variados processos de transformação e a aceitação aos mais diversos tipos de aditivos, o que permite a fabricação de estruturas eletrônicas semicondutoras, filmes para embalagens de alimentos, materiais descartáveis e material médico-hospitalar, estes materiais devem ser resistentes à radiação gama devido a sua aplicação direta. Entretanto, o material polimérico, inclusive o PVC, quando submetido à radiação gama pode sofrer alterações significativas na sua estrutura molecular resultando em dois efeitos principais: a reticulação e/ou a cisão na cadeia principal (SILVA et al., 2008; SILVA et al., 2013).

Por outro lado, substâncias inorgânicas na escala nanométrica têm sido sintetizadas, caracterizadas e aplicações são propostas em diversas áreas. Os sulfetos metálicos formam uma classe diversificada de compostos inorgânicos que exibem um vasto intervalo de propriedades úteis. Exemplos destes tipos de compostos são os sulfetos binários que apresentam variada aplicação e um caso bem conhecido, por sua vasta aplicação, é o sulfeto de zinco (ZnS). O ZnS foi um dos primeiros semicondutores descobertos, apresenta boa estabilidade química e resistência física, com rápida resposta eletrônica. Por tais propriedades, o ZnS pode ser aplicado em sensores, eletroluminescência, monitores de tela plana, lasers, entre outros variados dispositivos, (FANG et al., 2011; KOLAHİ et al., 2011).

Nesta direção, este estudo analisou a ação estabilizante de nanopartículas de ZnS, na matriz de PVC, sintetizadas por meio da rota sonoquímica, que é um método eficaz para a síntese de cargas inorgânicas, com a vantagem de se conseguir um ótimo rendimento de reação quando comparada com a síntese química (WANG et al., 2003). Filmes de PVC com o aditivo ZnS (PVC/ZnS) foram, então, expostos à irradiação gama na dose de 25 kGy e analisados variações em suas propriedades em sequência, no intuito de se produzir um material inédito que possua características de resistência à radiação gama. Após a conclusão de todos os testes e ensaios realizados com as amostras, os resultados na concentração de 0,7% obtidos como protetor radiolítico, apresentaram os melhores e mais condizentes de acordo com outros estudos encontrados na literatura, mas estudos futuros em diferentes concentrações ainda não foram investigados, havendo grandes chances de apresentarem diferentes resultados para outras aplicações.

Além da ação do ZnS na estabilização radiolítica do PVC, também foram avaliadas as alterações induzidas por irradiação gama nas propriedades térmicas e mecânicas dos sistemas PVC/ZnS.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO PVC

O avanço tecnológico tem conferido à molécula do PVC estar presente em uma ampla variedade de materiais, tais como no setor médico em materiais cirúrgicos, bolsas de sangue e de soro, na construção civil, no setor tecnológico em computadores, cartões de crédito, no setor têxtil, em embalagens, painéis de veículos, calçados, brinquedos, na arquitetura e em utensílios domésticos dos mais variados.

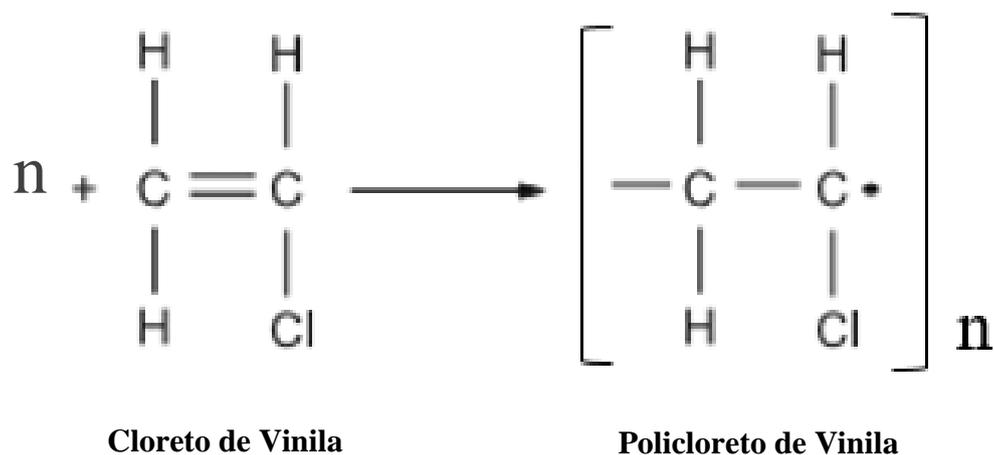
Por esse motivo, o PVC é considerado um dos materiais poliméricos mais estudados em todo o mundo, possuindo a aprovação de órgãos governamentais dos países com as mais rigorosas legislações nas áreas ambientais e de saúde, como EUA e Comunidade Europeia (PERITO, 2014). A produção comercial da resina de PVC ocorreu em meados em 1920 nos Estados Unidos, trinta anos mais tarde é que se iniciou a produção da resina do PVC no Brasil. Desde então, o consumo deste termoplástico aumenta a cada ano, uma explicação coerente para este alto consumo é o baixo custo na forma de obtenção em relação à outros polímeros, a processabilidade descomplicada diante das técnicas existentes (calandragem, extrusão, modelagem por processamento) (RODOLFO, 2006).

Popularmente conhecido pelo seu acrônimo PVC, o poli (cloreto de vinila), é um material plástico, que tem origem da polimerização do cloreto de vinila (Figura 1) que contém peso em percentuais de 43% de eteno e 57% de Cloro. Uma fonte bastante extensa do insumo do cloro é o sal marinho (o sal gema) popularmente conhecido como cloreto de sódio, já o insumo eteno, é proveniente a partir de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural. É importante ressaltar que já existem tecnologias disponíveis para a substituição desses recursos não renováveis por álcool de origem vegetal, obtidos a partir da cana de açúcar, tendo em vista que o eteno pode ser obtido da desidratação do etanol (RODOLFO et al., 2006).

Quanto às características do polímero PVC, vale destacar que devido à presença de grande percentual de cloro em sua estrutura molecular, ele é considerado de baixo índice de inflamabilidade e alta taxa de extinção de chamas no processo de combustão,

características importantes para aplicações que requerem o retardamento à chama como fios e cabos elétricos, eletrodos, revestimentos residenciais, entre outras aplicações (SILVA, 2009).

Figura 1. Representação esquemática da formação do PVC

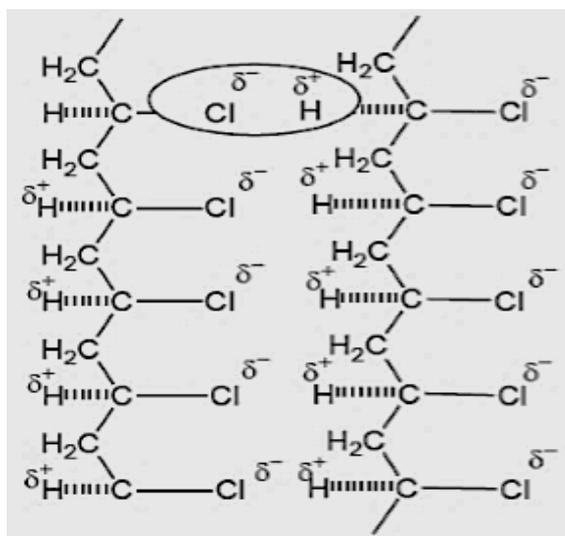


Fonte: Autora (2016)

Em razão da alta eletronegatividade do cloro, a molécula de PVC apresenta densidade de carga fortemente negativa nos átomos desse elemento, ocasionando alta polaridade e fazendo com que estejam presentes interações do tipo dipolo-dipolo ao longo das cadeias. Estas interações, permitem que as moléculas de PVC apresentem forte atração eletrostática umas pelas outras, resultando em um polímero com características rígidas (ZAIONCZ, 2004). A grande importância do cloro presente na estrutura do PVC é devido à possibilidade de interações intermoleculares como é destacado na Figura 2.

Tais interações são importantes, pois fazem com que o PVC apresente uma alta compatibilidade com diversos aditivos. Por essa razão é considerado um dos polímeros mais versáteis e pode ser encontrado em diversas aplicações, variando do mais flexível, como cateteres, ao mais rígido, como tubos e conexões, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características adequadas a cada aplicação (GÖKÇEL et al, 1999; YANG; HLAVACEK, 1999). Outras propriedades do PVC podem ser observadas na Tabela 1.

Figura 2. Representação da interação dipolo-dipolo entre duas cadeias de Poli (cloreto de vinila)



Fonte: Rodolfo et al., (2006).

Tabela 1. Principais propriedades do Poli (cloreto de vinila)

Propriedades	Função
Leve (1,4 g/cm³)	Facilita seu manuseio e aplicação
Resistente a	1- Ação de fungos, bactérias, insetos e roedores; 2- Maioria dos reagentes químicos; 3- As intempéries (sol, chuva, vento e maresia).
Bom isolante	1-Térmico; 2- Elétrico; 3- Acústico.
Sólido	Resistente a choques
Impermeável	Gases e líquidos
Durável	Vida útil em construção é superior a 50 anos
Não propaga chamas	Auto extingüível
Versátil	Compatível com aditivos
Fabricação	Baixo consumo de energia

Fonte: Fernandes (2015).

Com relação à polimerização do PVC, esta pode ocorrer por adição por meio dos seguintes processos: suspensão, emulsão, massa e solução. Cada um desses processos apresenta características bastante distintas ou peculiares, este fato permite a produção de resinas de PVC com propriedades variadas e como consequência o material polimérico pode ser utilizado em diferentes aplicações, como mostra detalhadamente a Tabela 2

Tabela 2. Detalhamento das propriedades, características e aplicações do Poli (cloreto de vinila).

Monômero	$H_2C=CHCl$ Cloreto de Vinila (gás); p.e.: $-14^{\circ}C$
Polímero	$-(CH_2-CHCl)_n-$ Poli(Cloreto de Vinila)
Preparação	-Poliadição em emulsão. Monômero, persulfato de potássio, água, emulsificante, $50^{\circ}C$ Poliadição em suspensão. Monômero, peróxido ou azonitrila, água, espessante, $70^{\circ}C$
Propriedades	-Peso molecular: 10^4-10^5 ; d:1,39 -Cristalinidade: 5-15%; Tg: $81^{\circ}C$; Tm: $273^{\circ}C$ -Material termoplástico, Propriedades Mecânicas elevadas. Rigidez elevada. Plastificável em ampla faixa. Resistência à chama elevada.
Aplicações	-Formação de móveis e de estofamentos de carros. Revestimentos de fios e cabos elétricos. Tubulações para água e esgoto. Passadeiras, pisos. Embalagens para alimentos, rígidas e transparentes. Toalhas de mesa, cortinas de chuveiro, Calçados. Bolsas e roupas imitando couro. Carteiras transparentes para identificação. Bonecas.
Nomes comerciais	-Geon. Norvic. Solvic
No Brasil	-Fabricado por Triken (BA, SP, AL) e Solvay (SP)
Observação	-PVC é amplamente utilizado em formulações com plastificantes, com flexibilidade variável. -Polímeros relacionados ao PVC: copolímeros de cloreto de vinila e acetato de vinila (PVCAc), cuja boa solubilidade em solventes orgânicos comuns permite sua aplicação em adesivos.

Para chegar ao formato final, todo polímero tem que passar por uma ou mais fases de processamento. Durante o processamento, o polímero está exposto a temperatura (aquecimento), esforço (pressão) de cisalhamento e maior ou menor exposição a oxigênio, a presença desse gás terá relação direta com percentuais que possam causar fenômenos oxidativos (PAOLI, 2008). Durante o processamento são observadas variações no comportamento de cada tipo de material e isso vai depender de suas propriedades reológicas (NAVARRO, 1997). O método de processamento é o que vai definir o tempo e o grau de aplicação de cada um destes efeitos, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Tipos de processamento e principais características do PVC

Processamento	Tempo	Pressão	Aquecimento	Cisalhamento	Presença do O₂
Termoformagem	++	+	++	--	++
Moldagem por compressão	++	++	++	--	++
Calandragem	+	--	+	--	++
Extrusão	--	+	++	++	-
Injeção	--	+	++	++	-
Rotomoldagem	++	--	++	--	++

(++) = Forte; (+) = Moderado; (-) = Fraco; (--) = Quase inexistente.

Fonte: Braskem, (2006).

A necessidade de acrescentar aditivos ao PVC ocorre para que ele possa ser utilizado em máquinas de transformação e, dependendo de quais propriedades se deseja obter no produto final, os aditivos podem ser utilizados de diferentes maneiras (BRASKEM, 2006).

De acordo com Darbello (2008), entre os aditivos utilizados na composição do PVC, destacam-se: plastificantes, estabilizantes, antiestáticos, lubrificantes, pigmentos, espumantes e modificadores de impacto. Para Rabello (2000), aqueles que apresentam maior importância na indústria do PVC são os plastificantes, que conferem maior flexibilidade a este polímero tornando o produto mais ou menos resistente, efeito conferido pela diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g), promovendo assim alterações nas propriedades de dureza, fragilidade, flexibilidade, etc. (BILLMEYER, 1984). O uso de plastificantes no PVC é conhecido desde a década de 50, sendo utilizados para este fim os ftalatos, como por exemplo, o Ftalato de dioctila (DOP) ou di(2-etilhexil) ftalato (DEHP).

O PVC plastificado vem sendo empregado em vários produtos como filmes alimentícios, mangueiras, laminados, brinquedos e calçados, sendo entre os plastificantes os da família dos ftalatos de maior uso mundial. Contudo, alguns ftalatos apresentam restrição de uso para algumas aplicações, tendo em vista que estudos em roedores demonstraram potencial carcinogênico e mutagênico destes plastificantes. Contudo, para o IARC (*International Agency for Research on Cancer*), órgão científico ligado à Organização Mundial da Saúde, tanto o DOP como o DEHP são, desde 2000, classificados como “substâncias que não podem ser consideradas como causadoras do câncer nos seres humanos” (MADALENO, 2009). Mesmo com tal recomendação, é crescente a restrição do uso destas substâncias como plastificante para polímeros e elastômeros no mundo todo (HEUDORF et al., 2007; MADALENO, 2009).

2.2 EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA NA ESTRUTURA DO PVC

O processo de interação da radiação gama proveniente de uma fonte como cobalto 60 (^{60}Co) ou o cézio 137 (^{137}Cs), por exemplo, com polímeros é uma consequência da interação dos elétrons, na estrutura polimérica, liberados a partir da interação com a radiação gama predominantemente pelo efeito Compton. Tal efeito trata-se do espalhamento de um fóton por um elétron livre do material. Há transferência de parte da energia e do momento do fóton para o elétron e um fóton com a energia restante é espalhado em outra direção, este pode interagir com outro átomo, através do efeito fotoelétrico ou Compton novamente até que toda a sua energia seja totalmente absorvida (YOSHIMURA, 2009).

Em sistemas poliméricos, várias reações podem acontecer quando estes são expostos a radiação ionizante, podendo ocorrer a formação de novas insaturações, a redução de insaturações existentes e a formação de produtos gasosos. Contudo, as reações que provocam notáveis modificações na estrutura da cadeia polimérica em suas propriedades físicas e químicas são a cisão e a reticulação da cadeia principal (CLEGG; COLLYER, 1991; SKIENS, 1980). Desde o ano de 1960 é estabelecido no mundo inteiro o uso da radiação ionizante como processo de esterilização (PANZARINI, 1996). A técnica da radiação ionizante é utilizada por permitir segurança operacional e maior controle dos parâmetros experimentais, não deixando vestígios de radioatividade no material. O PVC é um dos materiais poliméricos presente em diversos segmentos do mercado, entre os quais, está o segmento médico-hospitalar, que têm a obrigatoriedade de cumprir a exigência da esterilização por via radiação gama na fabricação de suprimentos como bolsas de sangue, tubos cirúrgicos, conjuntos para diálise e conjuntos para infusão (O'DONNELL; SANGSTER, 1970; SPINKS; WOODS, 1990).

Contudo a esterilização por via irradiação gama pode inferir à cadeia polimérica os efeitos como cisão e/ou reticulação que são provocados após a irradiação que são muitas vezes indesejáveis, pois promovem alteração das propriedades estruturais do material (SKIENS, 1980). A Tabela 4 descreve alguns efeitos da irradiação gama na matriz polimérica.

Os procedimentos e métodos necessários para uma estabilização radiolítica ainda são objeto de estudo por vários pesquisadores, por existir a necessidade de compreensão e esclarecimento da metodologia mais adequada e esta é a principal razão do estudo dos efeitos causados pela radiação ionizante em moléculas de PVC. A dose padrão estabelecida para esterilização utilizada para plásticos é de 25 kGy e doses diferentes podem causar os efeitos não desejados (GOULAS et al., 2004).

Aqui, pode ser exemplificado o estudo sobre o PVC nacional realizado por Panzarini (1996), que avaliou alterações provenientes da irradiação do polímero em duas formulações. Foram utilizadas as resinas Solvic 271 GA (PVC-Puro), na forma de pó e que é utilizado na produção de bolsas de sangue, e o composto de PVC BENVIC® (PVC-Composto), na forma de *pellets*. As amostras foram irradiadas com raios gama provenientes de fonte de ^{60}Co , variando-se a dose de 0 – 215 kGy na presença de ar à temperatura ambiente.

Tabela 4. Efeitos e características dos eventos de cisão e reticulação em sistemas poliméricos quando expostos à radiação gama.

Características	Autor
Na reticulação a principal consequência é o aumento na massa molar e no módulo de elasticidade, bem como a diminuição da solubilidade.	DOLE (1973)
O excesso de reticulação pode gerar degradação, tornando o material frágil e quebradiço.	SCHNABEL (1981)
A cisão da cadeia principal pode causar a redução da massa molar, resultando em perda na resistência mecânica do material e levar à degradação molecular.	SPINKS; WOODS (1990)
Os eventos de cisão e reticulação coexistem na maioria dos polímeros e a predominância de um ou outro dependerá basicamente: da estrutura química do polímero; da dose e das condições de irradiação; da presença de plastificantes ou outros aditivos e da concentração destes nas formulações.	MENDIZABAL et al., (1996); RATNAM et al., (2001)

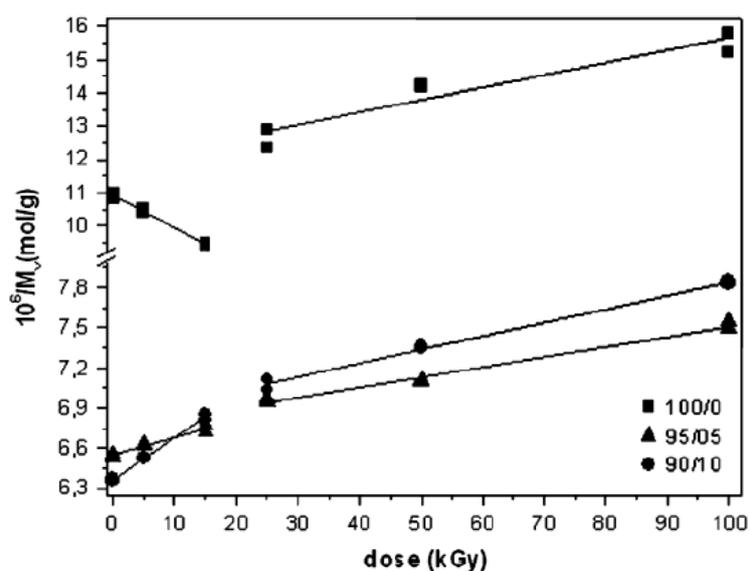
Fonte: Autora (2016) (Adaptada).

Os resultados mostraram que o PVC sofreu oxidação radiolítica quando irradiado na presença de ar, levando a estruturas peroxidadas e à formação de grupos cetona e álcool. A diminuição na massa molar numérica (Mn) do PVC puro indicou que as reações de cisão da cadeia principal são predominantes, enquanto que o PVC composto sofreu preferencialmente reticulação das cadeias poliméricas, evidenciado pelo aumento de massa molar numérica.

Outro estudo foi o de Baccaro e colaboradores (2003) estudaram os efeitos da radiação gama no PVC, em presença de oxigênio, para aplicações médicas. Eles usaram PVC em pó com partículas de diâmetro menores que 250 μm . As amostras foram irradiadas com fonte de ^{60}Co com doses de 25, 50, 100 e 150 kGy.

Os radicais formados foram investigados através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), espectrofotometria no ultravioleta e visível (UV-Vis) e no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Eles encontraram que em doses de irradiação de 25 e 50 kGy, o oxigênio reage com todos os radicais e o espectro de RPE mostra apenas um sinal, associado ao radical peroxil. Nas doses de 100 e 150 kGy o espectro de RPE mostra mais estruturas, que correspondem a radicais peroxil e polienil sobrepostos ainda não oxidados. As amostras também desenvolveram uma coloração amarelo-marrom devido à formação de ligações duplas conjugadas, que são como grupos cromóforos. Silva e colaboradores (2008) investigaram a estabilização radiolítica e a miscibilidade em uma blenda de PVC e poliestireno (PS) nas proporções 95/05 e 90/10. Filmes da blenda foram expostos à radiação a partir de uma fonte de ^{60}Co nas doses de 15, 25, 50 e 100 kGy (ar e temperatura ambiente). Nas doses de 0 – 15 kGy, o efeito de reticulação foi predominante, enquanto que nas doses de 25 – 100 kGy o efeito de cisão na cadeia principal tornou-se mais evidenciado. Contudo, o efeito de cisão da cadeia principal foi predominante nas blends de PVC/PS para todas as doses, ou seja, o PS inibiu o processo de reticulação nas doses mais baixas de irradiação (até 15 kGy). Como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3. Relação entre o recíproco da massa molar viscosimétrica em função da dose de irradiação para o PVC, PVC/PS 95/05 e PVC/PS 95/10.



Fonte: Silva et. Al., (2008).

A interação da radiação gama com o PVC dá origem a radicais cloro oriundos da cisão da ligação C-Cl (COTTRELL, 1954). O radical cloro, então ataca o hidrogênio do grupo metileno adjacente à ligação C-Cl resultando em um radical bastante instável e na liberação de cloreto de hidrogênio (WALLING, 1957). A sucessão deste evento forma polímeros que estão associados a mudança de cor do PVC após ser irradiado.

2.3 ESTABILIZAÇÃO DO PVC EXPOSTO À RADIAÇÃO IONIZANTE

É possível estabilizar um polímero através de sua modificação por copolimerização com monômeros estabilizantes, misturas físicas ou através da utilização de aditivos (RABELLO, 2000).

Entre os aditivos, os antioxidantes são os mais comuns. Estes aditivos inibem ou retardam a oxidação e podem ser divididos em primários e secundários. Os antioxidantes primários são sequestradores ou capturadores de radicais (*Scavengers*) que podem reagir com os radicais formados antes que estes possam provocar a degradação polimérica, participam desta classe as aminas estericamente bloqueadas ou HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*) (RABELLO, 2000).

Já os antioxidantes secundários são os decompositores de hidroperóxidos que são compostos instáveis e os principais desativadores de estados excitados ou supressores (*Quenchers*), conhecidos como decompositores de hidroperóxidos, reagem com hidroperóxidos que são compostos instáveis e os principais iniciadores de reações de degradação, agindo como estabilizantes da degradação polimérica causada pela radiação ultravioleta, uma das maiores fontes causadoras da degradação do polímero. Tais fotoestabilizantes agem desativando o estado excitado dos grupos cromóforos e fazendo com que a molécula volte ao seu estado fundamental (RABELLO, 2000).

Na Tabela 5, pode ser observada a atuação de um antioxidante primário (AH), considerando que PH é uma cadeia polimérica intacta e P• é um dos radicais formados. Também é possível ver a representação da atuação de antioxidantes secundários. São exemplos de antioxidantes secundários: tioéteres e fosfitos, decomposição de hidroperóxidos por fosfitos e sulfitos, em que P(OR)₃ representa um fosfito, R₁-S-R₂ um sulfito e POOH representa um hidroperóxido (RABELLO, 2000).

Tabela 5. Representação do esquema da atuação de um antioxidante primário e secundário.

Esquema	Antioxidante
$\text{PH} \xrightarrow{h\nu} \text{P}\bullet + \text{H}\bullet$ $\text{P}\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{POO}\bullet$ $\text{POO}\bullet + \text{AH} \rightarrow \text{POOH} + \text{A}\bullet$ $\text{A}\bullet + \text{ROO}\bullet \rightarrow \text{AOR}$	Primário
$\text{P(OR)}_3 + \text{POOH} \rightarrow \text{OP(OR)}_3 + \text{POH}$ $\text{R}_1\text{-S-R}_1 + \text{POOH} \rightarrow \text{R}_1\text{-S-R}_2 + \text{POH}$ \downarrow O	Secundário

Fonte: Rabello (2000) (Adaptado).

Além dos supressores, existem os absorvedores de radiação ultravioleta, que atuam transformando energia ultravioleta em energia calorífica aceitável para o sistema, os mais comuns são do tipo benzofenona e benzotriazol (PAOLI, 1995). Há também os bloqueadores de radiação ultravioleta, que absorvem radiação UV apenas na superfície do material, evitando a transmissão para seu interior, são exemplos: negro de fumo e dióxido de titânio, e cargas minerais (RABELLO, 2000).

Quanto aos estudos de estabilização radiolítica do PVC, podemos citar Vinhas e colaboradores (2005) que pesquisaram sobre estabilidade radiolítica do PVC modificado quimicamente pela substituição de átomos de cloro por grupos alquila e benzila. Quando submetido à dose de esterilização de 25 kGy, foi identificado que o polímero modificado por substituição do cloro por grupo que contém um anel aromático apresentou maior estabilidade. O anel aromático atua como capturador de energia, evitando a cisão da cadeia do polímero.

Recentemente estudos foram realizados a fim de verificar a influência de uma mistura de cloreto de cobre (CuCl_2) e iodeto de potássio (KI) na matriz do PVC exposto

a radiação gama (SILVA e colaboradores, 2013). No estudo foram observadas ambas as amostras de PVC puro e PVC/Sais onde obtiveram uma diminuição nos valores da viscosidade das amostras irradiadas, mostrando que houve cisão da cadeia principal. A técnica de viscosimetria foi usada para calcular a Mv através dos tempos e efluxo de soluções poliméricas diluídas e a tradicional relação de Mark–Houwink–Sakurada (DA SILVA, 2015). No estudo de Silva e colaboradores (2013), o PVC/sais na concentração de 0,5% não mostrou degradação significativa e o índice de degradação determinado para o PVC-controle foi de 0,064 e para o sistema PVC/sais, de 0,006. Outro sal de cobre foi utilizado por Freitas (2014) e em seu estudo utilizou a adição de nanocargas de CuS na matriz de PVC como agente estabilizante. O estudo revelou que menos cisões ocorreram nos filmes em que foi adicionado 0,5% de nanocarga de CuS.

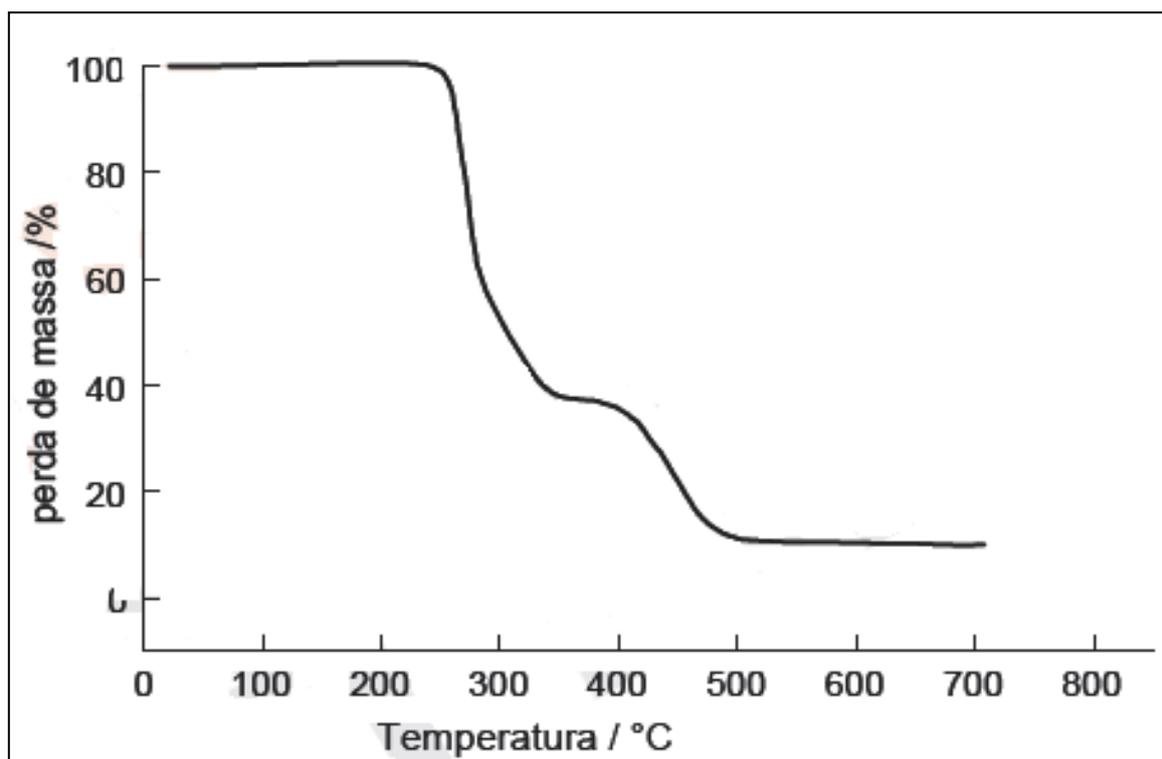
2.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS DO PVC

As análises térmicas utilizadas na caracterização de polímeros consistem na avaliação da quantidade de calor absorvido ou liberado por uma amostra quando esta passa por transformações físicas, químicas ou físico-químicas quando submetida a mudanças controladas de temperaturas. Os exemplos principais são as temperaturas de fusão cristalina (T_m) e de transição vítrea (T_g). A T_m está associada às regiões cristalinas (cristalitos e esferulitos) que desagregam e fundem. Para o PVC, que tem um grau de cristalinidade em torno de 15%, a T_m pode estar em torno de 273°C (CASTRO, 2008).

A T_g , no entanto, corresponde à temperatura na qual ocorre um aumento da mobilidade de segmentos na região amorfa do polímero devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias (BILLMEYER, 1984). A rotação dos grupos laterais torna-se restrita pelas forças intermoleculares que estão atuando nestes grupos (MANO, 1991). Valores típicos de T_g para o PVC encontrados na literatura são 85°C (VINHAS, 2004) e 83°C. (ZAIONCZ, 2004). Panzarini (1996), em seu estudo com PVC puro e PVC composto BENVIC® irradiados com raios gama de 0 – 215 kGy, pôde observar a diminuição da T_g no PVC puro à medida que a dose de irradiação gama aumentava. Outra avaliação da estabilidade térmica de polímeros pode ser realizada por meio da técnica de análise termogravimétrica (TGA), neste caso uma determinada massa do polímero é aquecida a uma taxa constante de temperatura, enquanto a sua perda de massa vai sendo monitorada pelo equipamento (PAOLI, 2008). A curva de TGA do PVC apresenta dois processos de perda de massa em função da temperatura, conforme a Figura

4. No primeiro patamar da curva, evidencia-se a degradação pela formação de HCl com formação de polienos. A velocidade de formação do HCl depende do grau de polimerização e da presença de aditivos (PAOLI e VELASQUEZ, 1989; PAOLI et al., 1990). Já no segundo patamar, a degradação das ligações C=C formadas acontece e, por depender de mais energia, ocorre em um nível de temperatura maior.

Figura 4. Curva de perda de massa em função da temperatura para uma amostra de PVC.



Fonte: Paoli (2008).

Silva e colaboradores (2013) avaliaram a estabilidade térmica do PVC e PVC-sais (mistura de CuCl_2 e KI) e foi observada melhora da estabilidade térmica do PVC com a adição da mistura de sais ao sistema. De acordo com os autores, a eficiência do CuCl_2/KI na estabilização térmica do PVC pode ser discutida com base na restrição da mobilidade da cadeia polimérica resultante do impedimento estérico devido a presença dos sais na molécula do PVC. Resultados similares foram encontrados por Freitas e colaboradores (2014) quando analisaram filmes de PVC com nanocargas de sulfeto de cobre (CuS).

2.4.1 Comportamento mecânico polimérico geral e do PVC

As características mecânicas dos polímeros podem ser analisadas por alguns parâmetros como, módulo de elasticidade (ou módulo de *Young*, que proporciona uma medida da rigidez de um material), limite de escoamento (que corresponde à tensão máxima suportada ainda no regime elástico de deformação) e limite de resistência à tração (ponto máximo de uma curva de tensão-deformação), os quais são possíveis obter por um simples ensaio tensão-deformação.

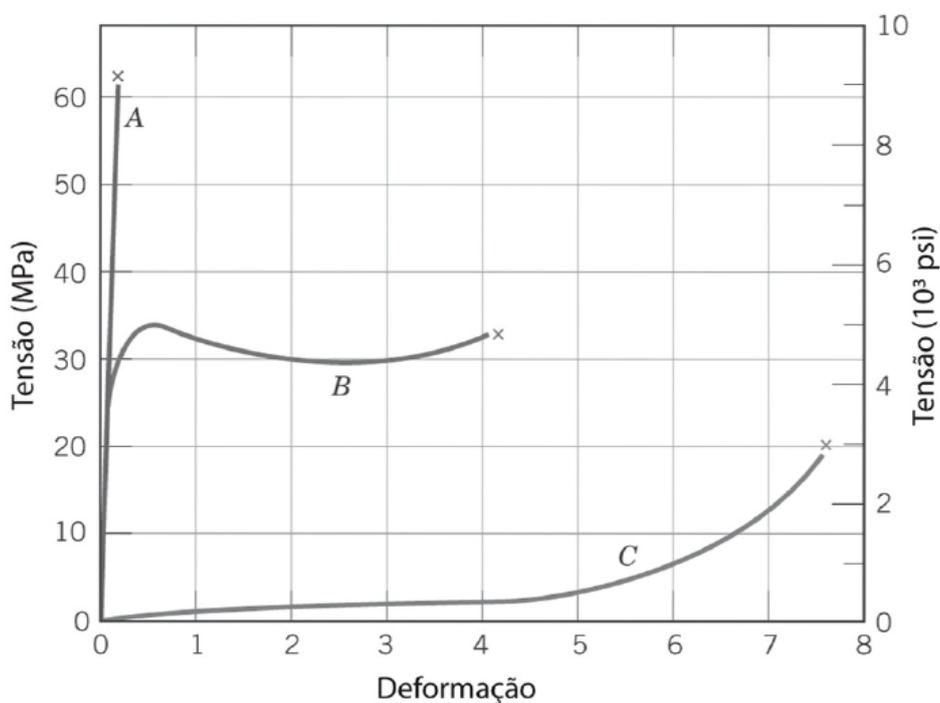
Geralmente, o comportamento mecânico de um polímero é muito sensível à taxa de deformação, à natureza química do ambiente e à temperatura (CALLISTER, 2002). Em baixas temperaturas, o polímero pode se comportar como um vidro, apresentando um módulo de elasticidade de 1-10 GPa. Já em mais elevadas temperaturas, o mesmo polímero pode se comportar como uma borracha, com um módulo de elasticidade de 1-10 MPa, sem apresentar deformação permanente. Em temperatura ainda maior, ocorrem deformações permanentes e o polímero se comporta como um líquido altamente viscoso. Por fim, em uma temperatura intermediária, o polímero se torna viscoelástico. A Figura 5 mostra os três diferentes tipos de comportamento tensão-deformação encontrados, no geral, para materiais poliméricos. A curva A ilustra o comportamento tensão-deformação para um polímero frágil, que fratura enquanto se deforma elasticamente (deformações recuperáveis). A curva B mostra o comportamento de um material plástico; ou seja, a deformação inicial é elástica, seguida por escoamento e por deformação plástica. Finalmente, a curva C é totalmente elástica, típica de elastômeros (Ward and Sweeney, 2012).

O PVC, conforme já mencionado anteriormente, pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível.

2.4.2 Efeitos da irradiação ionizantes nas propriedades mecânicas e físico-química de diferentes amostras poliméricas.

Goulas et al., (2004) estudaram os efeitos da radiação ionizante nas propriedades mecânicas e físico-químicas de seis amostras de diferentes polímeros utilizados em embalagens plásticas, entre elas uma blenda de PVC e polietileno de alta densidade (PVC/HDPE).

Figura 5. Comportamento tensão-deformação para polímeros: a) frágeis; b) plásticos e c) elastômeros.



Fonte: Ward, (2012)

Para todas as amostras, não houve mudanças significativas nas propriedades mecânicas nas doses de 5 a 10 kGy. Contudo, houve diminuição no alongamento na ruptura de 58% quando irradiado a 60kGy, sendo esta a propriedade mais afetada.

Silva e colaboradores observaram que a mistura de CuCl_2 e KI a 0,5% influenciou no comportamento mecânico do polímero. Foi verificado que o valor do módulo de Young de PVC com a mistura de sais não irradiados aumentou 23% quando comparado com o do PVC controle. Esta observação significa um aumento da rigidez do polímero. Por outro lado, os filmes irradiados a 25 kGy mostraram uma diminuição menor do módulo de Young nos filmes com sais.

O PVC também pode sofrer mudanças nas suas propriedades óticas quando exposto à radiação gama. A presença de grupos cromóforos, devido à irradiação do PVC, provoca alterações na coloração do material. Esta coloração pode variar de amarelo, em doses mais baixas, até marrom escuro em doses acima de 150 kGy; esse resultado é extremamente indesejável nos produtos médicos, por exemplo (PANZARINI, 1996).

2.5 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

Como já foi exposto, o PVC é um polímero que aceita uma gama de aditivos na sua matriz. Alguns trabalhos mostram que resultados satisfatórios de proteção radiolítica podem ser alcançados com a adição de nanopartículas de sulfetos na matriz polimérica. Freitas (2014), por exemplo, mostrou que a adição de 0,5% de nanopartículas de sulfeto de cobre ao PVC diminuiu a rigidez do material não irradiado e praticamente não alterou as propriedades do material irradiado na dose de 25 kGy.

Os métodos de síntese de materiais na escala nanométrica podem ser divididos nos métodos físicos (*top down*) que se baseiam na obtenção de nanoestruturas partindo-se do material em escala maior que é manipulado até que se atinja a escala de tamanho desejada e químicos (*botton up*) (RODUNER, 2006). No método *botton up*, materiais são crescidos átomo a átomo, molécula a molécula e a reação é interrompida quando se atinge o tamanho desejado (BRUST; KIELY, 2002).

Dentro do método *botton up* algumas reações têm sido propostas para a síntese de materiais inorgânicos nanoestruturados, tais como: hidrotérmico, eletrodeposição, fotocatalítico, sol-gel, hidrolítico, biológico, sonoquímico, etc. A Tabela 6 mostra alguns desses métodos com os compostos obtidos por eles.

O método sonoquímico para síntese de nanoestruturas tem sido considerado um método bastante versátil para a geração de uma variedade de materiais, tais como metais, óxidos, sulfetos e carbonetos (DENG et al., 2011). Tem a vantagem de formar um material com maior uniformização na distribuição de tamanho de partículas, alta área superficial e possibilidade de obtenção de diversas morfologias, como nanoesferas, nanobastões, nanodiscos, nanofios entre outras (SUSLICK, 1989; GEDANKEN, 2004; LORIMER, 1987).

O processo sonoquímico acontece em temperaturas muito altas em cerca de 5000–25000K que são obtidas após o colapso da bolha seguida de alta taxa de resfriamento. Essa alta taxa de resfriamento dificulta a organização dos produtos e quando os reagentes são voláteis, a reação ocorre na fase gasosa e nanopartículas amorfas são obtidas.

Por outro lado, se o reagente é um composto não volátil, a reação ocorre em um anel em torno da bolha de colapso, ou seja, na fase líquida. Dependendo da temperatura da região do anel pode até atingir 1900°C (SUSLICK, 1986), e como resultado formar produtos amorfos ou cristalinos.

Tabela 6. Alguns métodos de síntese de nanomateriais encontrados na literatura.

Método	Nanoestrutura	Referência
Síntese via rota Sonoquímica	Nanopartículas hexagonais de CuS	Freitas e colaboradores (2014)
Síntese controlada	Nanofolhas e Nanobastões de ZnS	Zhao et al., (2006)
Síntese biológica com uso de fungos <i>Fusarium oxysporum</i>	Nanopartículas esféricas de CuS	Hosseini et al., (2012)
Síntese por reação térmica	Nanocristais hexagonais de ZnS	Fang et al., (2011)
Síntese por reação líquido-sólido	Nanoestrutura cúbica de ZnS	Xu; Zhang (2008)

Fonte: Autora (2016) (Adaptado)

2.6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SULFETO DE ZINCO (ZnS)

O ZnS é uma das primeiras substâncias semicondutores descobertas e tem mostrado notáveis propriedades elétricas, ópticas tais semicondutividade e fotocondutividade respectivamente, apresentando ampla versatilidade, é uma excelente promessa para diversas aplicações inovadoras, incluindo diodos emissores de luz (LEDs), eletroluminescência, monitores de tela plana, sensores, lasers e biodispositivos, etc. (FANG, et al., 2011; BARBOSA, 2005). As propriedades do ZnS chamam atenção principalmente no campo da ótica, devido às suas características que permitem o seu uso em dispositivos fotoluminescentes (FERRER, 2012). A qualidade das amostras contendo o ZnS, a distribuição de tamanho, a aglomeração, a estabilidade, etc., dependem diretamente do método e dos parâmetros de síntese. (LIMAYE, et al., 2008).

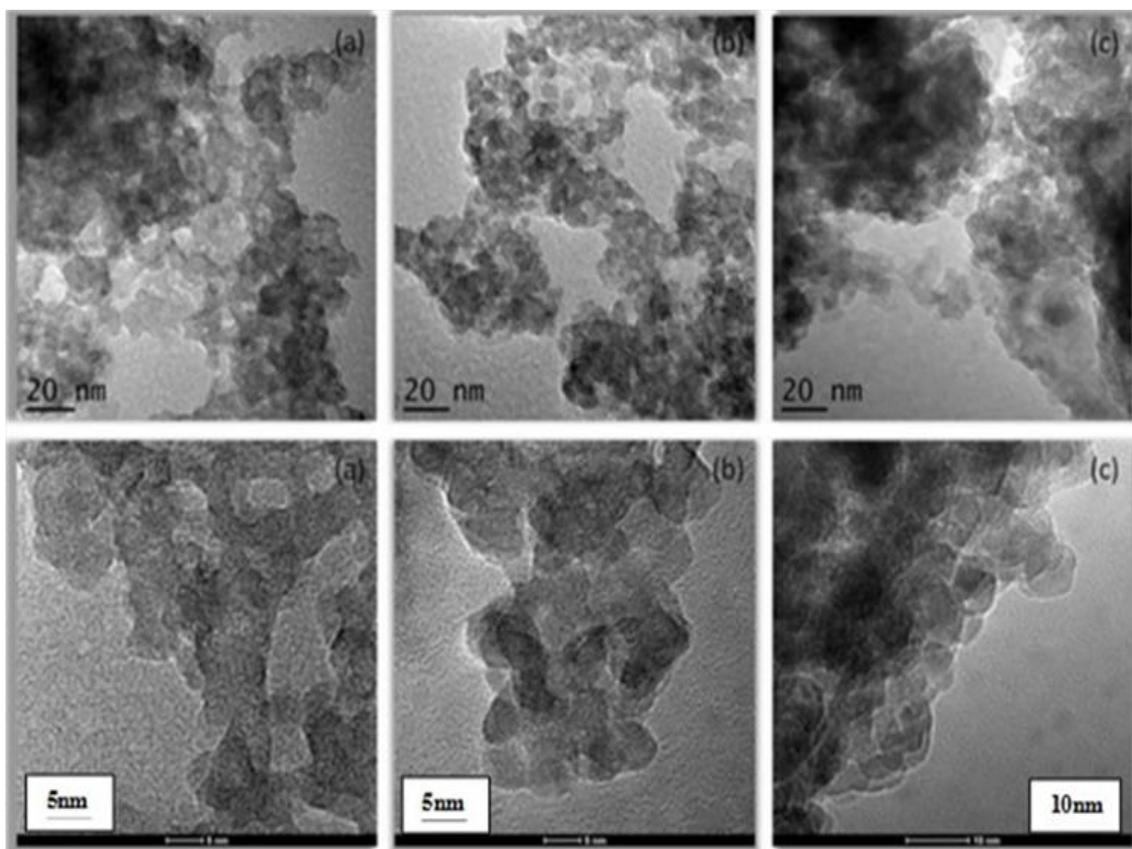
Existem algumas pesquisas voltadas para o estudo da síntese de nanoestruturas de ZnS, dentre as quais é importante destacar a síntese pelo método solvotérmico assistido

por micro-ondas por meio de diferentes precursores, diferentes tempos de síntese e diferentes temperaturas (LA PORTA, 2014; FERRER, 2012).

A Figura 6 mostra imagens obtidas através do MET do ZnS sintetizado pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas com diferentes precursores no tempo de 10min, em temperatura de 140°C.

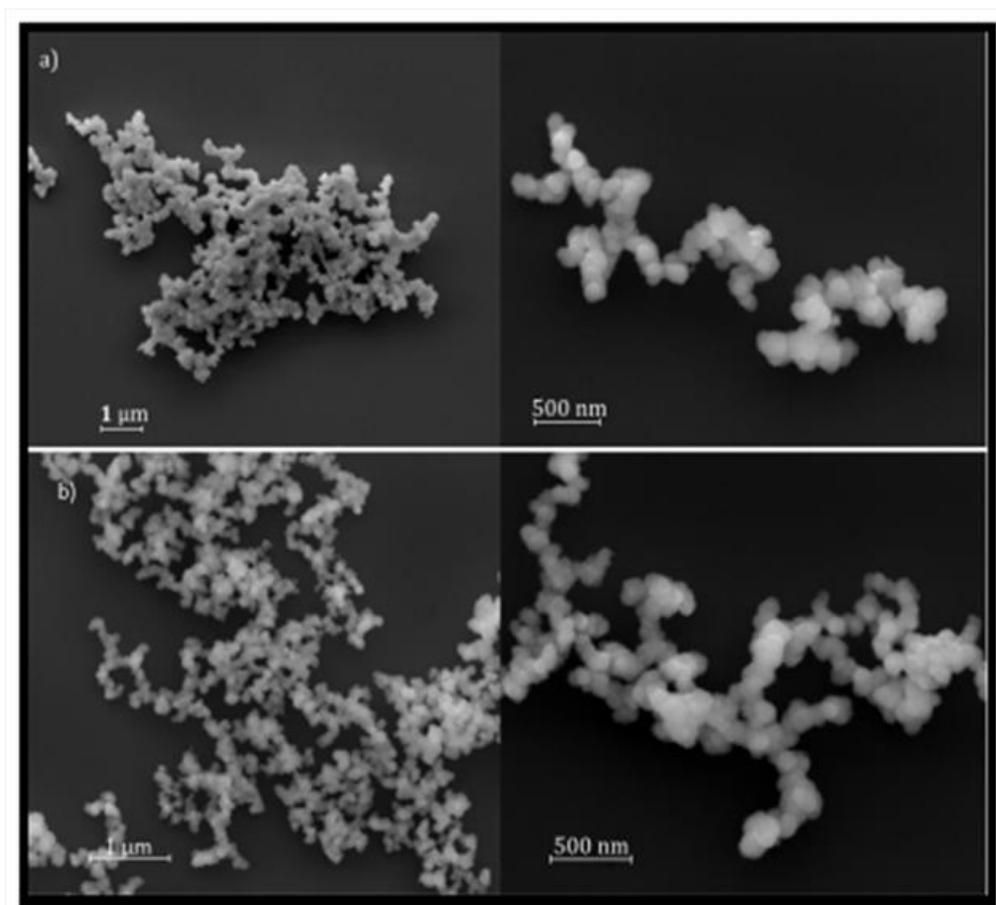
É possível observar que a rota escolhida formou aglomerados de partículas que aparentam possuir características esféricas e em escala nanométrica. Tais características podem ser associadas ao processamento que é baseado no mecanismo de nucleação-dissolução recristalização e é considerado um método altamente sensível às taxas relativas de dissolução de partículas sólido-amorfas e de nucleação da fase cristalina.

Figura 6. Imagens de MET para as amostras de ZnS preparadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas utilizando diferentes precursores: (a) nitrato de zinco, (b) cloreto de zinco e (c) acetato de zinco.



A Figura 6 mostra outra imagem de ZnS obtido pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. Ferrer (2012) enfatiza a importância desta forma de síntese como uma alternativa economicamente viável, com vastas aplicações. Neste sentido, esta é uma técnica que fornece uma reação em temperaturas mais baixas e redução do tempo de síntese, bem como o controle do processo global de tamanho de partícula. Assim, se tem melhor controle na agregação das partículas formadas, além de abrir novo caminho para o estudo da cinética estrutural e os diversos materiais funcionais da química dos nanocristais. Ferrer (2012) obteve então ZnS na temperatura de 413 K com o tempo de 1 min e as alterações na morfologia induzidas pela adição de diferentes concentrações de Eu^{3+} (1, 2 e 4%) foram investigadas a Figura 7 ilustra imagens da análise MEV do ZnS e ZnS dopado com Európio (ZnS: Eu 4%).

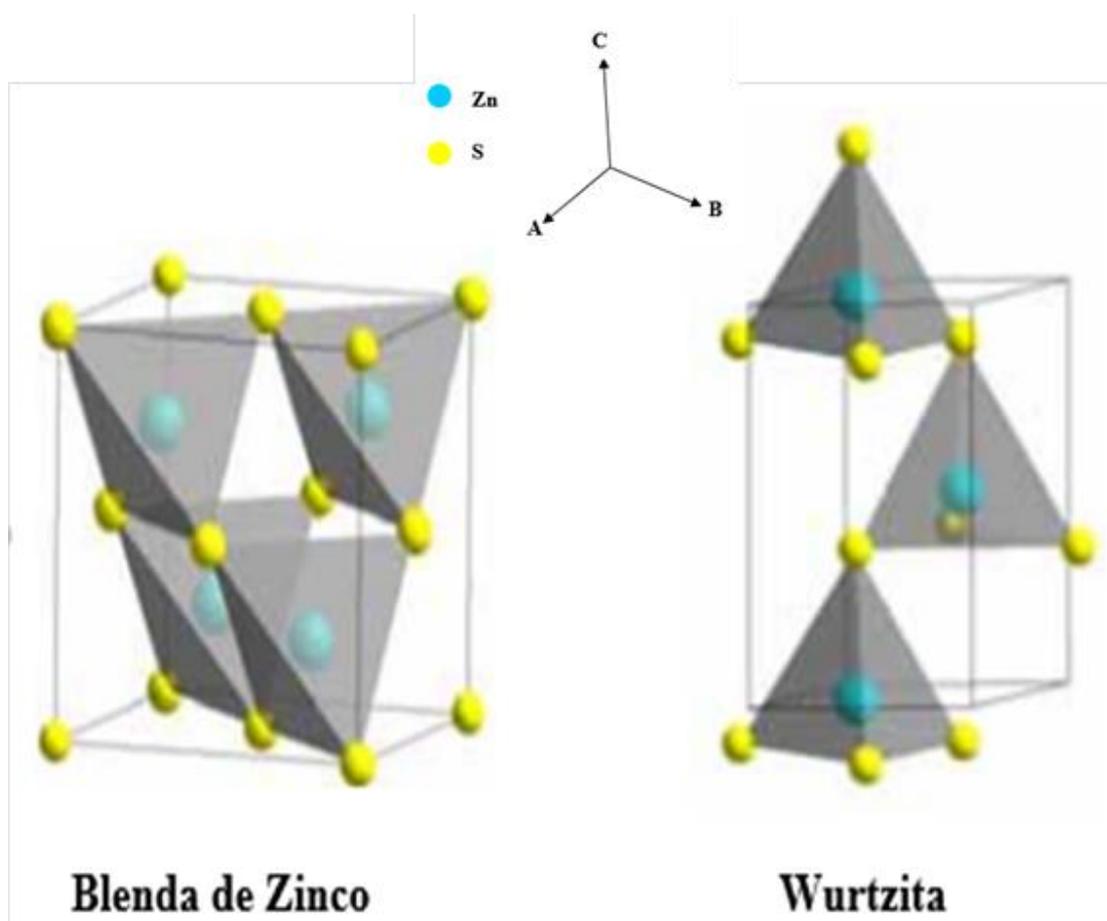
Figura 7. Imagens de MEV: a) ZnS puro e b) ZnS dopado com 4% de Európio



Fonte: Ferrer, (2012).

O ZnS pode se apresentar em duas formas polimórficas comumente disponíveis: estruturas tipo esfarelita ou blenda de zinco (ZB, do inglês *Zinc Blende*) e tipo *Wurtzita* (WZ), como pode ser visto na Figura 8. A esfarelita ou ZB é um polimorfo cúbico do ZnS, estável em baixa temperatura. Por outro lado, o ZnS do tipo WZ é o polimorfo hexagonal de alta temperatura, estável acima de 1020°C em pressão de 1 atm. (FANG et al., 2011; MANNA, 2003).

Figura 8. Esquema da representação das células unitárias para as estruturas polimórficas de Blenda de Zinco (ZB) e Wurtzita (WZ) de ZnS.

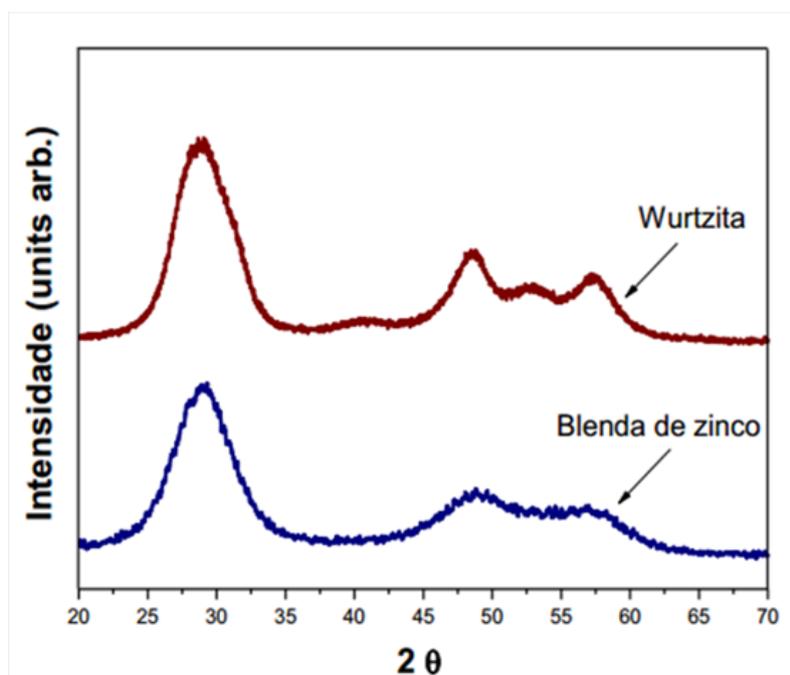


Fonte: La Porta, (2014) (Adaptado).

A Figura 9 mostra imagens de DRX obtidos para o ZnS preparado em baixas temperaturas, utilizando o método solvotérmico assistido por micro-ondas. Por esta figura

é possível observar as principais diferenças no difratograma do ZnS do tipo ZB e o ZnS do tipo WZ. O ZnS é um semiconductor versátil com um *gap* energia de 3,6 - 3,9 eV e mostra considerável estabilidade química contra a oxidação e hidrólise. Estas propriedades são mantidas quando o tamanho de partícula não ultrapassa de 10 nm. Portanto, nanopartículas de ZnS são interessantes para aplicações ópticas e catalíticas, podendo ser expostas a ambientes muito agressivos. Além disso, ZnS não é tóxico, assim, os materiais funcionais com base em ZnS são ideais para aplicações da "química verde". (LA PORTA, 2014).

Figura 9. DRX das nanoestruturas de ZnS nas fases (W) Wurtzita e (ZB) Blenda de Zinco sintetizados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.



Fonte: La Porta, (2014) (Adaptado).

Neste cenário é possível compreender a relevância que permeia a pesquisa sobre os materiais nanoestruturados, com destaque para o ZnS, que possibilite as mais distintas aplicações devido às suas características físicas gerando a expectativa de ser ainda um material viável para a utilização em matrizes poliméricas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

O PVC utilizado neste estudo, na forma de pó, foi fornecido pela BRASKEM/NORVIC® SP 1300HP. Segundo o fornecedor, esta grade não possui aditivos de processamento. Os demais reagentes utilizados neste estudo estão descritos na Tabela 7. Todos os reagentes e solventes utilizados nos experimentos informam possuir pureza analítica.

Tabela 7. Descrição dos reagentes químicos utilizados.

Material	Fabricante/Fornecedor	Características
Acetato de zinco	VETEC®	Pó branco
Tioacetamida	SIGMA-ALDRICH®	Pó branco
Metil Etil Cetona (MEK)	DINAMICA®	Líquido incolor e volátil
Tetrahidrofurano (THF)	VETEC®	Líquido incolor e volátil
Álcool etílico absoluto	FMAIA®	Líquido incolor e volátil

Fonte: Autora (2016).

3.2 MÉTODOS

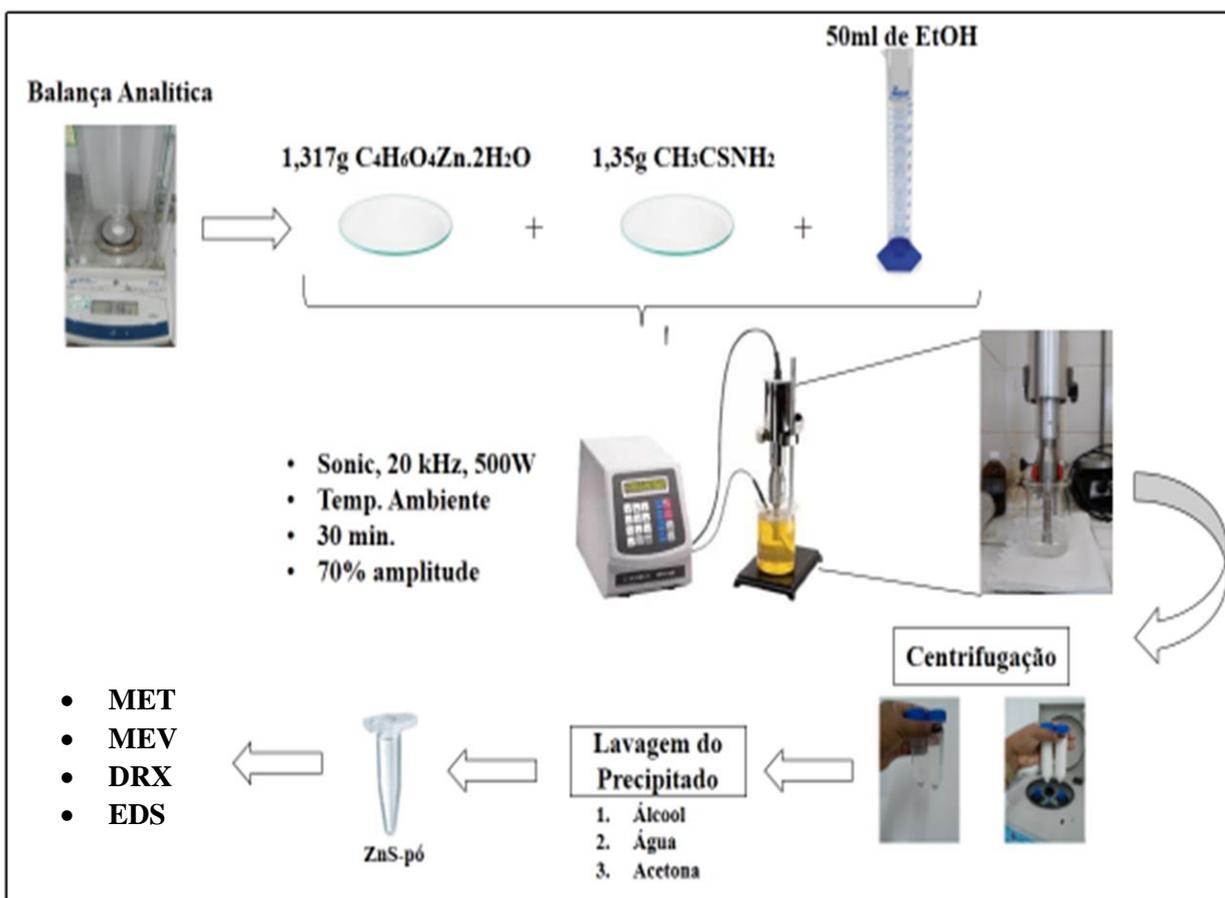
3.2.1 Preparação e caracterização das nanocargas de sulfeto de zinco (ZnS)

Inicialmente foram pesados e misturados em sequência 1,317g de acetato de zinco ($C_4H_6O_4Zn.H_2O$) com 1,35g de tioacetamida (CH_3CSNH_2) em 100 mL de álcool etílico

absoluto em um béquer de 250mL. A mistura em solução foi exposta a uma sonda de ultrassom de alta intensidade com as seguintes especificações (Sonic, 20 kHz, 500tW), imersa diretamente na solução; em amplitude de 70% na temperatura ambiente e por tempo pré-determinado de 30 minutos.

Ao fim do processo da reação, o precipitado obtido foi separado pelo processo de centrifugação (3 minutos a 3900 rpm) em centrífuga da marca Quimis®-Centrifuga Microprocessada, lavando-se o precipitado com álcool etílico, água destilada e acetona nesta ordem. O precipitado foi colocado para secar em temperatura ambiente, para total evaporação dos solventes envolvidos, para em seguida ser caracterizado como mostra a Figura 10.

Figura 10. Representação esquemática da preparação das nanocargas de sulfeto de zinco (ZnS).



3.2.2 Caracterização do Pó de Sulfeto de Zinco (ZnS)

3.2.2.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada utilizando o equipamento JEOL JSM- 5900. Neste ensaio as amostras foram metalizadas com ouro em um equipamento de Íon Sputer, modelo JFC 1100. A mesma técnica foi utilizada para análise dos filmes produzidos com PVC-controle e PVC/ZnS.

3.2.2.2 Caracterização por Difratoograma de Raio-X (DRX)

A Difração de Raios-X (DRX) foi realizada com o equipamento Siemens D5000 equipado com fonte Cu ($K\alpha$) radiação de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, voltagem: 40 kV, corrente: 30 kV. A curva de DRX foi obtida no ângulo 2θ com intervalo de 20° a 70° , taxa de varredura: $0,02^\circ/\text{s}$. O difratograma obtido foi utilizado para obter o tamanho da partícula através do uso da fórmula Debye–Scherrer (Equação 1) (Nanda et al., 2000):

$$L = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

Onde L é o tamanho da partícula, B é a largura do maior pico na metade do mesmo em radianos, λ é o comprimento de onda radiação em nm (0,15406 nm) e θ é o ângulo de Bragg no pico analisado.

3.2.2.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada no Microscópio eletrônico de transmissão FEI de 200kV, modelo Tecnai20, emissor LAB6 ou W, módulo EDAX, tomografia Xplore3D, suporte de aquecimento controlado.

3.2.2.4 Caracterização por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia por Energia Dispersa (EDS) foi realizada por espectrômetro de dispersão de energia (EDS); A diluição em contração de 1:1.000 com controle de aquecimento da amostra até $1500 \text{ }^\circ\text{C}$; modo STEM.

3.2.3 Preparação dos filmes de PVC/ZnS

Inicialmente foram preparadas soluções de PVC sem as nanocargas do ZnS, (PVC controle) em seguida, PVC com as nanocargas do ZnS (PVC/ZnS).

As concentrações das nanocargas utilizadas para preparação dos filmes foram: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 1, % em massa de nanocargas. A massa de PVC utilizada para a preparação do filme foi de 1,8g adicionado lentamente em 40 mL de MEK sob agitação magnética por 25 minutos para completa dissolução do PVC, em seguida adicionada a carga de ZnS lentamente sob agitação magnética de mais 25 minutos. Os filmes foram produzidos pela técnica de derrame em placa de Petri (*casting*) em seguida foram colocados em uma estufa com circulação e renovação de ar com especificação TE-394/3 da TECNAL[®] sob temperatura controlada em 40°C para secar pela técnica de evaporação total do solvente no período aproximado de 60 horas. A preparação dos filmes seguiu o planejamento mostrado no Apêndice A.

3.2.4 Caracterização dos filmes de PVC/ZnS

3.2.4.1 Irradiação dos filmes de PVC/ZnS

Para a irradiação dos filmes de PVC controle e PVC/ZnS foram utilizados raios gama ($E_\gamma \sim 1,25$ MeV) provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co, Gammacell, na dose de 25 kGy (dose de esterilização de materiais poliméricos) com taxa de 2,657 kGy/h no período de junho de 2015. As irradiações das amostras foram realizadas no ar e temperatura ambiente (~25C).

3.2.4.2 Análises viscosimétricas e índice de degradação molecular

Foram preparadas soluções de concentração de 0,6g/dL utilizando o tetraidrofurano (THF) como solvente e em triplicata. As soluções ficaram sob agitação magnética por aproximadamente 48 horas.

Para a determinação da massa molar viscosimétrica média (M_v) do PVC controle e PVC/ZnS irradiados e não irradiados foi utilizada a técnica de viscosimetria. Nesta técnica, é possível determinar a massa molar viscosimétrica média, M_v , do polímero

matriz por meio da determinação da viscosidade intrínseca, $[\eta]$ de uma solução polimérica.

As análises foram realizadas no viscosímetro Anton Paar SVM 3000 *Stabinger Viscometer*. Para a obtenção da viscosidade cinemática que foi utilizada para determinar a viscosidade relativa (η_r), utilizando a Equação 2.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2)$$

Onde η e η_0 equivalem à viscosidade cinemática da solução polimérica e do solvente, respectivamente (GUILLET, 1987).

Em seguida, as viscosidades específicas (η_{esp}) e reduzida (η_{red}) foram obtidas pelas Equações 3 e 4 (GUILLET, 1987).

$$\eta_{\text{esp}} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \quad (4)$$

C é a concentração (0,6 g/dL) da solução polimérica. Com os valores das viscosidades relativa, específica e reduzida foi calculada a viscosidade intrínseca, que está relacionada com a massa molar do polímero.

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) da solução polimérica foi então determinada pela equação de Solomon-Ciuta (Equação 5) que é aplicável a soluções diluídas (viscosidade relativa na faixa de 1,1 a 1,9) (CRAGG; BIGELOW, 1955). Além disso, a constante de Huggins obtida para o PVC em estudo foi calculada por Freitas (2014) e o valor de 0,36 foi encontrado (valor menor que 0,5 e que permite ao uso da equação).

$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{\text{esp}} - \ln \eta_{\text{rel}})} \quad (5)$$

Por fim, com a viscosidade intrínseca e utilizando a equação de Mark-Houwink (Equação 6) foi possível obter a massa molar viscosimétrica (M_v) do PVC.

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad (6)$$

Os valores de K e a são tabelados e variam conforme a temperatura e o solvente utilizados na análise viscosimétrica. Para o tetrahidrofurano (THF), 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 E IMMERGUT, 1989).

O valor do índice de degradação (ID), que corresponde ao número de eventos (cisões ou reticulações, por exemplo) por moléculas iniciais está relacionado com M_v pela Equação 7 (GUILLET, 1987):

$$ID = (M_{v_0}/M_v) - 1 \quad (7)$$

M_{v_0} e M_v são respectivamente as massas molares viscosimétricas médias do polímero antes e depois da irradiação.

3.2.4.3 Ensaios Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) foi utilizada a técnica de reflectância total atenuada (ATR, do *inglês Attenuated total reflection*) por meio de um equipamento Jasco FT/IR – 4600 *Fourier Transform Infrared Spectrometer*. Foi utilizado o modo transmitância, resolução 4 cm^{-1} e 32 *Scans*. Com os picos dos espectros foram realizadas análises com 05 (cinco) repetições de quimiometria através da Análise de Componente Principal, PCA (*Principal Component Analysis*)

3.2.4.4 Ensaios de Tração

Os valores relacionados com as propriedades de alongamento na ruptura e módulo de elasticidade foram obtidos de acordo com a norma ASTM D-882 em uma máquina de modelo DL-2000, fabricante EMIC, com célula de carga de 500 N, velocidade de tração de 2 mm/min, com distância entre as garras de 20 mm e os corpos de prova em cortes de filmes de PVC e PVC/ZnS no formato retangular e com dimensões da amostra 2,5 x 7,5 cm.

3.2.4.5 Ensaios térmicos

Análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando o equipamento METTLER TOLEDO, Star® System, na atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 100mL/min, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa de temperatura de 25-700°C,

3.2.4.6 Análise do ZnS como capturador de radicais livres

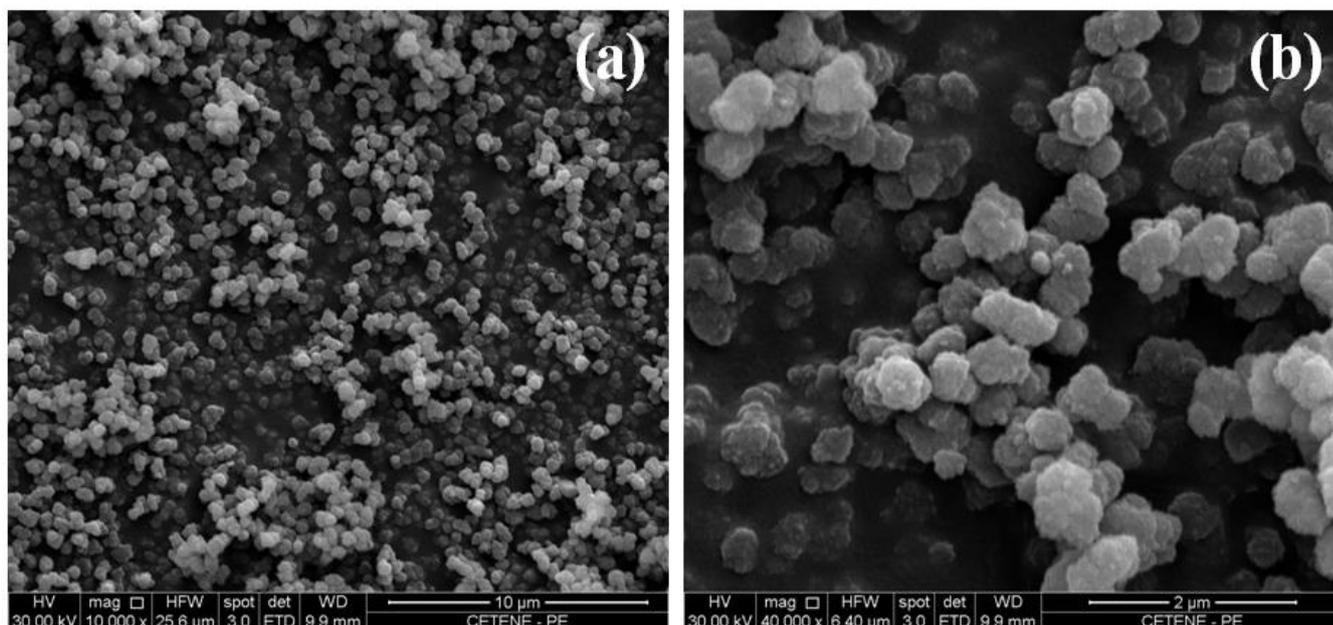
Para a análise do ZnS como um possível agente capturador de radicais livres foi preparada uma solução do radical 2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil)-hidrazil (DPPH) na concentração de 240mg/L em etanol com adição de 0,0090g do ZnS, essa quantidade representa a concentração de 0,7% de ZnS em massa na matriz do PVC analisado. A mistura foi agitada e após 40 minutos de reação, foi realizada a medida de absorvância no comprimento de onda 515nm no espectrofotômetro UV-Vis Spectro 22. O etanol puro foi usado como branco. Foi preparada também uma solução etanólica do radical DPPH sem a adição do ZnS e outra com o radical di-terc-butil metil fenol (BHT), um conhecido capturador de radicais. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE ZnS

O ZnS nanoestruturado foi sintetizado pelo método sonoquímico, método escolhido pela vantagem da alta probabilidade de sintetizar estruturas em escala nanométrica sendo que em baixíssimo custo e com boa homogeneidade de dimensões. A Figura 11, mostra micrografias de ZnS obtidas através da MEV com aumento de 10.000x (a) e 40.000x (b). As imagens da Figura 11 indicaram que o ZnS preparado pelo método sonoquímico apresentou aglomerações de partículas.

Figura 11. Imagens de MEV de aglomerados de ZnS aumentado em (a) 10.000x (b) 40.000x.

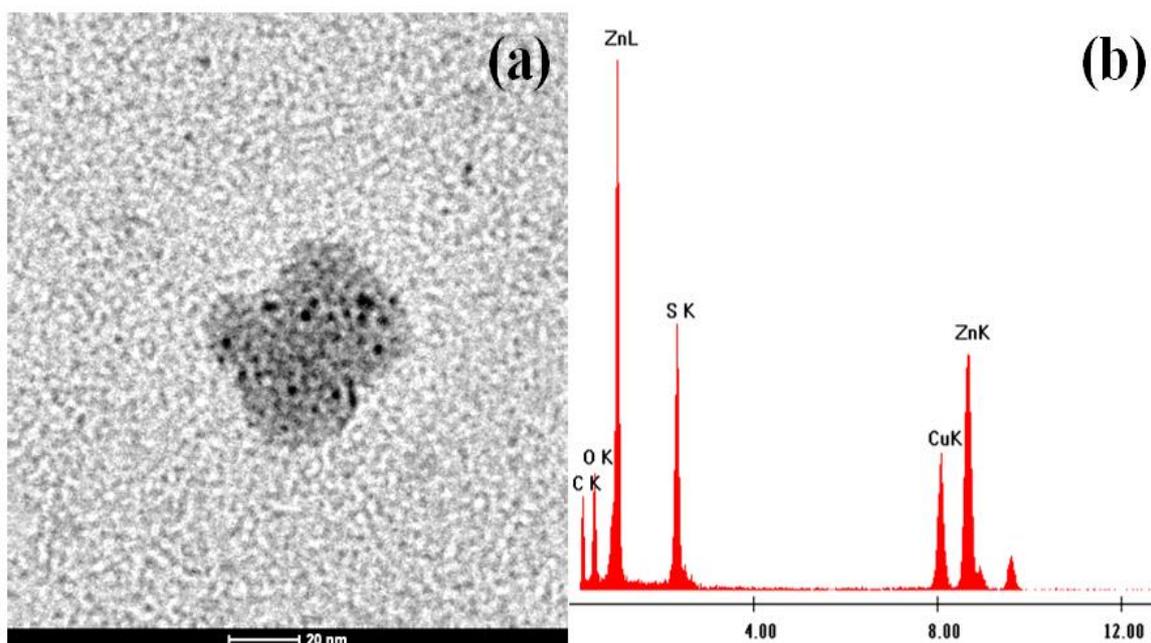


Fonte: Autora (2016).

Por outro lado, a Figura 12 mostra os resultados obtidos por MET (Figura 12a) e EDS (Figura 12b). É possível visualizar pequenos aglomerados de nanopartículas a partir da micrografia obtida em campo claro Figura 12a.

Estes resultados comprovam a existência do nanocristais de ZnS com tamanhos que variam de 2 nm a 3 nm dispersas na matriz de PVC. A confirmação da síntese de ZnS pode ser obtida através do espectro de EDS onde foi encontrada a presença do zinco (Zn) em dois diferentes picos e do enxofre (S) constatando assim a presença das nanopartículas de ZnS.

Figura 12. Imagem de MET: (a) e espectro de EDS (b) das nanopartículas de ZnS.

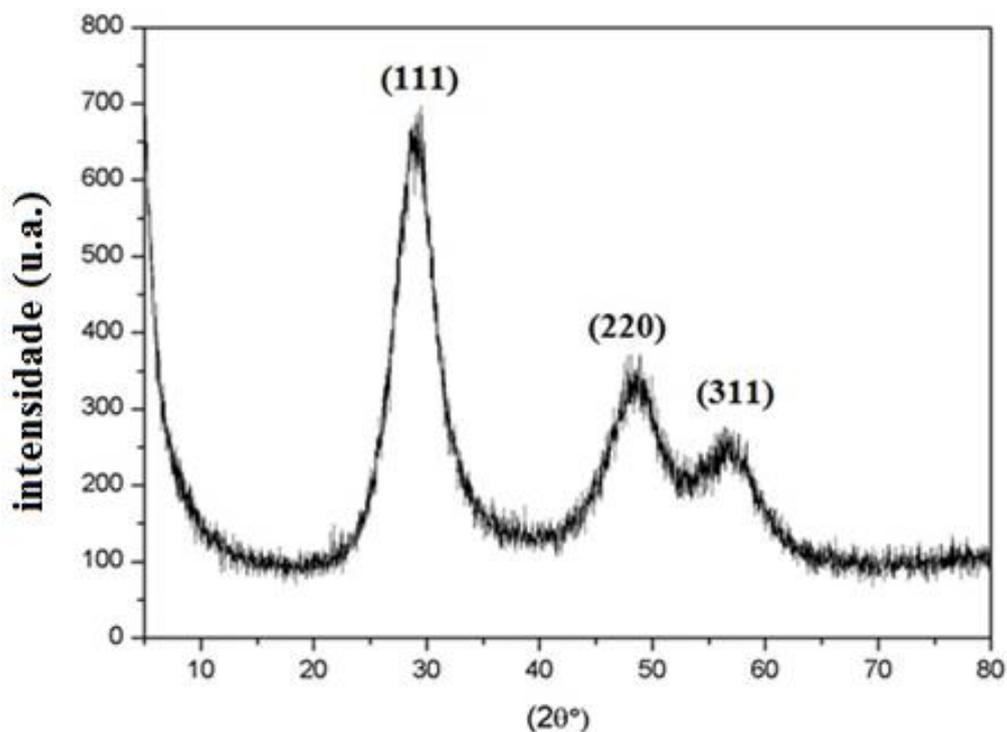


Fonte: Autora (2016).

De acordo com os padrões de DRX obtidos para as amostras de ZnS sintetizadas pelo método sonoquímico (Figura 13), pode-se observar três picos de difração em $29,44^{\circ}$; $48,46^{\circ}$ e $56,69^{\circ}$ que correspondem aos planos (111), (220) e (311) do ZnS com a estrutura blenda de zinco. Também é possível observar que os picos são bem largos, o que indica que os cristalitos possuem tamanhos pequenos. De acordo com os cálculos usando a

equação Debye–Scherrer (Equação 1), o tamanho médio dos cristalitos é de 2 nm corroborando com os resultados de MET.

Figura 13. Análise DR-X de nanopartículas de ZnS.



Fonte: Autora (2016).

4.2 AÇÃO RADIOESTABILIZANTE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnS NA MATRIZ DO PVC

4.2.1 Análises viscosimétricas

A Tabela 8 mostra os resultados das massas molares viscosimétricas (M_v), bem como os valores dos índices de degradação (ID) calculados para os sistemas irradiados e não irradiados, com diferentes concentrações de ZnS. É possível observar que com o aumento da concentração das nanopartículas de ZnS (até 0,7%) na matriz de PVC, também cresce a ação de estabilização de nanopartículas sobre os sistemas.

Contudo o valor de ID para o sistema PVC/ZnS é menor na concentração de 0,7% (m/m) do aditivo. Essa variação representa uma diminuição de aproximadamente 74% no número de cisões por moléculas iniciais de PVC resultando em uma ótima estabilização radiolítica de ZnS na matriz polimérica.

Tabela 8. Resultados da ação protetora do ZnS na matriz do PVC e PVC/ZnS nas concentrações estudadas e na dose de 25 kGy.

Amostra	Concentração ZnS (% m/m)	Mv (g/mol) 0 kGy	Mv (g/mol) 25 kGy	ID	Proteção Radiolítica (%)
PVC	0	108464±1036	99147±1447	0,0939	-----
PVC/ZnS	0,1	112324±1417	102989±3046	0,0906	3,52
PVC/ZnS	0,3	111240±1159	102450±861	0,0857	8,69
PVC/ZnS	0,5	110982±810	103420±370	0,0731	22,16
PVC/ZnS	0,7	104427±127	101989±2110	0,0239	74,56
PVC/ZnS	1,0	120797±1815	105169±893	0,1021	0,0

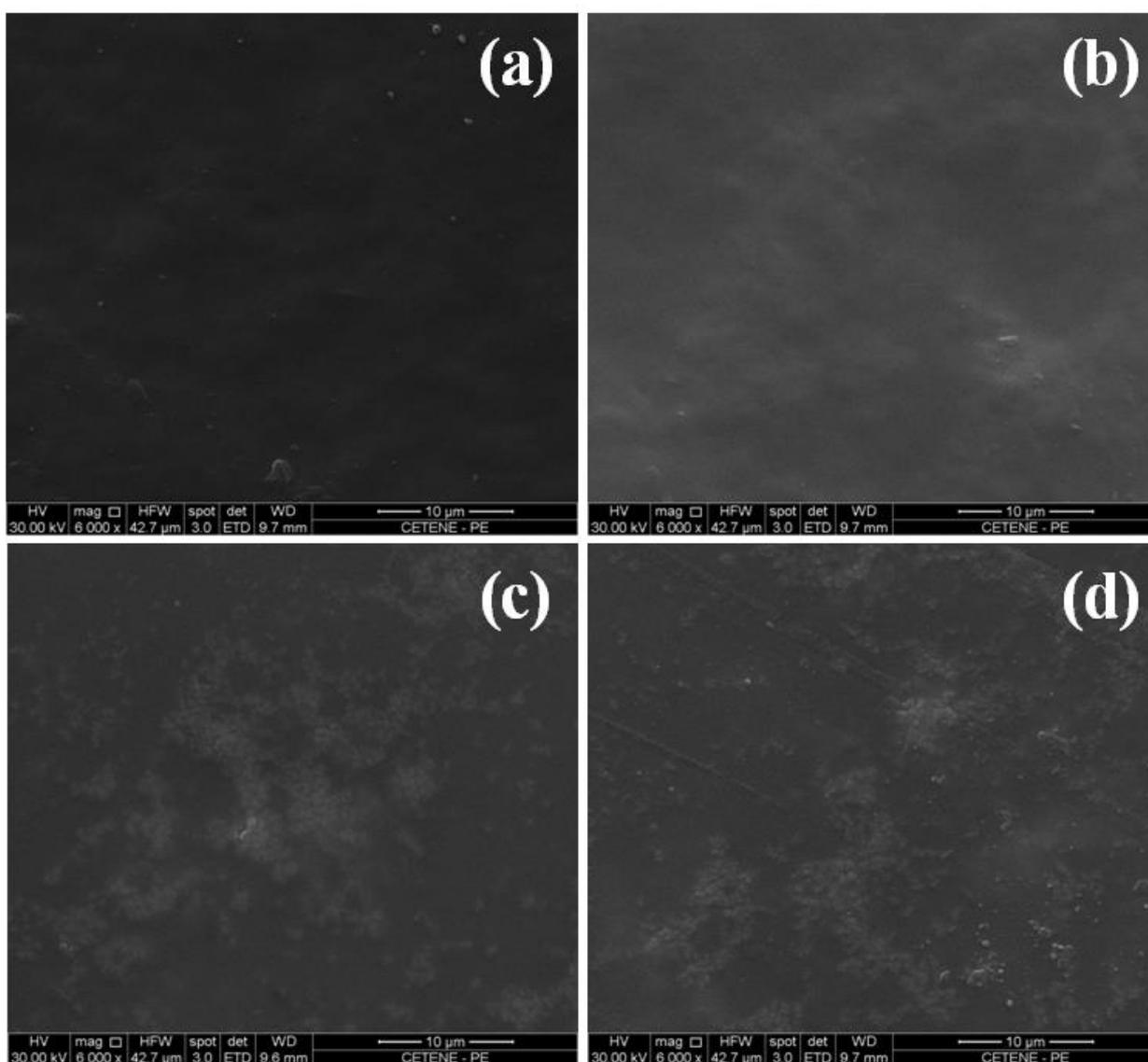
Fonte: Autora (2016).

Cabe salientar que, na concentração de 1,0 % do ZnS não foi verificada ação protetora da nanopartícula e, neste caso, o ZnS atua como impureza aumentando a degradação do polímero.

Embora não haja na literatura estudos sobre proteção radiolítica do ZnS em matrizes de PVC, estudos como o de Silva e colaboradores (2009), indicam que sais podem promover ação como protetores radiolíticos em matrizes poliméricas. Em seus estudos constataram que a ação radiolítica de uma mistura de sais de CuCl₂/KI numa matriz de PVC e não encontraram mudança significativa no valor de Mv quando incorporado 0,5% dessa mistura de sais ao PVC. Além disso, foi encontrado um percentual de proteção radiolítica de 91%.

A dispersão das nanopartículas de ZnS na matriz do PVC é apresentada conforme mostra a Figura 14 no qual é possível observar que as nanocargas se espalham de forma relativamente homogênea no PVC, com certas áreas de agregação nas concentrações maiores (0,5 e 0,7%). Não foram analisados os filmes com a concentração de 1% de ZnS, pois esta concentração foi descartada pela falta de atuação radioprotetora.

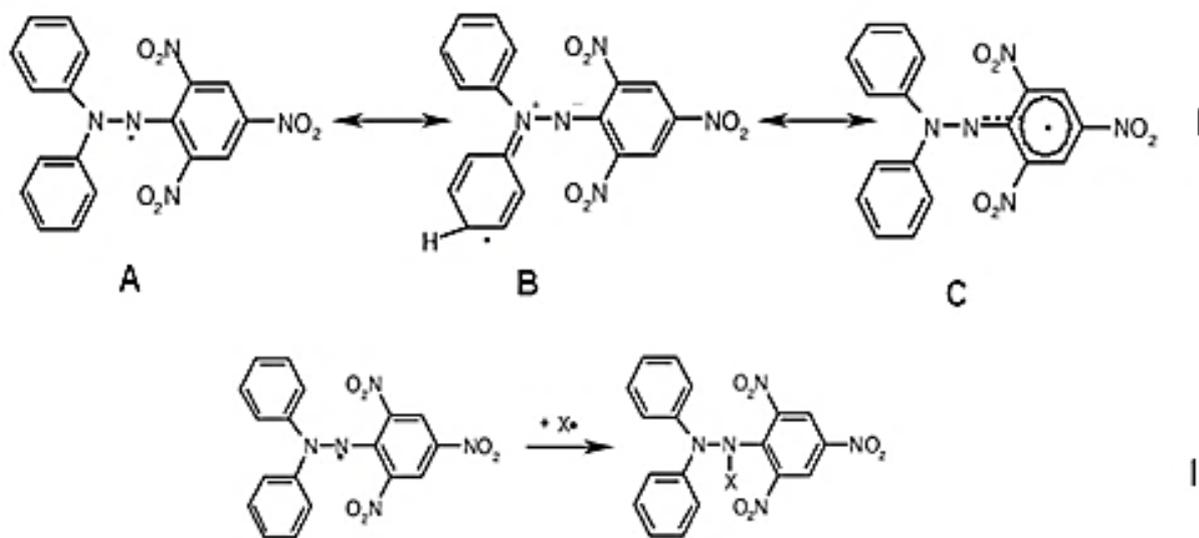
Figura 14. Imagens de MEV dos filmes de PVC com nanopartículas de ZnS em diferentes concentrações (m/m): (a) 0,1%; (b) 0,3%; (c) 0,5% e (d) 0,7%.



4.3 MECANISMO DE PROTEÇÃO DO ZnS

Até o presente momento não foi encontrado na literatura nenhuma informação sobre o uso de ZnS na estabilização radiolítica de matrizes poliméricas, em decorrência, o mecanismo de efeito de estabilização radiolítica dessas nanopartículas ainda não está muito claro. A irradiação por raios gama podem quebrar as ligações covalentes na molécula de PVC para produzir diretamente os radicais livres. Estados excitados na matriz polimérica podem ser produzidos por essa irradiação, conseqüentemente a matriz polimérica sofre reações posteriores para produzir o radical livre, indiretamente. A eficácia de certos compostos na estabilização de moléculas de polímero contra a radiação pode ser avaliada medindo o efeito destes compostos sobre a população de radicais livres após a irradiação, bem como sobre a sua taxa de decomposição. Neste sentido, nanopartículas de ZnS foram incorporadas a uma solução de DPPH (que é um radical livre estável) com o objetivo de verificar a sua capacidade de captura de radicais, uma vez que, a radiólise do PVC é baseada na ruptura de ligações e produção de radicais de cloro (CHAPIRO, 1960). Tais radicais são responsáveis pela sequência de reações que são provados na matriz do PVC. Foram realizados também ensaios com um conhecido capturador de radicais, o di-terc-butil metil fenol (BHT) que é nosso controle positivo. Segundo Mathiesen et al., (1997), o DPPH é um radical, não natural e estável, cujas propriedades são distintas dos radicais oxigenados altamente reativos, a exemplo da hidroxila, alcoxila e superóxido. Analisando a Figura 15, passo I, é de esperar que o DPPH possa reagir com outro radical de algumas maneiras diferentes: a) por acoplamento ao radical nitrogênio (estrutura A); b) por acoplamento na posição para do anel fenilo (estrutura B) e c) acoplamento na porção do radical picrilo (estrutura C). Assim, o DPPH é utilizado em um teste de previsão da atividade potencial antioxidante. O ensaio é fundamentado na propriedade do DPPH em apresentar uma forte absorção no espectro visível em comprimento de onda de 515 nm, sua característica principal é a intensa coloração violeta, devido à presença de elétrons livres. No instante em que o DPPH entra em contato com substâncias capazes de capturar os radicais livres, a absorção é inibida, o que leva a uma descoloração estequiométrica em relação ao número de moléculas reduzidas de DPPH. O grau de descoloração está diretamente relacionado com a atividade anti-oxidante da substância avaliada (MATHIESEN et al., 1997).

Figura 15. Mecanismo de captura do radical livre DPPH.



Fonte: Mathiesen et al., (1997).

A Tabela 9 apresenta os resultados relativos à incorporação do ZnS e do BHT à solução de DPPH, o tempo de reação e quantidade de amostras analisadas, mostrando que não houve mudanças significativas na coloração dos sistemas de DPPH com ZnS.

Este resultado significa que o ZnS não atua na matriz do PVC como um capturador de radicais. Um possível caminho de ação seria então a desativação de estados excitados (*Quencher*). Contudo outros mecanismos devem ser estudados para o entendimento da ação de proteção radiolítica do ZnS.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PVC/ZnS NA CONCENTRAÇÃO DE 0,7% (M/M)

Pelo fato do ZnS ter conferido uma ótima proteção radiolítica ao PVC na concentração de 0,7% (m/m), como já mostrado na Tabela 8, foi realizada a caracterização deste sistema PVC/ZnS nesta concentração. Na Figura 16 são mostrados os espectros de FT-IR do PVC com e sem a adição do ZnS para os sistemas irradiados e não irradiados.

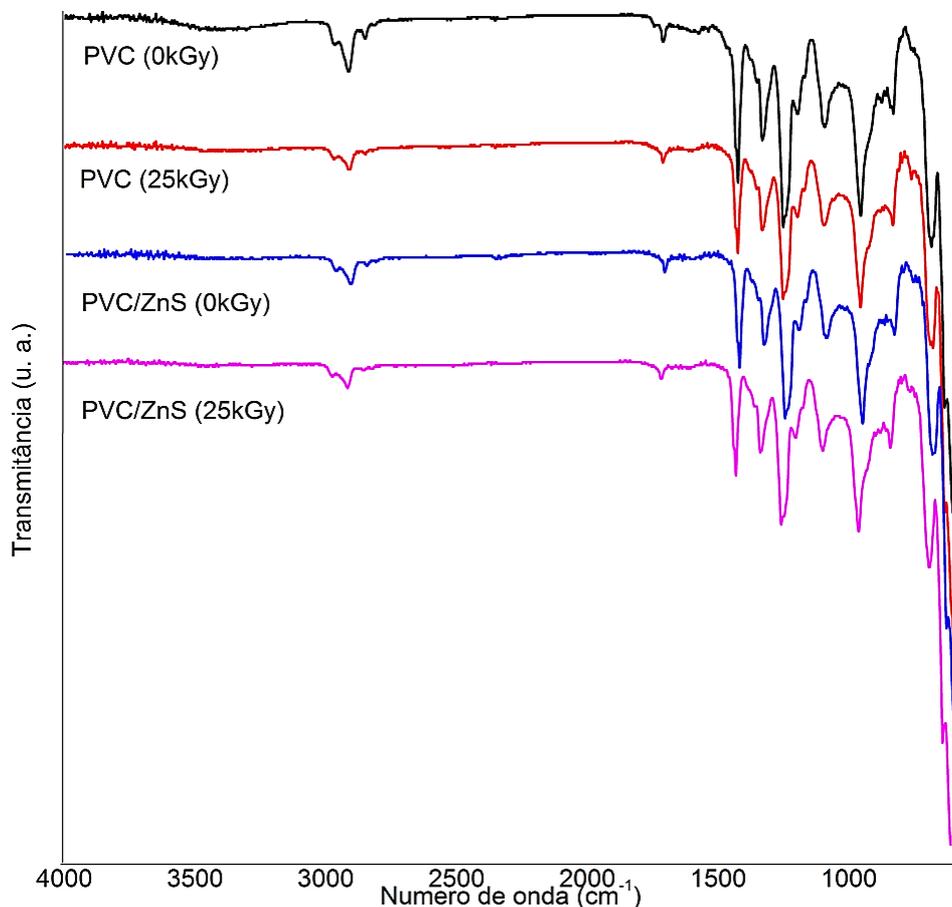
Tabela 9. Resultados analíticos de DPPH pelo ensaio de captura de radical livre

Sistema	Característica	Aspecto visual
Solução de DPPH	Coloração violeta intensa bastante estável	
Solução de DPPH com a presença das nanopartículas de ZnS	Coloração violeta intensa bastante estável	
Solução de DPPH com o capturador de radical BHT (controle positivo)	Coloração amarelada estável (descoloração)	

Fonte: Autora (2016).

Na Tabela 10 são encontradas as atribuições de cada pico. As amostras deste estudo possuem estruturas semelhantes e muitas vezes grupos funcionais iguais. Esta semelhança estrutural faz com que o espectro FT-IR de PVC e PVC/ZnS sejam muito semelhantes.

Figura 16. Espectros de FT-IR para o PVC e PVC/ZnS (0,7%) na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} para amostras irradiadas e não irradiadas.



Fonte: Autora (2016).

Estas características impossibilitam a diferenciação das amostras apenas pela análise visual dos espectros. Assim, os resultados obtidos pela Figura 16 evidenciam a necessidade de uma ferramenta que possibilite analisar qualitativamente os dois sistemas.

Analisando a Tabela 10 é possível observar deslocamento, mesmo que discreto, para as vibrações da ligação C-Cl. A Análise por Componentes Principais (PCA) foi a ferramenta analítica empregada com o intuito de diferenciar as amostras com e sem ZnS de acordo com a sua composição, ou seja, certificar e caracterizar a presença de interações específicas entre as moléculas de PVC e ZnS.

Tabela 10. Atribuições das bandas do espectro de FT-IR para amostras de PVC, PVC/ZnS, irradiadas e não irradiadas.

PVC 0 kGy (cm⁻¹)	PVC 25 kGy (cm⁻¹)	PVC/ZnS 0 kGy (cm⁻¹)	PVC/ZnS 25 kGy (cm⁻¹)	Atribuições
2967, 2909	2971, 2909	2969, 2904	2969, 2904	Vibrações de deformação axial da ligação C-H
1713	1709	1713	Muito discreto	Deformação axial do grupo carbonila (C=O)
1428, 1354, 1333	1427, 1354, 1332	1426, 1352, 1331	1424, 1352, 1331	Vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupos CH ₂ e CH ₃
1252, 1198, 1096, 957	1252, 1198, 1094, 957	1252, 1198, 1094, 956	1250, 1194, 1092, 955	Deformação axial assimétrica das ligações C-H e CH-Cl
832	832	832	832	Vibração de deformação axial no grupo C-C
692, 636, 612	688, 634, 612	681, 634, 603	682, 633, 603	Estiramento das ligações C-Cl

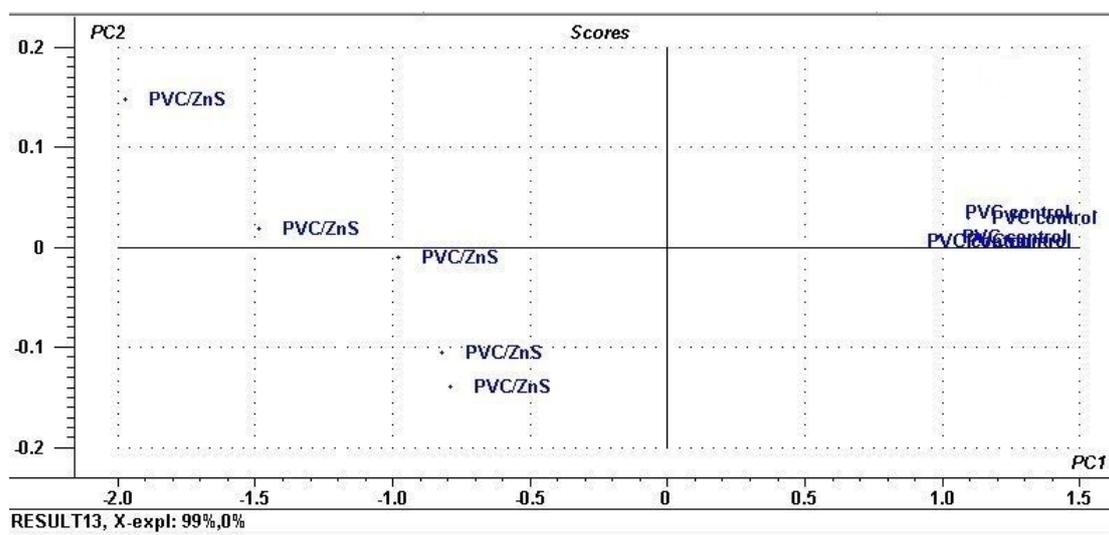
Fonte: Silverstein et al., (1994).

Esta análise foi realizada pelo processamento dos dados da transmitância de toda faixa espectral do infravermelho (4000 a 500 cm⁻¹) que foram mostrados na Figura 16.

Com o gráfico de *score* apresentado na Figura 17 é possível se observar que existem dois grupos distintos no caso das amostras de PVC e PVC/ZnS não irradiadas (na vertical). Esta diferenciação pode ser explicada pelas diferenças em bandas distintas que estas amostras possuem em seus respectivos espectros de FT-IR, embora tais diferenças não sejam visíveis nos espectros iniciais. É importante destacar que as componentes

principais (PC1 e PC2) não têm um significado físico (ou químico) por si mesmas, pois foram construídas por critérios puramente matemáticos. Contudo é possível interpretar o seu significado, em cada caso. Vale ressaltar que, o fato das amostras de PVC/ZnS não estarem concentrados em um único quadrante, no gráfico de *score*, sugere maior dispersão das amostras. Tais resultados podem ser comparados com os resultados obtidos pela análise de MEV dos filmes PVC/ZnS, que mostram a não homogeneidade na dispersão das nanopartículas de ZnS, em maiores concentrações, na matriz de PVC (Figura 14) e possivelmente reflete na dispersão encontrada na Figura 17 para as amostras de PVC/ZnS.

Figura 17. Gráfico de *score* obtido para as amostras de PVC e PVC/ZnS não irradiadas.



Fonte: Autora (2016).

No presente caso, o resultado pode sugerir que interações intermoleculares entre as amostras de PVC e PVC/ZnS podem estar ocorrendo. Tal conclusão se pauta na falta de aparecimento de novas bandas que poderiam nos levar a acreditar em mudanças estruturais. Contudo mudanças na intensidade, deslocamentos e desdobramentos de picos no espectro de FT-IR, também podem indicar mudanças nas vibrações das ligações como por exemplo os dados gerados no *loading* do espectro que mostraram relevantes mudanças para os picos referentes as vibrações em 692 cm^{-1} e 603 cm^{-1} .

Tais picos são atribuído à vibração da ligação C-Cl do PVC o que pode ser um forte indício de algum tipo de interação pode estar ocorrendo com as nanopartículas de ZnS, nesta região da molécula polimérica. Na Tabela 10 pode ser observado um leve deslocamento das vibrações da ligação C-Cl de 692 e 612 cm^{-1} para 681 e 603 cm^{-1} para as amostras de PVC e PVC/ZnS, respectivamente, que corroboram com os achados na análise de PCA. O percentual de variância explicada por PC1 e PC2 são de 99% e 1%, respectivamente. Isto significa que um total de 99% dos dados são explicados na análise.

Por outro lado, a Figura 18 mostra os gráficos de *score* obtidos por PCA para as amostras irradiadas. Interessante notar que para as amostras de PVC controle é observada uma tendência de separação de dois grupos distintos na vertical. Os dados de *loading* também sugerem diferenças mais marcantes nas vibrações do grupo C-Cl com leve deslocamento químico provavelmente por conta dos efeitos da radiação. O mecanismo de radiodegradação já é bem conhecido para o PVC e se inicia pela quebra da ligação C-Cl, conforme visto na seção 2.2. Tais modificações podem refletir nas mudanças observadas nos gráficos da Figura 18.

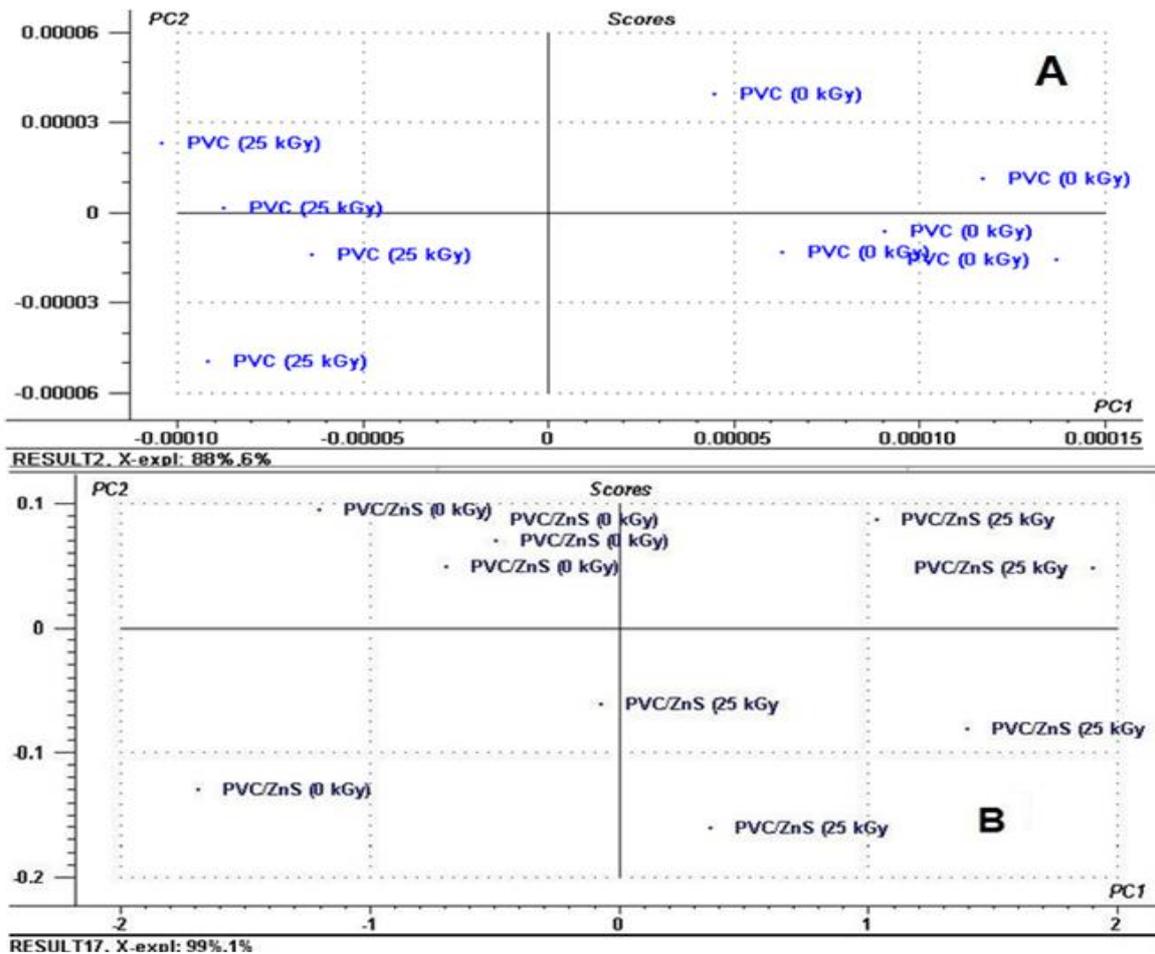
Já para os gráficos obtidos para as amostras de PVC/ZnS é possível observar que, embora haja a tendência de separação de grupos na vertical, percebe-se que as amostras estão muito próximas, o que significa que menos diferenças são observadas quando comparados os dois espectros. De novo as maiores diferenças estão nas vibrações das ligações C-Cl. Este resultado pode significar que menos diferenças na vizinhança das ligações C-Cl estão ocorrendo. Este resultado é suportado pelos resultados obtidos com os ensaios viscosimétricos que mostraram que a adição de 0,7% (m/m) de ZnS promove uma proteção molecular superior a 70%. Menos cisões nas cadeias podem expressar menos diferenças segundo as análises obtidas por PCA.

4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DE PVC/ZnS

Com relação às propriedades mecânicas, os filmes de PVC se mostraram bastantes rígidos com altos valores de Módulo de *Young*. Naturalmente, a presença do cloro na estrutura o PVC favorece a existência de interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo. Essas interações fornecem características físicas como alta rigidez, o que torna o PVC um material frágil. Não foi registrado, para o PVC em estudo, valor para o alongamento na ruptura. Os resultados da Tabela 11 mostram os efeitos da radiação

gama e das nanopartículas de ZnS nas propriedades mecânicas de Modulo de elasticidade (ME) e resistência à tração (RT) do PVC.

Figura 18. Gráfico de *score* obtidos para as amostras irradiadas as 25 kGy de a) PVC e b) PVC/ZnS.



Fonte: Autora (2016).

A resistência à tração na ruptura (RT) expressa a força máxima do material quando está sob tensão (LIPATOV, 1995). A incorporação ZnS provoca uma diminuição de cerca de 10% no valor da propriedade para as amostras não irradiadas.

Em relação aos valores encontrados para ME, para a mesma amostra, foi observada uma diminuição de 25%, quando comparados com os valores do ME para o PVC. Assim, a incorporação de ZnS na matriz de PVC forma um material menos resistente pela

diminuição dos valores de RT e menos rígido por conta da diminuição no ME. Como o PVC é um polímero rígido, esta alteração na sua rigidez é muito positiva quando os filmes são destinados para aplicações médicas, por exemplo, que requerem uma maior flexibilidade do material.

Uma possível explicação para este resultado é que moléculas de PVC apresentam intensa interação intermolecular por dipolo-dipolo entre o átomo de cloro de uma cadeia de PVC (pólo negativo) e o átomo de carbono ligado ao cloro em outra molécula de PVC (pólo positivo).

As interações estabelecidas entre o PVC e o ZnS, que são sugeridas pelas análises de PCA (Figura 17), pode enfraquecer as interações entre cadeias, causando aumento na mobilidade macromolecular.

Tabela 11. Resultados referentes às propriedades mecânicas do PVC e PVC/ZnS.

Amostras	Dose (kGy)	Módulo de Elasticidade (ME) (MPa)	Resistência a Tração (RT) (MPa)
PVC	0	2672,38 ± 104,81	44,42 ± 1,34
	25	1621,80 ± 128,73	33,91 ± 2,55
PVC/ZnS	0	2000,64 ± 58,33	37,09 ± 2,54
	25	2056,81 ± 35,46	40,09 ± 1,90

Fonte: Autora (2016).

Por outro lado, as amostras de PVC irradiadas a 25 kGy exibiram valores inferiores de RT e ME quando comparado com amostras de PVC não irradiados (Tabela 11).

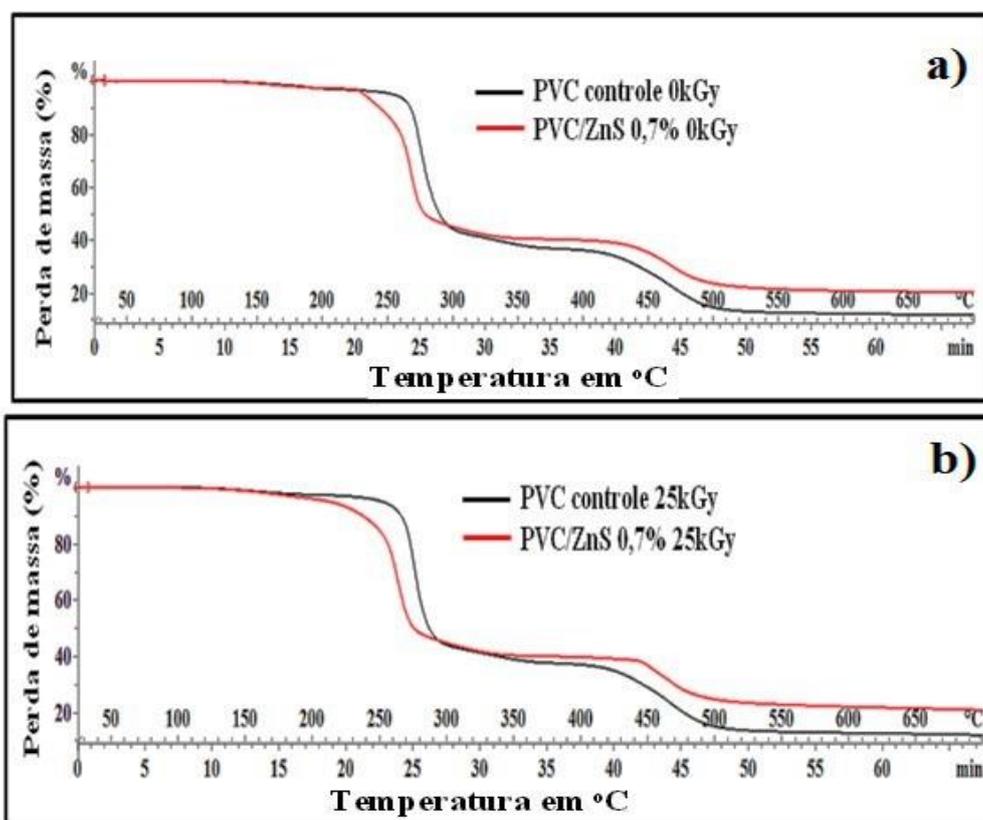
A análise de viscosidade revelou que a cisão da cadeia principal é o principal efeito da radiação na dose de 25kGy (Tabela 8).

Assim, massas moleculares menores formam fibrilas menos estáveis e favorece a produção de um material mais quebradiço (Chapiro, 1960). Em complementação, alterações estatisticamente não significativas foram encontradas para as amostras irradiadas de PVC/ZnS.

Estes resultados são explicados pela ação de estabilização do ZnS em matriz de PVC e está de acordo com os achados viscosimétricos. Ainda no caminho da caracterização dos filmes de PVC/ZnS 0,7% (m/m) ensaios de termogravimetria (TGA) foram realizados.

As curvas de TGA para as amostras de PVC e PVC/ZnS irradiados e não irradiados são mostrados na Figuras 19. É possível observar que as amostras sofrem dois estágios de degradação térmica.

Figura 19. Curva de TGA para amostras de PVC e PVC/ZnS para amostras a) não irradiadas e b) irradiadas



Fonte: Autora, (2016).

Conforme apresentado no capítulo 2, o primeiro estágio de decomposição térmica do PVC está associado à saída de HCl. É o processo conhecido como desidrocloração, já o segundo estágio é atribuído a decomposição das ligações C=C dos políenos formados no primeiro estágio de decomposição. Assim, a degradação térmica do PVC é iniciada pela cisão da ligação C-Cl formando os radicais cloro que vão atacar outras cadeias (RODOLFO E MEI, 2007). Podemos concluir que, através das temperaturas obtidas a partir das curvas de TGA e que estão na Tabela 10, que a irradiação não promoveu mudanças no comportamento térmico do polímero nem nas amostras de PVC e nem nas amostras de PVC/ZnS.

As temperaturas de decomposição inicial (T_i) e de decomposição de máxima taxa de degradação (T_{mx}) tanto para o sistema PVC como para o PVC/ZnS não sofrem mudanças significativas com dose de irradiação, tanto para o primeiro como para o segundo estágio.

Por outro lado, uma leve diminuição das T_i e T_{mx} do primeiro estágio do sistema PVC/ZnS foi observada. Com a adição do ZnS existe, provavelmente, um afastamento físico das cadeias e o cloro tem mais mobilidade para sofrer a ação na degradação térmica, que no PVC, se inicia por este átomo. No segundo estágio de degradação a ação do ZnS foi mais significativa levando a um aumento de quase 12^oC na T_i e um leve aumento na T_{mx} .

Tabela 12. Temperaturas de decomposição térmica para o PVC e PVC/ZnS.

Sistemas	Estágio I		Estágio II	
	T_i (°C)	T_{mx} (°C)	T_i (°C)	T_{mx} (°C)
PVC 0 kGy	266,87	274,13	429,56	461,82
PVC 25 kGy	267,51	275,08	431,45	460,98
PVC/ZnS 0,7% 0 kGy	254,91	267,15	441,13	465,70
PVC/ZnS 0,7% 25 kGy	252,37	264,22	445,18	467,74

Fonte: Autora, (2016).

5 CONCLUSÕES

Neste estudo foram apresentados os resultados obtidos pela pesquisa utilizando os precursores Acetato de Zinco e o Tioacetamida com isso o ZnS foi sintetizado através do método sonoquímico e um pó nanocristalino com tamanho de cristalitos estimados de 2nm foram obtidos com sua morfologia indexada à blenda de Zinco (ZB). Os nanocristais de ZnS apresentaram, através da visualização dos resultados de análises de MEV, uma boa dispersividade na matriz polimérica. Os resultados das análises viscosimétricas mostraram redução de cisões da cadeia polimérica que resultou em uma proteção radiolítica de 74,56% na concentração de 0,7% de ZnS, sendo esta a melhor proteção encontrada. As análises dos espectros de FT-IR e da PCA obtidas a partir dos espectros de PVC contendo ZnS indicaram possíveis interações entre estes dois componentes. Tais interações podem ter contribuído no melhoramento das propriedades mecânicas dos sistemas PVC/ZnS, causando uma maior mobilidade macromolecular, embora não tenha contribuído para o melhoramento no comportamento térmico do material.

Assim, tais descobertas expressam um novo caminho para uma inovadora linha de nanoaditivos acessíveis para a estabilização radiolítica de PVC e conseqüentemente modificações em suas propriedades mecânicas levando a aplicações de resistência à irradiação gama.

REFERÊNCIAS

AZPIROZ, J. M. et al. Um Estudo de primeiros princípios de II-VI (II = Zn; VI = O, S, Se, Te). Semiconductor Nanoestruturas **Journal of Materials Chemistry.**, V 22, n.40, p.21.453-21.465 de 2012.

BACCARO, S.; BRUNELLA, V.; CECILIA, A.; COSTA, L. Irradiation of poly(vinyl chloride) for medical applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.** v.208,p. 195-198, 2003.

BILLMEYER, F. W. J. **Textbook of polymer science.** 3 ed. New York: Jonh Wiley Sons, 1984.

BARBOSA, C. ML; SANSIVIERO, M. T. C., Decomposição térmica de complexos de Zn e Cd com isomaleonitriladitiolato (imnt).**Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 761, 2005.

BRASKEM, S. A. Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com TPEs.**Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 71-78, 2006.

BRUST, M.; KIELY, C. J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review.**Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202, n. 2, p. 175-186, 2002.

CALLISTER, J. R.; CIÊNCIA, W. D.; DE MATERIAIS, Engenharia. Uma introdução.**LTC Editora**, 2002.

CHAPIRO, A.; STANNETT, V. radiação direta enxerto de polímeros hidrofílicos.**O International Journal of Radiation and Isotopes Aplicada**, v. 8, n.4, p.164-167, 1960.

CHEN, C.; TENG, C.; YANG, C. Preparação e caracterização de nanocompósitos rígidos de poli(cloreto de vinilo) / MMT. **Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics**, v. 43, n.12, p, 1465-1474, 2005.

CLEGG, D. W.; COLLYER, Anthony A. **Irradiation effects on polymers**. 460 p; Elsevier Applied Science; London (United Kingdom) 1991.

COTTRELL, TL. **The strengths of chemical bonds**. London: Butterworths, 1954.

DARBELLO, S. M. **Estudo da Reciclagem Mecânica de Poli (cloreto de vinila) – PVC proveniente de resíduos da construção civil**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Sorocaba-SP, 2008.

DA SILVA, F. F.; AQUINO, K. A. S.; ARAÚJO, E. S.; Effects of gamma irradiation on poly (vinyl chloride)/polystyrene blends: Investigation of radiolytic stabilization and miscibility of the mixture. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 12, p. 2199-2203, 2008.

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

DE CASTRO, A. T. P. **Viabilização do reaproveitamento dos " blister" de PVC/Al e estudos das propriedades do PVC após processamento por radiação ionizante**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2008.

DENG, C.; HU H.; GE, X.; HAN, C.; ZHAO, D.; SHAO, G. One-pot sonochemical fabrication of hierarchical hollow CuOsubmicrospheres. **Ultrasonics Sonochemistry**. v.18, p. 932-937, 2011.

DING, Y.; WANG, X.; WANG, Z. L. Phase controlled synthesis of ZnS nanobelts: zinc blende vs wurtzite. **Chemical physics letters**, v. 398, n. 1, p. 32-36, 2004.

DOLE, M. **The Radiation Chemistry of macromolecules**. v. 2. New York: Academic Press, 1973.

FANG, X. et al. ZnS nanostructures: from synthesis to applications. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 2, p. 175-287, 2011.

FERRER, M. M. **Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS: Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por microondas**. 2012. Tese de Doutorado. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, 2012.

FREITAS, D. M. S. **Estudo do uso de nanocargas de sulfeto de cobre II em composições de PVC expostas à radiação gama, 2014**. 93f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry**. v.11, p. 47-55, 2004.

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**, v. 69, p. 411– 417, 2004.

HEUDORF, U.; MERSCH-SUNDERMANN, V.; ANGERER, J. Phthalates: Toxicology and exposure. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 15, p. 623-634, 2007.

HOSSEINI, M.R.; SCHAFFIE, M.; PAZOUKI, M; DAREZERESHKI, E.; ANJBAR, M. Biologically synthesized copper sulfide nanoparticles: Production and characterization. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.15, p. 222-225, 2012.

ISMET GÖKÇEL, H.; BALKÖSE, D; KÖKTÜRK, U. Effects of mixed metal stearates on thermal stability of rigid PVC. **European Polymer Journal**, v. 35, n. 8, p. 1501-1508, 1999.

KOLAHI, S.; FARJAMI-SHAYESTEH, S.; AZIZIAN-KALANDARAGH, Y. Comparative studies on energy-dependence of reduced effective mass in quantum confined ZnS semiconductor nanocrystals prepared in polymer matrix. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 14, n. 3, p. 294-301, 2011.

LA PORTA, F. A. **Um estudo teórico e experimental de nanoestruturas de 'ZnS': propriedades físicas e químicas. 2014.** Tese apresentada ao Instituto de Química, (Tese Doutorado em Química) Universidade Estadual Paulista, 2014.

LIMAYE, M. V. et al. Template-free ZnS nanorod synthesis by microwave irradiation. **Nanotechnology**, v. 19, n. 41, p. 415602, 2008.

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

LORIMER, J. P.; MASON, T. J. Sonochemistry Part 1-The Physical Aspects. **Chemical Society Reviews**, v. 16, p. 239-274, 1987.

MADALENO, Emerson et al. Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 263-270, 2009.

MANNA, L. et al. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. **Nature materials**, v. 2, n. 6, p. 382-385, 2003.

MANO, E. B. **Polímeros como material de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.

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**, v. 22, p. 307-315, 1997.

MENDES, L. C.; MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. Edgard Blücher, São Paulo, 1999.

MENDIZABAL, EBAUDG et al. Radiation crosslinking of highly plasticized PVC. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 47, n. 2, p. 305-309, 1996.

NANDA, J. et al. Size-selected zinc sulfide nanocrystallites: synthesis, structure, and optical studies. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 4, p. 1018-1024, 2000.

NAVARRO, A. S.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Viscoelastic properties of frozen starch-triglycerides systems. **Journal of Food Engineering**, v. 34, n. 4, p. 411-427, 1997.

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

PANZARINI, L.C.G.A. **Efeito da radiação ionizante no poli(cloreto de vinila) nacional**. 1996. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – IPEN autarquia associada a Universidade de São Paulo, São Paulo. 1996.

PAOLI, M. A. De; MARTIN, M. I.; VELASQUEZ, N.R.R. Degradacion fotoquímica del poli(cloruro de vinil), PVC. **Química & Industria**, v.2, p.35, 1990.

PAOLI, M. A. De; VELASQUEZ, N.R.R. Degradacion térmica no-oxidativa del poli(cloruro de vinil), PVC”, **Química & Industria** , v.1, p. 27, 1989.

PAUL, D. R; ROBESON, L. M **Polymer Nanotechnology: Nanocomposites polymer.**, V 49, n.15, p.3187-3204, 2008.

PERITO, E. D. **Estudo de plastificantes alternativos ao dioctilftalato (DOP) para um composto de poli (cloreto de vinila) (PVC)**. 2014. (Tese de Doutorado) Universidade de Caxias do Sul, 2014.

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

RATNAM, C. T.; NASIR, M.; BAHARIN, A. **A irradiação de reticulação de cloreto de polivinilo não plastificado, na presença de aditivos**. **Teste Polymer**, v. 20, n.5, p.485-490, 2001.

RODOLFO Jr. A.; NUNES, L. R.; ORMANLI, W. **Tecnologia do PVC**. 2. Ed. São Paulo: ProEditores Associados, 2006.

RODOLFO, Jr. A.; MEI, L. H. Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, n 3, p. 263-275, 2007.

RODUNER, E., Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 583-592, 2006.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. AS; DE PAOLI, M. A. Poli (tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

SANTOS, R. F. S. **Estabilização radiolítica do Polímero biodegradável poli(hidroxibutirato) (PHB)**. 2007. 89f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2007.

SCHNABEL, W. **Polymer degradation: Principles and practical applications**. New York: Macmillan Publishing Co., Inc. cap. 5, p. 135-153, 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 and Stability**. v. 93, p. 2199-203, 2008.

SILVA, M. P. A da. **Síntese e caracterização do poli(cloreto de vinila) modificado com grupos alquila**. 2009. 76f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2009(a).

SILVA, W. B. **Estudo da influência de sais inorgânicos e estabilizadores aminicos bloqueados (HAS) nas propriedades do PMMA e do PVC expostos à radiação gama**. 2009. 94f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2009(b).

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

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 1994.

SKIENS, W. E. Sterilizing radiation effects on selected polymers. **Radiation Physics and Chemistry (1977)**, v. 15, n. 1, p. 47-57, 1980.

SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. **An Introduction to Radiation Chemistry**, Third Edition, New York, Toronto: John-Wiley and Sons, 1990.

SUSLICK, K. S. Synthetic Applications of Ultrasound. **Modern Synthetic Methods**. v.4, p. 1-60, 1986.

SUSLICK, K. S. The Chemical Effects of Ultrasound. **Scientific American**. v.260, p. 8086, 1989.

TAUHATA, L.; SALATI, I.P.A.; PRINZIO, R. Di.; PRINZIO, M.A.R.R.Di. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. Rio de Janeiro: IRD/CNEN, 2003.

VINHAS, G. M. **Estabilidade à radiação gama do poli (cloreto de vinila) aditivado e do poli(cloreto de vinila) quimicamente modificado**. 2004. 200f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2004.

VINHAS, G. M. SOUTO-MAIOR, R. M. ALMEIDA Y. M. B. de Estudo de Propriedades de PVC Modificado com Grupos Alquila e Benzila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 207-211, 2005.

VINHAS, G. M. et al. Study of the Properties of PVC Modified through Substitution by Alkyl and Benzyl Groups. **Polymers**, v. 15, n. 3, p. 207-211, 2005.

WALLING, C. **Free radicals in solution**. New York: Jon Wiley and Sons Inc.; 1957.

WANG, Hui et al. Sonochemical fabrication and characterization of stibnite nanorods. **Inorganic chemistry**, v. 42, n. 20, p. 6404-6411, 2003.

WARD, I. M.; SWEENEY, J.. **As propriedades mecânicas dos polímeros sólidos**. John Wiley & Sons, 2012.

XU, Z. Y.; ZHANG, Y. Cai. In air liquid–solid phase synthesis of metal sulfide nanoparticles from metal acetates and thiourea. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 2, p. 333-336, 2008.

YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria. **Revista brasileira de física médica**, v. 3, n. 1, 2009.

YANG. F.; HLAVACEK, V. Improvement of PVC wearability by addition of additives. **Powder Technology**, v.103, n. 2, p. 182-188, 1999.

ZAIONCZ, S. **Estudo do efeito de plastificação interna do PVC quimicamente modificado**. 2004. 69f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2004.

ZHANG, H.; HUANG, F.; GILBERT, B.; BANFIELD, J. F. Molecular dynamics simulations, thermodynamic analysis and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 47, p. 13051-13060, Nov. 2003.

ZHANG, H. QI, Limin. Low-temperature, template-free synthesis of wurtzite ZnS nanostructures with hierarchical architectures. **Nanotechnology**, v. 17, n. 15, p. 3984, 2006.

ZHAO, Z. et al. A simple solution route to controlled synthesis of ZnS submicrospheres, nanosheets and nanorods. **Nanotechnology**, v. 17, n. 18, p. 4731, 2006.

APÊNDICE A PLANEJAMENTO DA PRODUÇÃO DOS FILMES

Código do filme	Percentual de ZnS nanocarga (%)	Massa de ZnS em gramas	Massa de PVC em gramas	Diâmetro da placa (cm)	Solvente MEK em mL	Finalidade
1	0,1	0,0018	1,782	9,0	40	
2	0,1	0,0018	1,782	9,0	40	
3	0,1	0,0018	1,782	9,0	40	
4	0,1	0,0018	1,782	9,0	40	
5	0,3	0,0054	1,746	9,0	40	
6	0,3	0,0054	1,746	9,0	40	
7	0,3	0,0054	1,746	9,0	40	
8	0,3	0,0054	1,746	9,0	40	
9	0,5	0,0098	1,791	9,0	40	
10	0,5	0,0098	1,791	9,0	40	
11	0,5	0,0098	1,791	9,0	40	
12	0,5	0,0098	1,791	9,0	40	
13	0,7	0,012	1,787	9,0	40	
14	0,7	0,012	1,787	9,0	40	
15	0,7	0,012	1,787	9,0	40	
16	0,7	0,012	1,787	9,0	40	
17	1,0	0,018	1,782	9,0	40	
18	1,0	0,018	1,782	9,0	40	
19	1,0	0,018	1,782	9,0	40	
20	1,0	0,018	1,782	9,0	40	
21	PVC	0	1,800	9,0	40	
22	PVC	0	1,800	9,0	40	
23	PVC	0	1,800	9,0	40	
24	PVC	0	1,800	9,0	40	
25	0,1	0,001	1,199	7,0	25	
26	0,1	0,001	1,199	7,0	25	
27	0,3	0,004	1,196	7,0	25	
28	0,3	0,004	1,196	7,0	25	
29	0,5	0,006	1,194	7,0	25	
30	0,5	0,006	1,194	7,0	25	
31	0,7	0,008	1,192	7,0	25	
32	0,7	0,008	1,192	7,0	25	
33	1,0	0,012	1,188	7,0	25	
34	1,0	0,012	1,188	7,0	25	
35	PVC	0	1,200	7,0	25	
36	PVC	0	1,200	7,0	25	

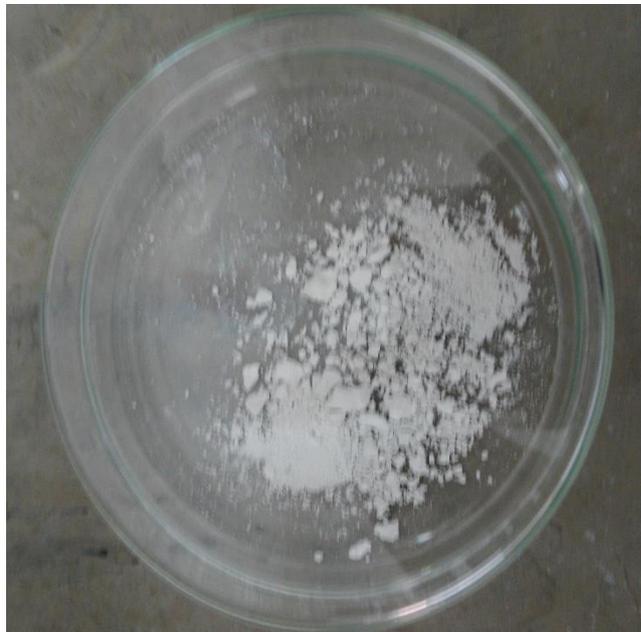
Fonte: Autora (2016)

APÊNDICE B ILUSTRAÇÕES DE ALGUMAS ETAPAS EXPERIMENTAIS DESTE ESTUDO

Processo Sonoquímico na produção
das nanopartículas de ZnS



Nanopartículas de ZnS



Processo de produção dos filmes de PVC com o aditivo ZnS



Fonte: Autora (2016)