



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MAGNO FELIPE HOLANDA BARBOZA INÁCIO TEIXEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS PLASTIFICANTES PARA O POLI(CLORETO  
DE VINILA) A PARTIR DE DERIVADOS FTÁLICOS DA GLICERINA**

Recife  
2018

MAGNO FELIPE HOLANDA BARBOZA INÁCIO TEIXEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS PLASTIFICANTES PARA O POLI(CLORETO  
DE VINILA) A PARTIR DE DERIVADOS FTÁLICOS DA GLICERINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Área de concentração:** Processos Químicos.

**Orientadora:** Prof<sup>fa</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glória Maria Vinhas.

**Coorientadora:** Prof<sup>fa</sup>. Dr<sup>a</sup>. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

**Coorientador:** Prof. Dr. José Maurício dos Santos Filho.

Recife  
2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

- T266d     Teixeira, Magno Felipe Holanda Barboza Inácio.  
Desenvolvimento de novos plastificantes para o poli (cloreto de vinila) a partir de derivados ftálicos da glicerina / Magno Felipe Holanda Barboza Inácio Teixeira. – Recife, 2018.  
118 folhas, il., fig., tabs., abrev. e sigl.
- Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Glória Maria Vinhas.  
Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.  
Coorientador: Prof. Dr. José Maurício dos Santos Filho.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.  
Inclui Referências e Apêndices.
1. Engenharia Química. 2. Plastificantes Ftálicos. 3. PVC. 4. Propriedades viscosimétricas. 5. Propriedades mecânicas. 6. Espectroscopia MIR. I. Vinhas, Glória Maria (Orientadora). II. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de (Coorientadora). III. Santos Filho, José Maurício dos (Coorientador). IV. Título.

660.2 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG-2018/433

**MAGNO FELIPE HOLANDA BARBOZA INÁCIO TEIXEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS PLASTIFICANTES PARA O  
POLI(CLORETO DE VINILA) A PARTIR DE DERIVADOS  
FTÁLICOS DA GLICERINA**

**Linha de Pesquisa:** Processos Químicos Industriais

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 08 de Junho de 2018 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glória Maria Vinhas/DEQ-UFPE  
(Orientadora)

---

Prof. Dr. José Maurício dos Santos Filho/DEQ-UFPE  
(Coorientador)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Yêda Medeiros Bastos de Almeida/DEQ-UFPE  
(Coorientadora)

---

Prof. Dr. Fernando Hallwass/DQF-UFRPE  
(Examinador Externo)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria José de Filgueiras Gomes/DQA-UFRPE  
(Examinadora Externa)

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE  
(Examinador Interno)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Maria Sarmiento/DEQ-UFPE  
(Examinadora Interna)

---

Prof. Dr. Sebastião José de Melo/D.ANTIBIÓTICOS-UFPE  
(Examinador Externo)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me fornecer sua proteção, iluminação e paz em todos os momentos de minha vida. A minha família e esposa, que sempre estiveram ao meu lado, fornecendo amor e carinho, aos quais não posso expressar minha gratidão. Aos meus orientadores Glória Maria Vinhas, Yêda Medeiros Bastos de Almeida e José Maurício dos Santos Filho pelo encorajamento e entusiasmo que sempre me ofereceram. A todos integrantes do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização - LMPC (DEQ/UFPE). Ao Programa de Recursos Humanos PRH28, pelo apoio financeiro e orientação. Aos laboratórios: de Combustíveis - LAC (DEQ/UFPE) pela análise FTIR e viscosimétrica dos filmes; de Polímeros e Gammalab (DEN/UFPE), pelo experimento de análise viscosimétrica e irradiação dos filmes; de Engenharia de Alimentos (DEQ/UFPE) pelo espaço cedido para evaporação do solvente tetrahidrofurano durante o processo de formação dos filmes de poli(cloreto de vinila); a Luan Cássio Barbosa Patrício, Girlaine Santos da Silva e Gabrielly Thayse da Silva Vasconcelos pela ajuda prestada na etapa de síntese dos plastificantes ftálicos da glicerina. Agradeço veementes a todos estes, os quais foram imprescindíveis para realização deste trabalho. Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

## RESUMO

A enorme variedade de produtos plásticos e suas inúmeras aplicações têm conduzido ao desenvolvimento de novos e melhores plastificantes a fim de obter produtos de alta qualidade e com características específicas. O emprego de plastificantes como aditivos requer um estudo detalhado de sua influência sobre as propriedades físico-químicas no polímero e, no caso de possíveis aplicações como material de embalagens, diferentes propriedades devem ser avaliadas, a fim de determinar sua viabilidade. Neste trabalho, foram sintetizados plastificantes ftálicos derivados de glicerina e utilizados nas formulações de filmes de poli(cloreto de vinila) (PVC), como alternativa ao plastificante comercial dioctil ftalato (DOP), e posterior avaliação de suas propriedades frente à radiação gama. Os filmes foram produzidos pela técnica de evaporação do solvente (*casting*) utilizando o solvente tetrahidrofurano na proporção 20% em massa de plastificante. Uma parte dos filmes desenvolvidos foram irradiados nas doses de 10, 25 e 50 kGy e comparados com os filmes que não passaram pelo processo de esterilização. Todos os filmes de PVC puro e plastificados com todos os plastificantes não irradiados apresentaram-se uniformes, homogêneos, com espessura média de  $0,09 \pm 0,01$  mm, transparentes e sem coloração. Observou-se que o aumento da dose de radiação gama promoveu uma queda na viscosidade cinemática das soluções poliméricas dos filmes de PVC. Os resultados viscosimétricos referentes a massa molar viscosimétrica média das soluções poliméricas dos diferentes filmes de PVC em função da dose de radiação gama apresentaram uma diminuição da massa molar média em função do aumento da dose de radiação. Os valores referentes à variação do índice de degradação dos filmes de PVC, mostraram que ele aumenta proporcionalmente a dose de radiação. Observou-se uma queda na degradação radiolítica do polímero (cisão) a 25 kGy, com a maior redução obtida pelo DOP (39,26%) seguida, respectivamente, dos plastificantes sintetizados MF2 (35,33%), MF3 (31,41%) e MF4 (30,02%). O aditivo que apresentou maior índice de proteção radiolítica, em todas as doses, foi o DOP, seguido, respectivamente, do MF2, MF3, MF4 e MF1. Quanto a força máxima na ruptura nos ensaios de tração, observou-se uma diminuição dessa propriedade quando se aumenta a dose à radiação gama. Quanto a variação dos valores referentes à tensão máxima na ruptura (MPa). Observou-se que filmes plastificados apresentaram resistências equivalentes ao DOP nas concentrações estudadas. Em relação a elongação, deformação, observou-se que o dioctil ftalato é o plastificante que forneceu maior flexibilidade ao PVC, seguido respectivamente do MF2, MF3, MF4 e MF1. Todas as propriedades mecânicas mensuradas mostraram a promissora aplicação dos aditivos plastificantes sintetizados em artefatos médico-hospitalares, em substituição ao DOP comercial, como aditivo plastificante, além de atuarem como bons estabilizantes para o PVC. Portanto, os filmes de poli(cloreto de vinila) plastificados com derivados ftálicos da glicerina, apresentaram resultados muito satisfatórios. Além do mais, estes filmes fornecem uma possibilidade de uma nova aplicação tecnológica útil para a glicerina oriunda da produção do biodiesel na fabricação de novos plastificantes. Possibilitando, assim, outro benefício: a redução do impacto causado pela glicerina quando descartada indevidamente no meio ambiente.

**Palavras-chave:** Plastificantes ftálicos. PVC. Propriedades Mecânicas. Espectroscopia MIR.

## ABSTRACT

The enormous variety of plastic products and their numerous applications have led to the development of new and better plasticizers in order to obtain products of high quality and with specific characteristics. The use of plasticizers as additives requires a detailed study of their influence on the physico-chemical properties in the polymer and, in the case of possible applications as packaging material, different properties must be evaluated in order to determine their viability. In this work, phthalic plasticizers derived from glycerol and used in poly (vinyl chloride) (PVC) film formulations were synthesized as an alternative to the commercial plasticizer dioctyl phthalate (DOP), and subsequent evaluation of their properties against gamma radiation. The films were produced by the technique of solvent evaporation (casting) using the solvent tetrahydrofuran in the proportion 20% by mass of plasticizer. A portion of the films developed were irradiated in the doses of 10, 25 and 50 kGy and compared to films that did not undergo the sterilization process. All films of pure PVC and plasticized with all non-irradiated plasticizers were homogeneous, with a mean thickness of  $0.09 \pm 0.01$  mm, transparent and without coloration. It was observed that increasing the dose of gamma radiation caused a decrease in the kinematic viscosity of the polymer solutions of the PVC films. The viscosimetric results regarding the mean viscosity molar mass of the polymer solutions of the different PVC films as a function of the dose of gamma radiation showed a decrease of the average molar mass as a function of the increase of the radiation dose. The values related to the variation of the degradation index of the PVC films, showed that it increases proportionally the dose of radiation. A decrease in the polymer degradation at 25 kGy was observed, with the highest reduction obtained by DOP (39.26%) followed respectively by the synthesized plasticizers MF2 (35.33%), MF3 (31.41 %) and MF4 (30.02%). The additive that presented the highest index of radiolytic protection at all doses was DOP, followed, respectively, by MF2, MF3, MF4 and MF1. Regarding the maximum tensile strength in the tensile tests, a decrease in this property was observed when the dose was increased to gamma radiation. As for the variation of the values referring to the maximum tensile strength at break (MPa). It was observed that plastified films presented resistance equivalent to DOP at the concentrations studied. In relation to elongation, deformation, it was observed that dioctyl phthalate is the plasticizer that gave greater flexibility to PVC, followed respectively by MF2, MF3, MF4 and MF1. All the measured mechanical properties showed the promising application of the plasticizer additives synthesized in medical-hospital artifacts, replacing the commercial DOP, as a plasticizer additive, besides acting as good stabilizers for PVC. Therefore, poly (vinyl chloride) films plasticized with phthalic derivatives of glycerol, presented very satisfactory results. Moreover, these films provide a possibility of a new technological application useful for glycine from the production of biodiesel in the manufacture of new plasticizers. Thus, another benefit is obtained: the reduction of the impact caused by glycerol when it is improperly discarded in the environment.

**Keywords:** Phthalic plasticizers. PVC. Mechanical properties. MIR spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

|             |                                                                   |    |
|-------------|-------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 –  | Representação da estrutura química do poli(cloreto de vinila).... | 15 |
| Figura 2 –  | Fluxograma de fabricação PVC.....                                 | 17 |
| Figura 3 –  | Representação do mecanismo de poliadicação via radical livre..... | 18 |
| Figura 4 –  | Estrutura geral dos plastificantes ftálicos.....                  | 21 |
| Figura 5 –  | Os ftalatos mais utilizados na indústria do PVC.....              | 21 |
| Figura 6 –  | Interação dipolo-dipolo entre duas cadeias do PVC.....            | 22 |
| Figura 7 –  | Plastificação do PVC.....                                         | 23 |
| Figura 8 –  | Maiores produtores de biodiesel, em milhões de litros.....        | 24 |
| Figura 9 –  | Reação de transesterificação.....                                 | 25 |
| Figura 10 – | Síntese de derivados oriundos da glicerina.....                   | 26 |
| Figura 11 – | Mecanismo de degradação do PVC.....                               | 27 |
| Figura 12 – | Comportamento viscoelástico de polímeros amorfos.....             | 32 |
| Figura 13 – | Comportamento do PVC sob tensão e mecanismo de quebra....         | 33 |
| Figura 14 – | Gráfico Tensão-Deformação para Materiais Poliméricos.....         | 34 |
| Figura 15 – | Distribuição Espacial das Duas Primeiras PC's.....                | 38 |
| Figura 16 – | Representação das PC's no plano bidimensional.....                | 38 |
| Figura 17 – | Fluxograma das etapas da metodologia.....                         | 40 |
| Figura 18 – | Montagem da vidraria com Dean-Stark.....                          | 42 |
| Figura 19 – | Reação de síntese da glicerina protegida - MF1.....               | 42 |
| Figura 20 – | Síntese do derivado ftálico da glicerina protegida- MF2.....      | 43 |
| Figura 21 – | Síntese do derivado isoftálico da glicerina protegida - MF3.....  | 44 |
| Figura 22 – | Síntese do derivado tereftálico da glicerina protegida - MF4....  | 45 |
| Figura 23 – | Estrutura química do MF1 para análise RMN.....                    | 49 |
| Figura 24 – | Estrutura química do MF2 para análise RMN.....                    | 50 |
| Figura 25 – | Estrutura química do MF3 para análise RMN.....                    | 51 |
| Figura 26 – | Espectro IV da síntese de glicerina protegida bruta.....          | 51 |
| Figura 27 – | Espectro IV do derivado orto-ftálico de glicerina.....            | 52 |
| Figura 28 – | Espectro IV do derivado isoftálico da glicerina.....              | 53 |
| Figura 29 – | Espectro IV do derivado tereftálico de glicerina.....             | 53 |
| Figura 30 – | Filmes de PVC puro e plastificado sem sofrer irradiação.....      | 54 |
| Figura 31 – | Espectros de PVC em diferentes doses de radiação.....             | 55 |
| Figura 32 – | Espectros de PVC/Glicerina em diferentes doses de radiação...     | 56 |
| Figura 33 – | Viscosidade Cinemática em diferentes doses de radiação.....       | 57 |
| Figura 34 – | Massa molar em diferentes doses de radiação.....                  | 57 |
| Figura 35 – | Índice de degradação em diferentes doses de radiação.....         | 58 |
| Figura 36 – | Grau de Proteção radiolítica em diferentes doses de radiação....  | 59 |
| Figura 37 – | Força máxima de ruptura em diferentes doses de radiação.....      | 60 |
| Figura 38 – | Tensão máxima de ruptura em diferentes doses de radiação.....     | 60 |
| Figura 39 – | Deformação na ruptura em diferentes doses de radiação.....        | 61 |
| Figura 40 – | Módulo de Elasticidade em diferentes doses de radiação.....       | 61 |
| Figura 41 – | Radiação e plastificante, MF1, na deformação do PVC.....          | 64 |
| Figura 42 – | Radiação e plastificante, DOP, na deformação do PVC.....          | 66 |
| Figura 43 – | Radiação e plastificante, MF2, na deformação do PVC.....          | 68 |
| Figura 44 – | Radiação e plastificante, MF3, na deformação do PVC.....          | 70 |
| Figura 45 – | Radiação e plastificante, MF4, na deformação do PVC.....          | 72 |
| Figura 46 – | PCA dos espectros PVC puro, PVC/glicerina e PVC/DOP.....          | 73 |
| Figura 47 – | PCA dos espectros de PVC/MF1, comparados a PCA padrão...          | 74 |
| Figura 48 – | PCA dos espectros de PVC/MF2, comparados a PCA padrão...          | 75 |

|             |                                                          |    |
|-------------|----------------------------------------------------------|----|
| Figura 49 – | PCA dos espectros de PVC/MF3, comparados a PCA padrão... | 74 |
| Figura 50 – | PCA dos espectros de PVC/MF4, comparados a PCA padrão... | 77 |
| Figura 51 – | PCA de PVC/MF1, PVC/MF2, PVC/MF3 e PVC/MF4.....          | 78 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|      |                                                                  |
|------|------------------------------------------------------------------|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas                         |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i>                |
| DCE  | Dicloro Etano                                                    |
| DOP  | Diocil Ftalato                                                   |
| E    | Módulo de Elasticidade de Young                                  |
| EFSA | <i>European Food Safety Agency</i>                               |
| FDA  | <i>Food and Drug Administration</i>                              |
| FIR  | <i>Far Infrared</i>                                              |
| FTIR | <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>                   |
| HCA  | <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>                             |
| IR   | <i>Infrared</i>                                                  |
| ISO  | <i>International Organization for Standardization</i>            |
| JK   | Algoritmo <i>Jack-Knife</i>                                      |
| LDA  | <i>Linear Discriminant Analysis</i>                              |
| MCV  | Monômero Cloreto de Vinila                                       |
| MF1  | Denominação do plastificante: glicerina protegida                |
| MF2  | Denominação do plastificante: ortoftalato de glicerina protegida |
| MF3  | Denominação do plastificante: isoftalato de glicerina protegida  |
| MF4  | Denominação do plastificante: tereftalato de glicerina protegida |
| MIR  | <i>Mid Infrared</i>                                              |
| PCA  | Análise de Componentes Principais                                |
| PVC  | Poli(cloreto de vinila)                                          |
| RMN  | Ressonância Magnética Nuclear                                    |

## SUMÁRIO

|          |                                                                  |           |
|----------|------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                          | <b>12</b> |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS.....</b>                                            | <b>14</b> |
| 2.1      | OBJETIVO GERAL.....                                              | 14        |
| 2.2      | OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                                       | 14        |
| <b>3</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>                                | <b>15</b> |
| 3.1      | POLI(CLORETO DE VINILA) – PVC .....                              | 15        |
| 3.2      | PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DO PVC .....                     | 16        |
| 3.3      | ADITIVAÇÃO DO POLI(CLORETO DE VINILA) .....                      | 19        |
| 3.3.1    | Plastificantes Ftálicos (Ftalatos).....                          | 20        |
| 3.4      | DERIVADOS DA GLICERINA COMO PLASTIFICANTE .....                  | 24        |
| 3.5      | DEGRADAÇÃO RADIOLÍTICA .....                                     | 26        |
| 3.6      | ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA .....                                     | 29        |
| 3.7      | PROPRIEDADES MECÂNICAS.....                                      | 31        |
| 3.7.1    | A Análise das Propriedades Mecânicas .....                       | 33        |
| 3.8      | PLANEJAMENTO FATORIAL.....                                       | 35        |
| 3.9      | QUIMIOMETRIA.....                                                | 38        |
| 3.9.1    | Análise de Componentes Principais (PCA) .....                    | 37        |
| <b>4</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                  | <b>40</b> |
| 4.1      | SÍNTESE PLASTIFICANTES FTÁLICOS DERIVADOS DA GLICERINA .....     | 41        |
| 4.1.1    | Secagem da Piridina .....                                        | 41        |
| 4.1.2    | Secagem do Tetrahydrofurano .....                                | 41        |
| 4.1.3    | Síntese da Glicerina Protegida .....                             | 41        |
| 4.1.4    | Síntese do Plastificante Ortoftalato de Glicerina Protegida..... | 42        |
| 4.1.5    | Síntese do Isoftalato de Glicerina Protegida .....               | 43        |
| 4.1.6    | Síntese do Tereftalato de Glicerina Protegida.....               | 44        |
| 4.2      | CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS.....                    | 45        |
| 4.3      | FORMAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS DE PVC.....                      | 45        |
| 4.4      | EXPOSIÇÃO DOS DIFERENTES FILMES À RADIAÇÃO GAMA .....            | 46        |
| 4.5      | ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DOS FILMES DE PVC.....           | 46        |
| 4.6      | ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA .....                                     | 46        |
| 4.7      | PROPRIEDADES MECÂNICAS.....                                      | 47        |
| 4.8      | PLANEJAMENTO FATORIAL.....                                       | 48        |

|          |                                                                                |            |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.9      | ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....                                  | 48         |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                            | <b>49</b>  |
| 5.1      | REAÇÕES DE SÍNTESE .....                                                       | 49         |
| 5.2      | CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS.....                                  | 49         |
| 5.3      | FILMES POLIMÉRICOS DE PVC .....                                                | 54         |
| 5.4      | ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DOS FILMES DE PVC.....                         | 55         |
| 5.5      | ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA .....                                                   | 57         |
| 5.6      | PROPRIEDADES MECÂNICAS.....                                                    | 60         |
| 5.7      | PLANEJAMENTO FATORIAL.....                                                     | 63         |
| 5.7.1    | Aditivo Plastificante: Glicerina PA .....                                      | 63         |
| 5.7.2    | Aditivo Plastificante: Glicerina Protegida (MF1) .....                         | 63         |
| 5.7.3    | Aditivo Plastificante: Dioctil Ftalato (DOP).....                              | 65         |
| 5.7.4    | Aditivo Plastificante: Derivado Ftálico de Glicerina Protegida (MF2).....      | 67         |
| 5.7.5    | Aditivo Plastificante: Derivado Isoftálico de Glicerina Protegida (MF3).....   | 69         |
| 5.7.6    | Aditivo Plastificante: Derivado Tereftálico de Glicerina Protegida (MF4) ..... | 71         |
| 5.8      | ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....                                  | 73         |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÕES .....</b>                                                        | <b>79</b>  |
|          | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                       | <b>82</b>  |
|          | <b>APÊNDICE A – SÍNTESES DOS PLASTIFICANTES.....</b>                           | <b>93</b>  |
|          | <b>APÊNDICE B – PROPRIEDADES VISCOSIMÉTRICAS.....</b>                          | <b>96</b>  |
|          | <b>APÊNDICE C – PROPRIEDADES MECÂNICAS .....</b>                               | <b>112</b> |
|          | <b>APÊNDICE D – EXPERIMENTOS FATORIAIS.....</b>                                | <b>118</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Uma vez que o excesso da glicerina oriunda da produção de biodiesel tem se mostrado um desafio para as indústrias, a busca por alternativas de consumo e de agregação de valor a esse subproduto tem mobilizado pesquisadores no mundo inteiro (BEATRIZ *et al.*, 2011). A glicerina tem sido introduzida como substrato de partida para inúmeros processos de obtenção de produtos com maior valor agregado e de ampla aplicação industrial. O estudo das transformações químicas possíveis para a glicerina, visando a sua utilização como matéria-prima para a produção de insumos da cadeia petroquímica (plásticos) e produtos com aplicação no setor de combustível tem fomentado o desenvolvimento de novos produtos (ALLAL *et al.*, 2012).

O emprego de plastificantes como aditivos requer um estudo detalhado de sua influência sobre as propriedades físico-químicas dos polímeros e, no caso de possíveis aplicações como material de embalagens, diferentes propriedades devem ser avaliadas, a fim de determinar sua viabilidade nas formulações do poli(cloreto de vinila)-PVC. A enorme variedade de produtos plásticos e suas inúmeras aplicações têm conduzido ao desenvolvimento de novos e melhores plastificantes para obter produtos de alta qualidade e com características específicas. Recentemente, as mudanças na legislação com relação às questões de saúde e ambientais têm impulsionado o desenvolvimento de novos plastificantes atóxicos, de fontes renováveis e capazes de substituir o dioctil ftalato (DOP) que é o mais utilizado nas formulações do PVC flexível (VIEIRA *et al.*, 2011).

De acordo com Horenbeke (1998), o DOP é atóxico para o ser humano, apresentando inclusive efeitos benéficos para a sobrevivência de hemácias armazenadas em bolsas de PVC. O DOP é o único plastificante homologado pela Farmacopéia Européia para uso sanitário e o seu uso em humanos é autorizado pelo FDA ("Food and Drug Administration")/USA. Contudo, existem controvérsias com relação a sua toxicidade. Estudos realizados em animais mostraram que o DOP provocou sérios danos aos rins e ao coração, aparecimento de câncer, entre outros problemas (ABRANTE E DUARTE, 1992; KICHEVA *et al.*, 1995; GOULAS E KONTOMINAS, 1996; DICKERSON, 1997; EMBER, 1999; KOMBIA *et al.*, 2001; EARLS *et al.*, 2003).

Uma das preocupações no uso de materiais confeccionados com poli(cloreto de vinila)-PVC para fins hospitalares está na eficiência dos processos de esterilização de modo a se obter produtos livres de micro-organismos patógenos sem que haja degradação do material polimérico. Os principais processos de esterilização ocorrem a altas temperaturas ou por radiação ionizante. Quando expostos a temperaturas elevadas ou a radiação de alta energia (raios

gama, raios-X e elétrons de alta energia) os materiais poliméricos, normalmente, sofrem uma série de reações químicas que podem comprometer suas propriedades físico-químicas e, como consequência, sua aplicação (OLIVEIRA, 1991).

A radiação de alta energia, como a radiação gama em polímeros, provoca degradação por alterações relevantes em sua estrutura molecular, e estudos sobre o tema têm sido amplamente difundidos nos meios acadêmicos (ZYOGOURA *et al.*, 2007). Esse processo degradativo depende de vários fatores, como a estrutura química e a morfologia do polímero, além das condições de radiação (temperatura, presença de gases, taxa de dosagem, etc.). O poli(cloreto de vinila) quando exposto à radiação gama pode sofrer alterações relevantes em sua cadeia molecular, principalmente, a cisão de cadeia que leva à redução da massa molecular e/ou a reticulação, que produz um aumento da massa molecular e o decréscimo da solubilidade do polímero (AQUINO, SILVA E ARAÚJO, 2008).

Neste trabalho, foram sintetizados plastificantes ftálicos derivados de glicerina e utilizados nas formulações de filmes PVC, como alternativa ao plastificante comercial dioctil ftalato (DOP), e posterior avaliação de suas propriedades frente à radiação gama. Desta forma, este projeto prioriza o desenvolvimento de novos aditivos plastificantes, bem como a avaliação da estabilidade no PVC e estudos para identificar a qualidade do produto adicionado e sua resistência, quando submetido a esse tipo de radiação ionizante.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar diferentes derivados ftálicos da glicerina, realizar sua caracterização, avaliar o seu emprego como plastificante para o poli(cloreto de vinila), comparar suas propriedades com as do plastificante comercial (dioctil ftalato) e, investigar as possíveis alterações de suas propriedades frente à radiação gama em diferentes dosagens.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Entre os objetivos específicos, destacam-se:

- Sintetizar e caracterizar os derivados ftálicos da glicerina denominados: glicerina protegida (MF1), orto-ftalato de glicerina protegida (MF2), iso-ftalato de glicerina protegida (MF3) e tere-ftalato de glicerina protegida (MF4).
- Produzir filmes poliméricos de poli(cloreto de vinila) puro e com a adição de plastificantes (sintetizados e comercial), através da técnica de evaporação do solvente (em tetra-hidrofurano) na proporção 20% em massa de plastificante.
- Caracterizar os filmes antes e após exposição à radiação gama nas doses de 10, 25 e 50 kGy, por:

- \* Espectroscopia no Infravermelho médio (FT-IR/MIR): para determinar as modificações ocorridas na estrutura química do polímero;

- \* Análise viscosimétrica: para determinar os valores da massa molar média dos diferentes filmes e mensurar o grau de proteção dos plastificantes frente às diferentes doses de radiação gama;

- \* Ensaio mecânico: para determinar as propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade) dos sistemas poliméricos;

- Avaliar estatisticamente os resultados obtidos através de um Planejamento Fatorial Completo  $2^2$ ;

- Através do método de Análise de Componentes Principais (PCA), com o software *The Unscrambler*, verificar a homogeneidade dos resultados dos diferentes grupos de filmes por meio de seus respectivos espectros no infravermelho.

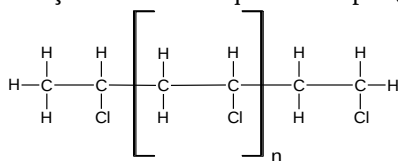
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os plásticos podem ser classificados como termoplásticos e termofixos, segundo seu comportamento no processamento. Os termoplásticos são materiais plásticos que quando submetidos ao aquecimento amolecem até fundirem e, endurecem novamente quando resfriados; portanto, apresentam comportamento térmico reversível, além de serem solúveis e recicláveis. Os termofixos são plásticos que são formados pelo processo de cura, eles não podem ser reamolecidos por meio de um aquecimento posterior. O processo de cura consiste em uma série de reações químicas que promovem a formação de ligações primárias (covalentes) mediante o uso de calor, pressão, radiação ou catalisadores, tornando o material polimérico rígido, insolúvel e infusível (CALLISTER & WILLIAM, 2002).

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

O PVC, poli(cloreto de vinila), também chamado de policloreto de polivinila ou policloroeteno (nome IUPAC) ou VINIL (nome comercial), é representado estruturalmente na Figura 1. Esse polímero foi sintetizado pela primeira vez em 1835 em laboratório por Justus Von Liebig. Devido a sua versatilidade, ele é muito utilizado em diferentes segmentos industriais, na construção civil, em equipamentos hospitalares, no setor automotivo, de embalagens e eletroeletrônicos (NATASHA, 2017; JOHNNY *et al.*, 2009), por ser um termoplástico leve, durável, não biodegradável, não propagador de chamas, resistente a corrosão, 100% reciclável, impermeável a gases e líquidos, bom isolante: térmico, elétrico e acústico. Estas características fazem com que o PVC se torne o segundo termoplástico mais consumido no mundo (RODOLFO & MEI, 2007).

Figura 1 – Representação da estrutura química do poli(cloreto de vinila).



Fonte: SILVA & GÓIS, 2013.

O PVC tem uma posição de destaque entre os materiais plásticos presentes em nossa rotina. Tendo papel importante tanto na indústria quanto na sociedade, pois está presente em diversos produtos, desde os médico-hospitalares, aos aplicados à habitação e saneamento básico, em peças de equipamentos, em embalagens para alimentos, entre outros (RODOLFO & MEI, 2007).

Segundo o Instituto do PVC (2015), na área médica, onde é utilizado há várias décadas, não existe produto melhor e mais seguro para serem usados em bolsas de sangue e soro, tubos endotraqueais, cateteres cardiovasculares, entre outras aplicações.

### 3.2 PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DO PVC

O poli(cloreto de vinila) é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, cujo grau de cristalinidade varia conforme as condições de polimerização. Os polímeros comerciais de PVC possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, porém, em condições especiais, é aumentado esse valor. Quando polimerizados a 5°C apresentam cristalinidade da ordem de 15%, caso a polimerização seja realizada a -75°C, a cristalinidade é por volta de 30%. (SILVA & GÓIS, 2013).

A polimerização do PVC é realizada a partir do monômero cloreto de vinila (MCV), que é um gás incolor, inflamável e explosivo com uma pressão de vapor de 2530 mmHg a 20°C e possui ponto de ebulição de -13,4°C. Também, possui baixa solubilidade em água (1,1 g/L a 28°C), no entanto, é altamente solúvel em gorduras e solventes orgânicos. Sua polimerização ocorre na presença de luz e catalisador e, quando sofre reação de combustão, é degradado a ácido clorídrico e dióxido de carbono (SILVA & GÓIS, 2013).

O poli(cloreto de vinila) é obtido em escala industrial por três processos: em suspensão (ou micro-suspensão), em emulsão e, em massa. A polimerização em massa é utilizada, principalmente, para a produção de alguns copolímeros vinílicos destinados a produção de tintas e vernizes (SILVA & GÓIS, 2013).

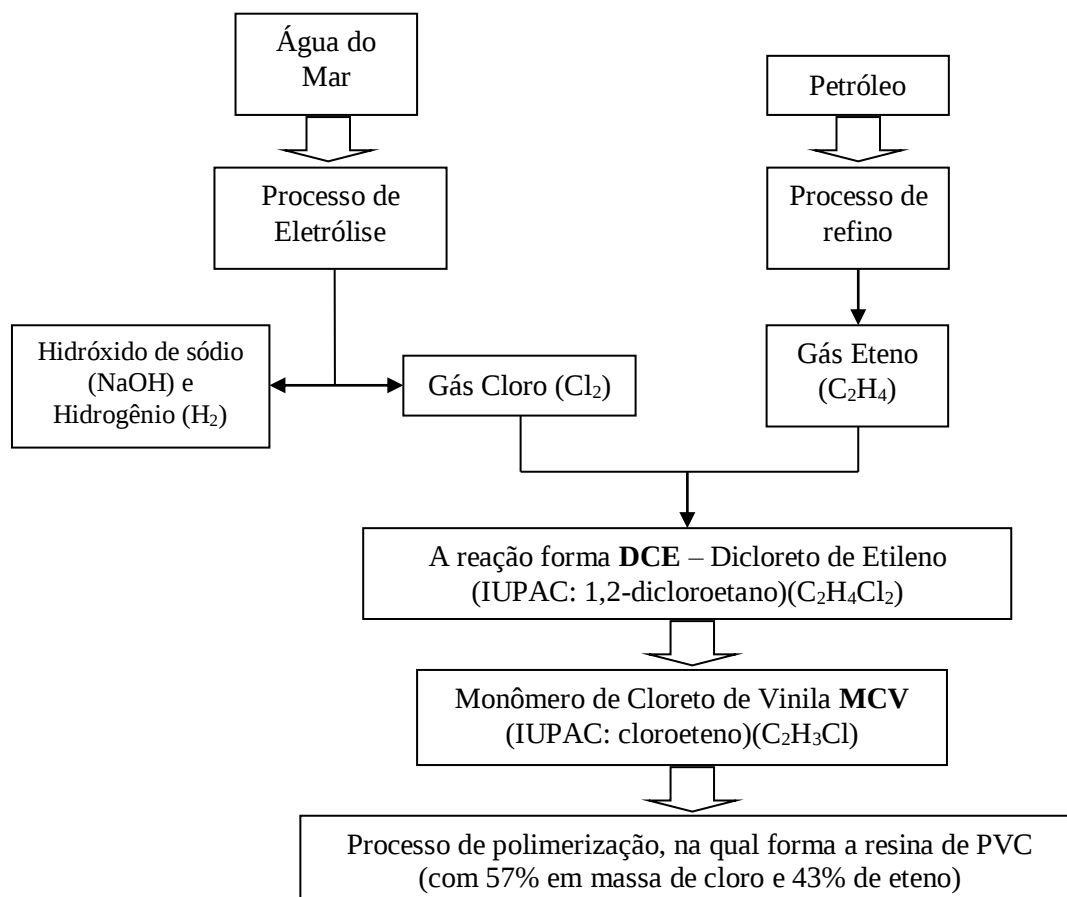
Segundo Pereira (2005), cerca de 80% do PVC consumido no mundo é produzido por polimerização do MVC em suspensão. As polimerizações em emulsão e suspensão resultam em resinas destinadas a fabricação de compostos em fase líquida. A vantagem da polimerização em suspensão do PVC é a alta produtividade e flexibilidade, pois proporciona uma variedade de produtos com diferentes propriedades térmicas e mecânicas.

Durante o processo industrial a reação de polimerização do MCV resulta em um PVC na forma de pó fino branco e, esta resina apresenta alta porosidade.

O poli(cloreto de vinila) contém, em massa, 57% de cloro, derivado do cloreto de sódio (NaCl) obtido da água do mar e, 43% de eteno, gás separado durante o processo de produção do petróleo. Pelo processo de eletrólise do sal marinho, obtém-se o cloro (Cl<sub>2</sub>), soda cáustica (NaOH) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). O eteno, que representa apenas 43% desta resina, passa primeiro por um processo de destilação do óleo cru em uma refinaria, obtendo-se a nafta leve. Esta nafta passa pelo processo de craqueamento catalítico, gerando-se o eteno. Tanto o cloro

como o eteno estão na fase gasosa e eles reagem produzindo o dicloro etano –DCE. Depois da formação do DCE, obtém-se por outra reação o monômero de cloreto de vinila - MCV. As moléculas do MCV são submetidas ao processo de polimerização, repetição da estrutura monomérica, onde estas vão se ligando, formando moléculas maiores, denominada de PVC, que é um pó muito fino, de cor branca, e totalmente inerte (INSTITUTO DO PVC, 2015). O Fluxograma desse processo é apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma de fabricação do PVC.

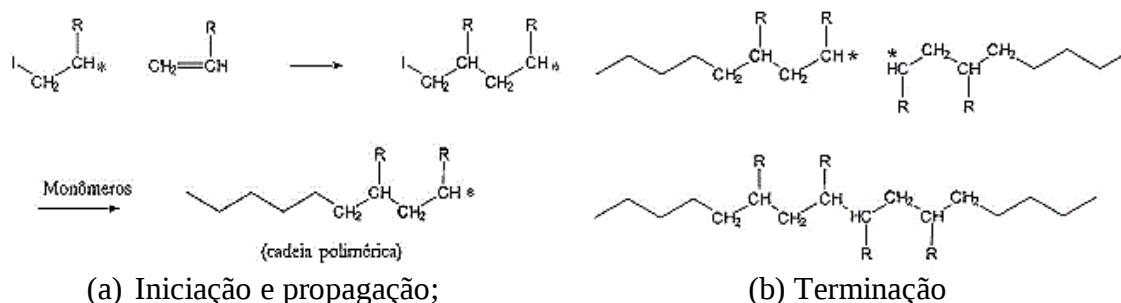


Fonte: INSTITUTO DO PVC, 2015 (Adaptado).

Quanto ao mecanismo de síntese do PVC, esse acontece por poliadição, na qual a cadeia polimérica é formada por meio de reações de adição dos monômeros. A poliadição pode acontecer por meio de três mecanismos: via radicais livres, aniônico e catiônico. O mais utilizado, comercialmente, para produção do PVC é o mecanismo de poliadição via radical livre que estão relacionadas com as etapas de iniciação, propagação e terminação (RODOLFO *et al.*, 2006). Na etapa de iniciação é gerado o sítio ativo, na etapa de propagação há o crescimento da cadeia com a transferência do centro ativo de monômero a monômero e, na etapa de terminação ocorre o desaparecimento do centro ativo. A polimerização radicalar envolve um monômero que contém uma dupla ligação conforme a Figura 3. O crescimento da

cadeia polimérica ocorre devido à ruptura dessa dupla ligação. Os monômeros vão sendo, um de cada vez, adicionados a esta cadeia. Os iniciadores químicos, utilizados na etapa de iniciação, são substâncias termicamente instáveis, como os peróxidos.

Figura 3 – Representação do mecanismo de poliadição via radical livre.



Onde: I representa o iniciador da reação; R representa o radical (no caso do PVC, o elemento cloro, Cl).

Fonte: MACHADO, 2004.

Existem, basicamente, três tipos de iniciação: química, térmica e por radiação. Na iniciação química, uma molécula de iniciador se decompõe formando dois ou mais radicais livres. Na iniciação térmica, quando em altas temperaturas, os monômeros reagem entre si para formar radicais livres. Na iniciação por radiação, o meio reacional é exposto a raios ultravioleta ou raios gama, que fornecerão energia suficiente para um iniciador ou monômero se excitar a ponto de formar um radical livre (MACHADO, 2004).

A etapa de iniciação corresponde à decomposição de um iniciador formando centros ativos capazes de interagir com as ligações duplas do monômero cloreto de vinila (MVC). A etapa de propagação consiste na propagação de radicais, em consequência, ocorre o aumento da cadeia polimérica. A etapa de terminação é onde ocorre a estabilização dos radicais anteriormente formados. A estabilização pode acontecer por desproporcionamento ou combinação. A diferença entre esses processos é que no desproporcionamento dois radicais formam duas macromoléculas e na combinação dois radicais formam uma macromolécula (RODOLFO *et al.*, 2006).

Segundo RODOLFO *et al.* (2006), cerca de 10 a 15% são obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão. Outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC são a polimerização em massa e a polimerização em solução, mas essas possuem pouca representatividade na produção total dessa resina. A Tabela 1 mostra algumas características destes processos.

Tabela 1 – Tipos de polimerização das resinas de poli(cloreto de vinila).

| <b>Mecanismo de polimerização</b> | <b>Resinas de PVC formadas</b>                                                                                                                          |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Suspensão                         | A resina é formada em forma de pérolas: partículas esféricas de tamanho uniforme com diâmetro na faixa de 20 a 200µm.                                   |
| Emulsão                           | A resina é formada com dimensão de 0,1 a 1,0µm, nas quais são separadas por filtração, lavadas e posteriormente secadas.                                |
| Massa                             | A resina formada apresenta alta pureza e boas propriedades de transparência e estabilidade térmica. Essa resina possui diâmetro na faixa de 50 a 200µm. |
| Micro-suspensão                   | A resina é formada por emulsão estável e possui diâmetro na faixa de 0,1 a 1,0µm.                                                                       |

Fonte: RODOLFO *et al.*, 2006.

### 3.3 ADITIVAÇÃO DO POLI(CLORETO DE VINILA)

O poli(cloreto de vinila), diferentemente dos outros termoplásticos, é sempre processado com aditivos. A resina e o aditivo são dispostos a misturadores intensivos, que proporcionam qualidade e homogeneidade de misturas excelentes. Este processo aumenta a densidade aparente da mistura em relação aos componentes isolados e elimina, completamente, a umidade do composto. Recomenda-se aos compostos de PVC a adição de determinadas formulações que promovam: estabilidade térmica, radiolítica e mecânica, lubricidade, flexibilidade, coloração, entre outros (FELTRAN & DIAZ, 2007).

O PVC é considerado um dos mais versáteis dentre os plásticos. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível. Esta grande faixa de variação de propriedades permite que o PVC seja utilizado em aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se em parte também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo o mesmo ser

injetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação (RODOLFO & MEI, 2007).

A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna o PVC um polímero, naturalmente, resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações nos quais a baixa inflamabilidade é item obrigatório, principalmente, em aplicações ligadas à construção civil tais como em fios e cabos elétricos, eletrodutos e forros/revestimentos residenciais. Além disto, o grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna sua molécula extremamente polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama muito maior de aditivos que a de qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características perfeitamente adequadas a cada aplicação (RODOLFO & MEI 2007).

Uma vez que a resina de PVC é totalmente atóxica e inerte, a escolha de aditivos com estas mesmas características permite a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens e acessórios médico-hospitalares. A morfologia das partículas das resinas de PVC, responsável pela estrutura de subpartículas entremeadas por poros, os quais são receptivos aos aditivos incorporados durante o processamento, permitindo a perfeita interação entre estes e o polímero.

A porosidade do monômero cloreto de vinila é um forte indicador da facilidade de remoção do resíduo do MCV que não reagido, como também da capacidade de absorção de plastificantes. Esses aspectos são importantes nas aplicações de extrusão a sopro (garrafas e frascos), visto que esses produtos finais necessitam de uma boa transparência, baixo nível de pontos duros e de baixo nível de monômero não reagiu, já que essas embalagens, normalmente, são utilizadas no acondicionamento de produtos alimentícios, óleos e cremes vegetais, água mineral etc. (SILVA & GÓIS, 2013).

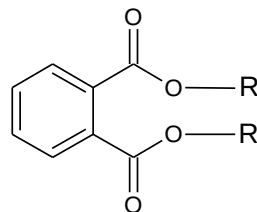
### 3.3.1 Plastificantes Ftálicos (Ftalatos)

Os Ésteres de ácidos ftálicos, conhecidos como ftalatos, são substâncias orgânicas derivadas do ácido 1,2-benzeno dicarboxílico. Estruturalmente, consistem de um anel benzênico ligado a dois grupos éster. As configurações meta e para são conhecidas como isoftalato e tereftalato respectivamente, enquanto que a orto é conhecida pelo nome genérico de ftalato (LOUREIRO & MOREIRA, 2002).

Os ftalatos são os plastificantes mais utilizados, industrialmente, em todos os países do mundo (LOUREIRO, 2012). Normalmente, os plastificantes ftálicos (Figura 4) apresentam radical R de cadeia linear (ou ramificada) longa. Quanto maior for o tamanho da ramificação

maior será a flexibilidade exercida por este, quando empregado como aditivo plastificante, uma vez que a cadeia longa produz camadas em forma de lâminas que diminuem as forças de atração eletrostática do polímero base.

Figura 4 – Estrutura geral dos plastificantes ftálicos.



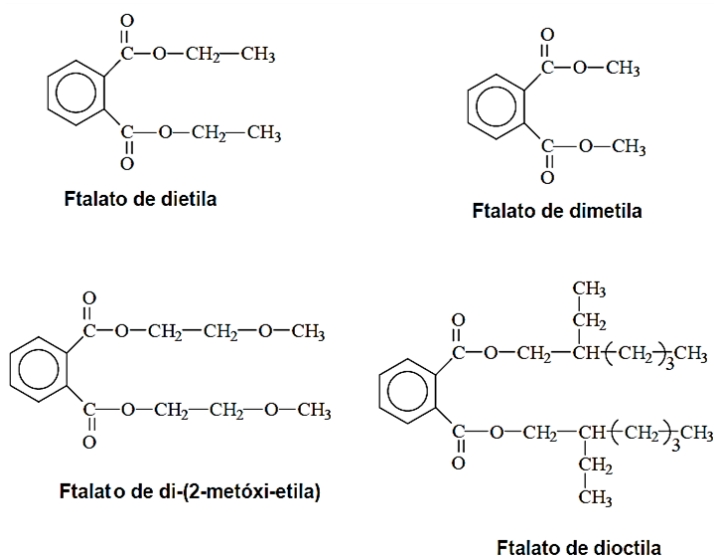
Onde: R – representa uma cadeia carbonica longa (linear ou ramificada).

Fonte: GOMES, 2012.

Os ésteres ftálicos, conhecidos como orto-ftalatos constituem uma das três formas isoméricas do ácido benzenodicarboxílico. As outras formas isoméricas desse ácido são os meta-ftalatos (ou iso-ftalatos) e os paraftalatos (ou tereftalatos). Plastificantes não orto-ftálicos, incluem: os adipatos, citratos, trimelilatos e tereftalatos (GOMES, 2012).

Os ftalatos mais utilizados na indústria de transformação do PVC são: ftalato de dimetila, ftalato de dietila, ftalato de di-(2-metóxi-etila) e ftalato de di-(2-etil-hexila) (vulgarmente conhecido como dioctil ftalato ou como ftalato de dioctila –DOP)(Figura 5).

Figura 5 – Os ftalatos mais utilizados na indústria do PVC.

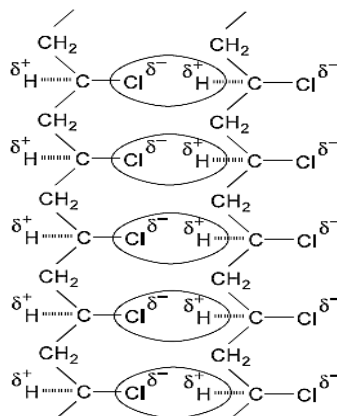


Fonte: BRASKEM, 2006.

A Figura 6 mostra, esquematicamente, como interagem as moléculas de PVC quando não plastificadas. Em função da presença do átomo de cloro, altamente eletronegativo, a molécula de PVC possui densidade de carga, fortemente negativa nos átomos de cloro, ocasionando uma alta polaridade, fazendo com que estejam presentes interações do tipo

dipolo-dipolo ao longo das cadeias. Devido a essas interações, as moléculas de PVC sofrem forte atração eletrostática umas pelas outras, resultando em um polímero rígido (BRASKEM, 2006).

Figura 6 – Interação dipolo-dipolo entre duas cadeias do PVC.



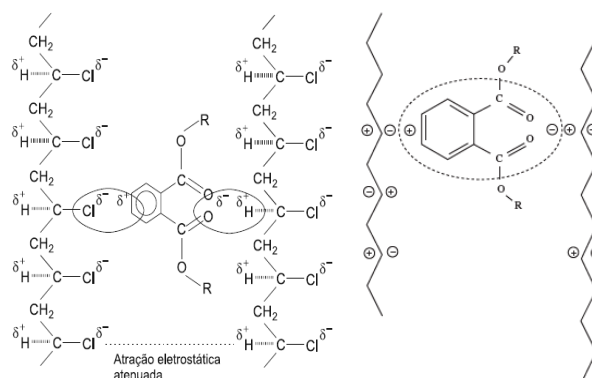
Fonte: BRASKEM, 2006.

Existem duas teorias principais que procuram explicar a ação do plastificante sobre o PVC, conferindo-lhe flexibilidade, são elas:

1. *Teoria da lubrificação*: desenvolvida a partir do trabalho de Kirkpatrick e colaboradores, propõe que o plastificante atua como um lubrificante, reduzindo o atrito intermolecular existente entre as cadeias poliméricas ou em segmentos das mesmas (BRASKEM, 2006; MADALENO *et al.*, 2009).
2. *Teoria do gel*: desenvolvida a partir do trabalho de Doolittle, propõe que os plastificantes atuam sobre as interações dipolo-dipolo, atenuando-as, e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. A atenuação das interações dipolo-dipolo ocorre uma vez que as moléculas de plastificante, ao se posicionarem entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas. A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas. Portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero (BRASKEM, 2006; MADALENO *et al.*, 2009).

A presença das moléculas do plastificante em meio às cadeias poliméricas do PVC promove a “quebra” das interações dipolo-dipolo entre as cadeias, criando novos dipolos entre o PVC e o plastificante (Figura 7).

Figura 7 – Plastificação do PVC.



Fonte: BRASKEM, 2006; MADALENO *et al.*, 2009.

Os ftalatos se dividem em três categorias, de acordo com suas propriedades físico-químicas e toxicológicas:

- **Alta Massa Molar:** são menos susceptíveis à migração no polímero;
- **Média Massa Molar (orto-di-alkil ftalatos):** maior capacidade de migrarem;
- **Baixa Massa Molar:** mais passíveis de sofrerem migração.

Em geral, os ftalatos de menor massa molar, são normalmente associados com aplicações como solventes, enquanto os de maior massa molar são associados a aplicações como plastificantes.

Os ftalatos de baixa massa molar são produzidos a partir de álcoois com cadeia carbônica linear até C3. São ésteres ftálicos de baixa massa molar e são usados como solventes em cosméticos ou como plastificantes para polímeros de acetato de celulose (GOMES, 2012).

Os ftalatos de massa molar média (ou de transição) possuem mais de 10% de moléculas derivadas de álcoois com cadeias alquílicas entre C4-C5. São utilizados como solventes e plastificantes em produtos de PVC, geralmente pisos, forros e painéis; usado também como solvente ou plastificante em cosméticos (GOMES, 2012).

O que distingue esta categoria das outras é seu potencial tóxico para mamíferos, particularmente a respeito dos efeitos nocivos para o desenvolvimento do sistema reprodutor. Dos ftalatos desta categoria o DEHP 2-(di-etil-hexil-ftalato) possui o de maior potencial nocivo para o fígado e sistema reprodutivo. Comparados com ftalatos de alta massa molar, os ftalatos de transição tendem a serem mais solúveis em água e maior propensão à migração e absorção dérmica (EPA, 2001).

Os ftalatos de alta massa molar derivam de álcoois com sete ou mais átomos de carbono, ou um anel aromático, tem aplicação como plastificantes para PVC e outros plásticos

como polivinil acetato (PVA) e poliuretano (PU), além de elastômeros. Possuem utilização também como revestimentos de cabos e fios, em adesivos, lubrificantes, tintas e impermeabilizantes. Estes ésteres de alta massa molar são desejáveis quando se necessitam de um plastificante com baixa migração química, como em interiores de automóveis, isolamento elétrico, pisos, móveis, brinquedos, carpetes, calçados, etc. (GOMES, 2012).

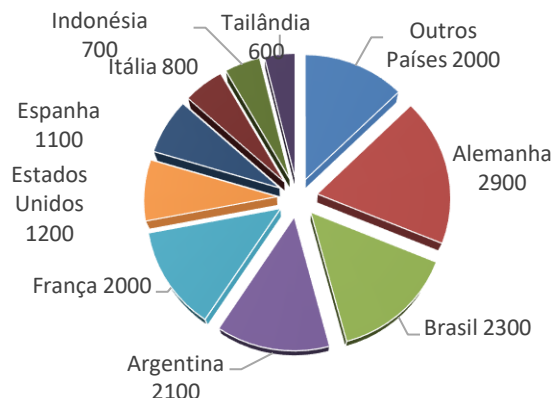
Os estudos de Chiellini *et al.* (2013) avaliaram a atuação de diferentes aditivos plastificantes no PVC para formulação de dispositivos médico-hospitalares, de forma a evitar o efeito de migração. Foi investigado o comportamento como aditivo plastificante: o poli(etileno co-acetato de vinila) (EVA), poliolefinas, poli(isoxanos) e poliuretanos. Os resultados foram promissores por apresentar baixo efeito de migração, no entanto, há falta de dados quanto aos seus efeitos tóxicos ao longo prazo na saúde humana.

### 3.4 DERIVADOS DA GLICERINA COMO PLASTIFICANTE

Dentre as disposições sobre mudança climática presentes no Protocolo de Quioto estão o importante pacote de ferramentas necessárias para reduzir a emissão de gases que acarretam o efeito estufa. O problema ambiental causado pelo uso excessivo de derivados do petróleo tem motivado vários países a adotarem diferentes estratégias de política energética baseado em fontes de energia renováveis, tais como eólica, solar e biomassa, principalmente os biocombustíveis etanol e biodiesel (HEJNA *et al.*, 2016).

Para o Brasil, o aumento do consumo dos biocombustíveis é uma grande oportunidade para impulsionar o crescimento econômico. Segundo a lei nº 13.263, de 23 de março de 2016 (lei do biodiesel) a adição de 8% de biodiesel no diesel foi obrigatória até março de 2017, de 9% até março de 2018 e, 10% será adicionado nos anos subsequentes (PLANALTO, 2016). A Figura 8 mostra os países de maior produção comercial de biodiesel no mundo.

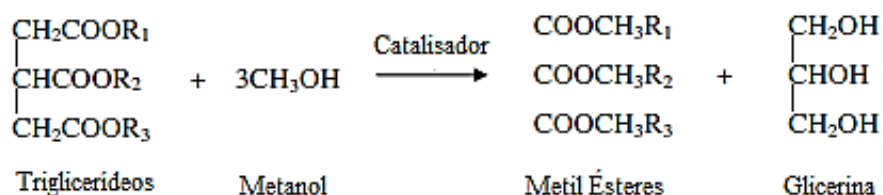
Figura 8 – Maiores produtores de biodiesel, em milhões de litros.



Fonte: KONG *et al.*, 2016.

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação (Figura 9). Por meio desse processo, os triglicerídeos presentes nos óleos reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando o biodiesel e seus subprodutos (ANP, 2017).

Figura 9 – Reação de transesterificação.



Fonte: TAN *et al.*, 2013.

A cadeia produtiva do biodiesel gera alguns subprodutos tais como: glicerina, lecitina, farelo e torta oleaginosa que são fatores determinantes para a viabilidade econômica da produção desse combustível. A glicerina bruta contém o glicerol, sabões, água, álcool, ácidos graxos e sais, destes constituintes 80% aproximadamente é glicerol (KHOETE *et al.*, 2016).

O biodiesel tem diversas vantagens econômicas, ambientais e sociais, entretanto a sua produção industrial gera como subproduto uma grande quantidade de glicerina que apresenta um reduzido valor de comercialização. Isso é devido a sua aplicação como aditivo não ser tecnicamente viável, devido as suas propriedades higroscópicas e elevada polaridade (ANP, 2017).

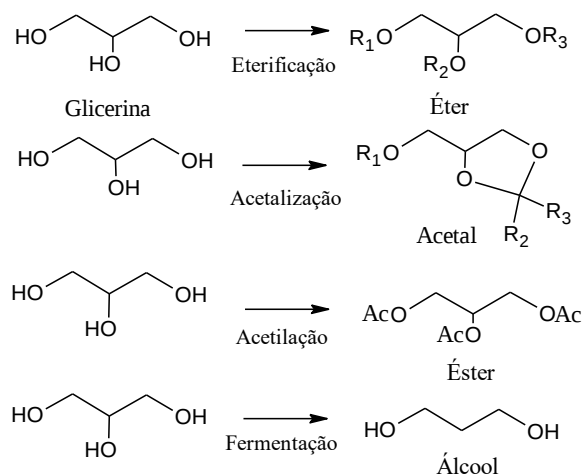
O glicerol é uma substância orgânica de fórmula química  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , não tóxico, incolor, higroscópico, com massa molar  $92,09 \text{ g.mol}^{-1}$ , ponto de fusão de aproximadamente  $18^\circ\text{C}$ , ponto de ebulição de aproximadamente  $290^\circ\text{C}$ , densidade  $1,261 \text{ g.cm}^{-3}$  e viscosidade de  $1,5 \text{ Pa.s}$ . Ele é um bom solvente para muitas substâncias como iodo, bromo e fenol devido à presença de grupos hidroxilas. Possui uma molécula reativa a inúmeras reações devido à presença de grupos álcoois primários e secundários (TAN *et al.*, 2013).

A glicerina mistura-se com a água e nos processos de separação (desidratação) industrial emprega-se a técnica de destilação azeotrópica. A remoção da água é de grande relevância em muitos processos industriais e de sínteses de aditivos, uma vez que ela, devido a sua alta polaridade, frequentemente reage com outros produtos além dos quais se deseja obter.

Uma série de reações da glicerina para obtenção de seus derivados como potenciais aditivos plastificantes vêm sendo objeto de estudo de pesquisadores em todo o mundo (TIAN *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2017; PALACIOS *et al.*, 2014; MUSCAT *et al.*, 2012; SHIMAZU

*et. al.*, 2007). Dentre elas podem-se citar os processos de eterificação, acetalização, acetilação e fermentação, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10 – Síntese de derivados oriundos da glicerina.



Fonte: GAO *et. al.*, 2017.

### 3.5 DEGRADAÇÃO RADIOLÍTICA

O PVC e seus copolímeros são susceptíveis a reações adversas com perda de suas propriedades físico-químicas: durante seu processamento, em seu uso final, quando expostos ao calor, a umidade, a micro-organismos, a agentes oxidantes (ácidos ou bases) ou quando submetidos a radiação. Essas reações adversas são comumente denominadas de reações de degradação. A degradação do PVC é controlada através da incorporação de vários tipos de aditivos, como antioxidantes e estabilizantes (MADALENO, 2009; BRASKEM, 2006).

O PVC tem uma vasta aplicação em produtos médico-hospitalares, Piatti e Rodrigues (2005) afirmam que o PVC é considerado o material que melhor conserva o sangue, por armazenamento e manuseio, por não interagir com o produto e funcionar como uma barreira antimicrobiana.

Para ser utilizado em artefatos médicos é de fundamental importância que o material esteja isento de qualquer contaminação, sendo necessário esterilizá-los. Esse processo pode ser realizado pela utilização de calor seco (estufa); calor úmido (autoclave); reagentes químicos (óxido de etileno), radiação ionizante, entre outros (VINHAS, 2004).

A esterilização via radiação ionizante é um processo comercial utilizado desde a década de 60 e é muito efetivo por apresentar um alto poder de penetração sem deixar traços radioativos nos materiais (PANZARINI, 1996; ISHIGAKI & YOSHII, 1992).

A fotoxidação (degradação radiolítica ou radiólise) se dá por meio de um mecanismo envolvendo radicais livres que são formados proporcionalmente à intensidade de radiação. Esse mecanismo leva à formação de grupos hidroperóxidos, cetonas e aldeídos, os quais promovem reações e rupturas adicionais induzidas pela radiação (MADALENO, 2009). A

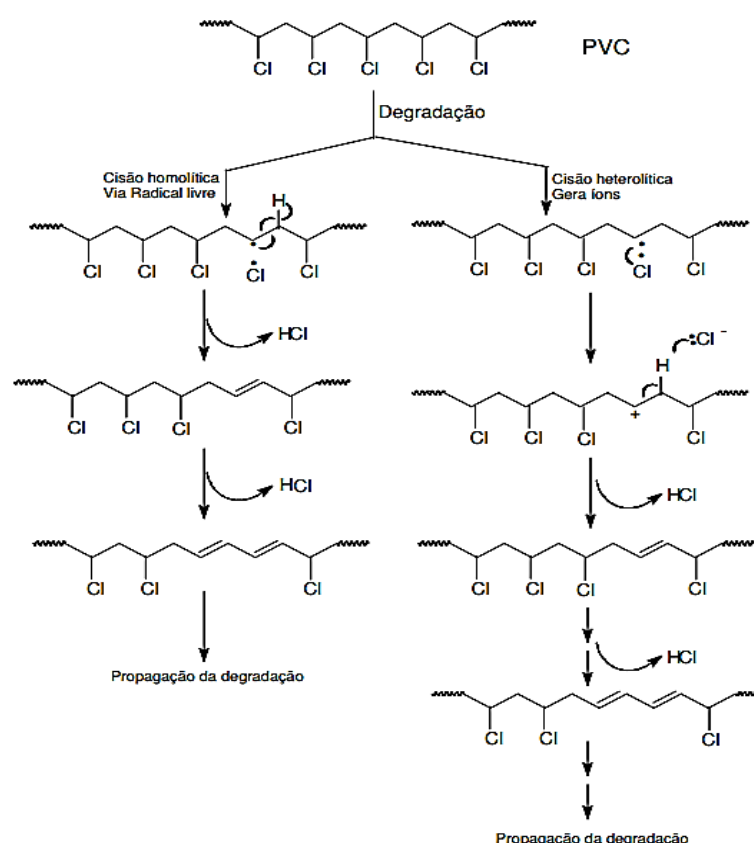
desidrocloração também ocorre nos estágios iniciais da degradação fotoquímica, porém de modo mais lento do que a degradação térmica típica, embora sua taxa de ocorrência dependa da intensidade da radiação, temperatura, assim como do tipo de atmosfera. Nesse processo, são formadas sequências de duplas ligações, cuja presença pode aumentar o nível de absorção de radiação. Essas duplas ligações são responsáveis por antecipar a reação com o oxigênio, provavelmente resultando na formação de grupos carbonilas que absorvem ainda mais radiação e, portanto, são capazes de acelerar o processo de degradação (MADALENO, 2009; BRASKEM, 2006).

A radiação de alta energia, como a radiação gama em polímeros, provoca degradação por alterações relevantes em sua estrutura molecular (ZYOGOURA *et al.*, 2007). O poli(cloreto de vinila) quando exposto à radiação gama, dependendo da intensidade e do tempo de exposição, pode sofrer alterações relevantes em sua cadeia molecular, principalmente, a cisão de cadeia e/ou a reticulação (AQUINO, SILVA & ARAÚJO, 2008).

Como já mencionado, a exposição do PVC a radiação ionizante provoca a formação de radicais livres e, em contato com o oxigênio, reage e forma estrutura oxidada responsável por provocar alterações físico-químicas no polímero (SKIENS, 1980). Quando o polímero é degradado, identificam-se mudanças na viscosidade da solução. Polímeros que sofrem reticulação aumentam a massa molar e como consequências aumentam a sua viscosidade; por outro lado, observa-se a diminuição da viscosidade em polímeros que sofrem cisão na cadeia principal. Estudos com o PVC mostram diminuição da viscosidade quando o mesmo é irradiado (ARAÚJO, 1995; AQUINO, 2000).

Além disso, a exposição dos filmes de PVC à radiação gama, pode causar a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado da formação de sequências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente na mudança de coloração do amarelo até o marrom escuro. Esse processo é conhecido como desidrocloração, o qual envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e de hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica, sendo formada uma ligação dupla entre os átomos de carbono nas posições em que os dois átomos estavam ligados (processo conhecido como eliminação  $\beta$ ) (ARKIS & BALKOSE, 2005). A formação da ligação dupla conjugada entre os átomos de carbono revela uma alteração na coloração de transparente para branco, branco para amarelo, e esse até o marrom escuro (MADALENO, 2009; BRASKEM, 2006). O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de duplas ligações conjugadas formadas nesse processo de degradação cujo mecanismo (desidrocloração) encontra-se na Figura 11.

Figura 11 – Mecanismos de degradação do PVC.



Fonte: RODOLFO & MEI, 2007.

Em resumo, as principais reações envolvidas durante o processo de irradiação do PVC são:

- Formação de duplas ligações: perda do HCl da estrutura química do PVC. Isso resulta em alteração na coloração do polímero;
- Cisão da cadeia: provoca a diminuição da massa molar do polímero e o aumento da solubilidade;
- Reticulação da cadeia: promove o aumento da massa molar e rigidez no polímero.

Silva *et al.* (2008) realizaram estudos sobre os efeitos da radiação gama em blendas de PVC e Poliestireno (PVC/PS). Quando o PVC puro é submetido à radiação gama, os efeitos de reticulação predominam em baixas doses (0-15 kGy), enquanto que em doses mais altas (25-100 kGy) as cisões de cadeias principais são mais evidentes. Por outro lado, o efeito da cisão de cadeias principais é predominante nas blendas PVC/PS para todas as faixas de dose. Isso sugere que as moléculas de PS interrompem os efeitos de reticulação no PVC a doses de radiação menores, estabilizando os radicais que provocam este efeito.

### 3.6 ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA

A viscosidade é a resistência de escoamento de um líquido, ou seja, ela é a medida da resistência ou fricção interna de uma substância ao fluxo ou escoamento quando se encontra sujeito a uma tensão tangencial. Geralmente, a viscosidade da solução está relacionada com o grau de emaranhamento das cadeias moleculares do polímero na solução. Esta possui uma relação intrínseca com a massa molar de polímeros lineares, que está baseada no fato de que a viscosidade de um líquido, quando da adição de uma partícula, aumenta, proporcionalmente, com o volume dessa partícula. Em séries homólogas de polímeros, o volume das macromoléculas aumenta com a massa molar e observa-se o aumento da viscosidade da solução polimérica (SCHRÖDER *et al.*, 1989).

Levando em consideração a simplicidade de medidas viscosimétricas e a rapidez da técnica, a caracterização por viscosimetria de soluções poliméricas diluídas tem sido reconhecida desde 1930 (COLLINS, 1982). Para esta técnica, utiliza-se um viscosímetro que é submetido a um banho termostático onde a viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) é obtida através da razão entre os tempos de efluxo médio da solução polimérica e do solvente (Equação 01).

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0} \quad (01)$$

Os parâmetros  $\eta$  e  $\eta_0$  são, respectivamente, a viscosidade cinemática da solução polimérica e do solvente ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) e,  $t$  e  $t_0$  são, respectivamente, os tempos de efluxo da solução e do solvente (s), necessários para a solução atravessar as duas marcas do viscosímetro (meniscos) e que resulta na medida da viscosidade cinemática. Para soluções diluídas a viscosidade relativa está compreendida entre os valores 1 e 2. O aumento da viscosidade relativa está relacionado com a viscosidade específica ( $\eta_{\text{esp}}$ ) (VINHAS *et al.*, 2005; DA SILVA *et al.*, 2013) (Equação 02).

$$\eta_{\text{esp}} = \eta_r - 1 \quad (02)$$

Para caracterização do aumento da viscosidade, devido à dissolução das macromoléculas, a viscosidade específica é dividida pela concentração, resultando na viscosidade reduzida ( $\eta_{\text{red}}$ ) (VINHAS *et al.*, 2005; DA SILVA *et al.*, 2013) (Equação 03).

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \quad (03)$$

Onde C: é a concentração da solução polimérica (g/dL).

Com os valores das viscosidades relativa, específica e reduzida, é possível calcular a viscosidade intrínseca que está relacionada com a massa molar viscosimétrica do polímero.

A viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ ) da solução polimérica pode ser determinada pelas Equações de Schulz-Blaschke (04), Huggins (05), Kramer (06) ou Solomon-Ciuta (07). A equação de Shulz Blaschke e Solomon-Ciuta, por serem lineares, permitem a determinação da viscosidade intrínseca de forma simples (SHORÖDER *et al.*, 1989).

$$\eta_{red} = [\eta] + K[\eta]\eta_{esp} \quad (04)$$

$$\eta_{red} = [\eta] + K[\eta]^2 C \quad (05)$$

$$\ln \frac{\eta_{red}}{C} = [\eta] + K[\eta]^2 C \quad (06)$$

$$[\eta] = \left( \frac{\sqrt{2}}{C} \right) \sqrt{\eta_{esp} - \ln \eta_{rel}} \quad (07)$$

A partir da viscosidade intrínseca se obtém o valor da massa molecular média ( $M_v$ ) do polímero através da relação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 08).

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad (08)$$

Os valores de **K** e **a**, são tabelados e variam conforme a temperatura e o solvente utilizados na análise viscosimétrica. Para o poli(cloreto de vinila) – PVC em tetrahydrofurano-THF a 25°C, tem-se:  $K=15 \times 10^{-5}$ ;  $a=0,766$  (VINHAS *et al.*, 2005; DA SILVA *et al.*, 2013).

O índice de degradação (ID ou  $\alpha$ ) representa o número de cisões ocorridas na cadeia polimérica por molécula polimérica quando submetidos a diferentes doses de radiação (Equação 09) (VINHAS *et al.*, 2005; DA SILVA *et al.*, 2013).

$$ID = \frac{M_{v0}}{M_v} - 1 \quad (09)$$

Onde,  $M_{v0}$  representa a massa molar média das amostras não irradiadas ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) e  $M_v$  representa a massa molar média das amostras irradiadas ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

O grau de proteção do polímero exercido pelo aditivo P(%) representa o quanto o aditivo atua na diminuição do número de cisões ocorridas na cadeia polimérica quando estes são submetidos a diferentes doses de radiação (Equação 10) (VINHAS *et al.*, 2005; DA SILVA *et al.*, 2013).

$$P(\%) = \frac{ID_C - ID_s}{ID_s} \times 100 \quad (10)$$

Onde,  $ID_C$  representa o índice de degradação da solução polimérica não irradiada e,  $ID_s$  representa o índice de degradação da solução polimérica irradiada.

Os pesquisadores Da Silva *et al.* (2013) estudaram amostras de PVC comercial contendo uma mistura de sal de  $\text{CuCl}_2/\text{KI}$  (PVC/sal). As amostras foram irradiadas com radiação gama (cobalto 60) numa dose de 25 kGy. O sistema de PVC e PVC/sal mostrou uma diminuição nos valores de massas molares nas amostras irradiadas, refletindo efeito de cisões da cadeia principal. No entanto, o PVC/sal na concentração de 0,5% não apresentou índice de degradação com valor significativo. Este resultado sugere que o sal mantém o bom comportamento de estabilização radiolítica sobre o PVC. Além disso, o sal influenciou significativamente o Módulo de Young no PVC, aumentando sua rigidez.

Da Silva *et al.* (2015) avaliaram o PVC comercial, na forma de corpo de prova, contendo como aditivo o óleo da borra de café (OBC), em concentração de 0,50%. As amostras foram irradiadas com radiação gama de uma fonte de cobalto 60, na temperatura ambiente e na presença de ar atmosférico. Foram analisadas as interações entre o óleo e PVC, a influência do óleo nas propriedades mecânicas e a alteração na massa molar viscosimétrica. Concluiu-se que, o óleo extraído da borra, pode ser um importante aditivo para o PVC, que é um polímero bem versátil. Os resultados também mostraram uma excelente ação radioestabilizante do óleo da borra do café, sem alterar as propriedades mecânicas. Essa descoberta significa uma possível aplicação de um novo aditivo sustentável para a indústria do PVC.

### 3.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

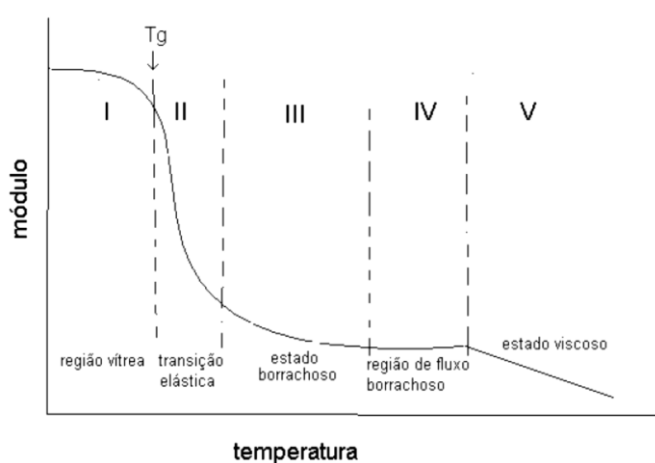
As propriedades mecânicas dos polímeros são controladas por parâmetros viscoelásticos. O mais importante parâmetro elástico é chamado de módulo de elasticidade. O módulo é a taxa entre a tensão aplicada e a correspondente deformação. A exemplo, pode-se citar o módulo de elasticidade, que é a razão entre a tensão e a deformação dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Esse módulo também é conhecido como módulo de *Young* e se aplica tanto à tração quanto à compressão, referindo-se à área transversal no início do ensaio (TEIXEIRA, 2013).

Polímeros apresentam diferentes resultados para experimentos dinâmicos e estáticos pela razão de que polímeros não são realmente elásticos, mas corpos viscoelásticos, ou seja, apresentam simultaneamente comportamento elástico (típico de sólidos) e viscoso (típico de líquidos). Assim valores do módulo obtidos por diferentes técnicas, nem sempre concordam com os valores da literatura (KREVELEN, 1990).

O módulo em função da temperatura apresenta uma curva muito característica que é obtida para os vários tipos de polímeros. Para um polímero amorfo como o PVC, a curva apresenta cinco regiões como mostra a Figura 12.

- Região I-** Resistência mecânica comparável à do vidro e ocorre abaixo da  $T_g$ .
- Região II-** Resistência mecânica semelhante a do couro.
- Região III-** Resposta elástica instantânea, pode ser alcançada  $30^\circ\text{C}$  acima da  $T_g$ .
- Região IV-** Região de baixa resistência mecânica.
- Região V-** Região característica de um líquido viscoso, sem qualquer evidência de recuperação elástica.

Figura 12 – Comportamento viscoelástico de polímeros amorfos.



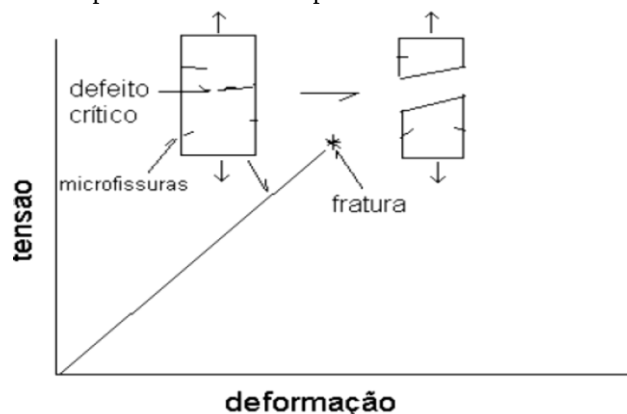
Onde: Para polímeros, geralmente, as unidades de módulo e temperatura são [MPa e  $^\circ\text{C}$ ], respectivamente.

Fonte: (KREVELEN, 1990).

Na Figura 12 é possível observar que na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) a rigidez do polímero decresce rapidamente.

As propriedades de resistência dos polímeros podem ser simplesmente ilustradas pelo diagrama de Tensão-Deformação que descreve o comportamento mecânico de um material. O PVC puro apresenta a curva de tensão x deformação característica de um material duro e quebradiço. Assim em geral, esse tipo de material apresenta alto módulo, não possui tensão de escoamento (tensão máxima sob o qual um material viscoelástico passa a comportar-se como um material viscoso). Possui ainda, moderada resistência à ruptura e baixo alongamento na ruptura. Na Figura 13, observa-se que a quebra do polímero se dá em um defeito crítico e micro fissões são percebidas antes e depois da quebra (KREVELEN, 1990).

Figura 13 – Comportamento do PVC puro sob tensão e mecanismo de quebra.



Onde: Para polímeros, geralmente, as unidades de tensão e deformação são [MPa e mm], respectivamente.

Fonte: KREVELEN, 1990.

### 3.7.1 Análise das Propriedades Mecânicas

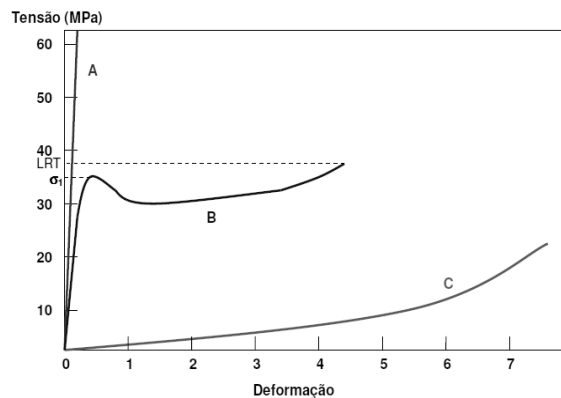
Existem vários tipos de ensaios para caracterizar as propriedades mecânicas de polímeros. Podendo ser estáticos, dinâmicos, destrutivos ou não destrutivos, de curta duração ou longa duração. A grande parte desses ensaios pode ser registrada por meio de curvas de Tensão-Deformação. A importância dos ensaios Tensão-Deformação deve-se às forças ou cargas a que os materiais são submetidos quando em serviço nas diversas aplicações industriais. As condições de serviços devem ser reproduzidas o mais fielmente possível em um ensaio de laboratório, de tal maneira que qualquer deformação decorrente de uma aplicação real não seja excessiva e não provoque fratura (COSTA *et. al.*, 1998).

Segundo Callister e Willian (2002), as propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas principalmente por:

1. Módulo de elasticidade de Young (E),
2. Resistência à tração máxima ou na ruptura (Força ou Tensão);
3. Resistência ao impacto.

Os comportamentos típicos Tensão-Deformação dos polímeros são mostrados na Figura 14, onde a curva (A) representa o comportamento de polímeros frágeis, que apresentam ruptura na região elástica; a curva (B) caracteriza uma região inicial elástica, seguida por escoamento e por uma Região de Deformação Plástica até atingir a Ruptura; a curva (C) é totalmente elástica, típica das borrachas, característica da classe dos elastômeros (CALLISTER & WILLIAM, 2002).

Figura 14 – Gráfico tensão-deformação para polímeros.



Sendo: LRT: Limite de resistência na ruptura; (A) Polímeros frágeis; (B) Região inicial elástica, seguida por escoamento e região de deformação Plástica; (C) Região totalmente elástica.  
Fonte: CALLISTER & WILLIAM, 2002.

O grau de deformação de um polímero depende da magnitude da tensão aplicada. A Tensão ( $\tau$ ) é definida pela Equação 11.

$$\tau = F / A_0 \quad (11)$$

Sendo:

- $F$  é a força aplicada, (lbf ou N);
- $A_0$  é área da seção transversal, (in<sup>2</sup> ou m<sup>2</sup>).

A Deformação ( $\varepsilon$ ) é definida de acordo com a Equação 12.

$$\varepsilon = [(l_i - l_0) / l_0] = \Delta l / l_0 \quad (12)$$

Na qual:

- $l_0$  é o comprimento inicial (mm);
- $l_i$  é o comprimento instantâneo (mm).

A quantidade  $l_i - l_0$  é denotada como  $\Delta l$  que significa a Elongação de Deformação (TEIXEIRA, 2013).

A tensão e deformação são proporcionais entre si (Equação 13).

$$\tau = E \cdot \varepsilon \quad (13)$$

Esta equação é Lei de Hooke e a constante de proporcionalidade  $E$  (em Psi ou MPa) é o módulo de elasticidade de Young. Este módulo pode ser interpretado como a rigidez ou uma resistência do material à deformação elástica. Quanto maior o módulo, tanto mais rígido é o material, ou menor é a deformação elástica que resulta da aplicação de uma dada tensão (CANEVAROLO, 2006).

O PVC é um polímero com alto valor de módulo de Young (E). No processamento o polímero é acrescido de aditivos ou misturado a outros polímeros de modo a criar uma mistura (blenda) com a ductilidade desejada.

Os estudos de Oliveira (1991) mostram que em relação ao comportamento mecânico do PVC, quando o polímero é exposto à radiação gama, o alongamento na ruptura é uma das propriedades mais sensíveis. Tal fato acontece devido às modificações nas interações intermoleculares influenciadas pela massa molecular do polímero que é modificada pela radiação quando ocorre cisão e/ou reticulação na cadeia principal. Tal explicação também foi concluída por Panzarini (1996), que encontrou uma diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) no PVC puro após irradiação, como consequência da cisão na cadeia principal do polímero.

### 3.8 PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística simples e de grande importância na observação dos fatores (variáveis controladas pelo experimentador que influenciam o sistema em estudo) e de suas interações para entender os processos que estão sendo monitorados em um determinado sistema. A resposta é a variável influenciada pelos fatores (BARROS *et al.*, 2010).

A aplicação do planejamento fatorial contribui para que se possa varrer o espaço amostral na busca das melhores condições de trabalho, bem como para tirar informações sobre as variáveis que afetam o sistema, reduzindo o trabalho laboratorial (SILVA *et al.*, 2010).

No planejamento de um experimento deve-se inicialmente determinar os fatores e as respostas de interesse que se quer estudar e o objetivo que se pretende alcançar com o experimento. Feito isso, deve-se especificar pelo menos dois níveis em que cada fator será avaliado. Nos planejamentos onde os fatores são estudados em apenas dois níveis, costuma-se identificar os níveis superior e inferior, respectivamente, com os sinais (+) e (-). A escolha de qual dos níveis será o superior e qual será o inferior é arbitrária e em nada afeta as conclusões finais do tratamento dos dados experimentais. Para o cálculo dos efeitos significativos cada fator apresenta um efeito principal, que pode ser definido como sendo a diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior desse fator. Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra, diz-se que elas interagem e pode-se calcular o valor do efeito de interação entre elas (BARROS *et al.*, 2010).

A estimativa da variância conjunta experimental ( $Sc^2$ ) é dada pela Equação 15.

$$Sc^2 = \frac{\sum (\nu_i s_i^2)}{\sum \nu_i} \quad (15)$$

Onde:

- $\nu_i$  é o número de graus de liberdade do i-ésimo ensaio.

Para determinação das incertezas e dos fatores significativos na variável resposta, faz-se necessário previamente obter a variância dos efeitos através da equação (16) ou (17).

$$V(efeito) = \frac{1}{n \cdot 2^{k-2}} Sc^2 \quad (16)$$

Onde:

- $k$  é o número de fatores do experimento;
- $n$  é o número de repetições.

Os desvios padrões dos efeitos são obtidos através da equação (17).

$$s(efeito) = \sqrt{V(efeito)} \quad (17)$$

Para decidir se os efeitos calculados (principais e de interação) são estatisticamente significativos, devem-se avaliar os seus intervalos de confiança usando a distribuição t de Student com 95% de confiança. Na distribuição de t de Student o intervalo de confiança dos fatores obtidos **não** deverá incluir o valor zero dentro de seu intervalo. Caso possua o valor zero, os efeitos estimados não serão estatisticamente significativos (Equação 18 e 19) (BARROS *et al.*, 2010).

$$índice = t_{\nu} \cdot s(efeito) \quad (18)$$

$$IC = \text{valordoefeitocalculado} \pm \text{índice} \quad (19)$$

Onde:

- $\nu$  é o número de graus de liberdade utilizado na tabela de distribuição de t-Student;
- IC é o intervalo de confiança dos fatores atribuídos ao experimento.

### 3.9 QUIMIOMETRIA

A quimiometria é uma área da química destinada à análise de dados de natureza multivariada. Os instrumentos analíticos atuais têm a capacidade de produzir rapidamente um grande número de respostas, gerando a necessidade de métodos matemáticos e estatísticos mais robustos para tratar os dados gerados (CORREIA *et al.*, 2007).

As técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões (RP) utilizam ferramentas matemáticas e estatísticas que permitem explorar os resultados obtidos por meio de análises químicas, e assim, verificar a existência de similaridades e diferenças entre as amostras que

estejam relacionadas diretamente a sua composição química (CORREIA *et al*, 2007). Entre as técnicas de RP não supervisionadas, destaca-se a Análise de Componentes Principais (PCA). Utilizada apenas para examinar similaridades ou diferenças entre amostras, bem como para identificar a formação de padrões no espaço multidimensional (CORREIA *et al*, 2007).

Neste trabalho foi utilizada a técnica de reconhecimento de padrões, não supervisionada, a partir dos espectros no infravermelho MIR por Análise de Componentes Principais.

### 3.9.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

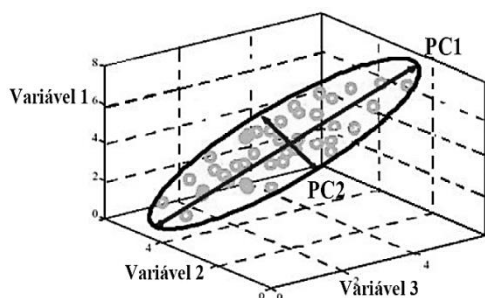
A Análise de Componentes Principais é uma das ferramentas chave da análise estatística multivariada, como uma sofisticada técnica amplamente utilizada na redução das dimensões, fornecendo uma observação visual do banco de dados (DONG *et al.*, 2012).

O método de Análise de Componentes Principais permite detectar padrões ou agrupamentos de amostras com características semelhantes; estabelecer quais variáveis são correlacionadas ou redundantes e observar amostras anômalas (ADAMS, 1995).

A PCA é uma ferramenta exploratória projetada por Karl Pearson (PEARSON, 1901), que consiste em uma manipulação matemática da matriz de dados espectrais ( $X$ ) a fim de representar as variações presentes em muitas variáveis através de um número menor de fatores, preservando o máximo de informação (CORREIA & FERREIRA, 2007). Isso é possível pela combinação linear das variáveis originais, constituindo um novo sistema de eixos ortogonais entre si, denominados componentes principais (PC), fatores ou variáveis latentes (VL) (FERREIRA *et al*, 1999). As coordenadas das amostras no novo sistema de eixos das PC's são chamadas de escores. A contribuição que cada variável original exerce sobre uma determinada PC é denominada peso (*loading*), que pode ser definida como sendo o cosseno do ângulo entre o eixo da variável e o eixo da PC. Assim, cada amostra passa a ser representada por um ponto no espaço multidimensional, do qual é possível extrair informações sobre a mesma e/ou sobre agrupamentos ou classes que apresentem características semelhantes (CORREIA *et al*, 2007).

Assumindo  $N$  números de PC's extraídas no total, serão obtidos  $N$  vetores com ordem decrescente de informação. As primeiras PC's têm o máximo de informação expressa em variância (Figura 15). Então, espera-se que os gráficos de PC's construídas em duas ou três dimensões sejam suficientes para avaliar a distribuição dos dados (DONG *et al.*, 2012).

Figura 15 – Distribuição espacial das duas primeiras PC's.



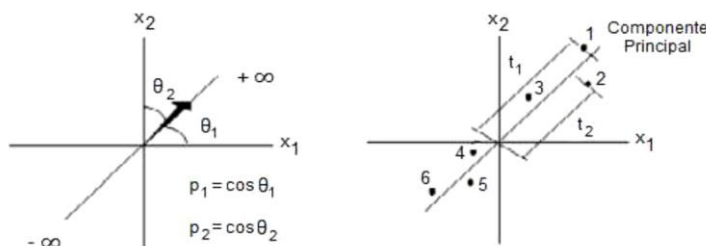
Fonte: OLIVEIRA, 2008).

Os cálculos das componentes principais estão relacionados com a determinação de autovetores e autovalores, que são extraídos de  $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ , onde  $\mathbf{X}$  é a matriz contendo os dados em várias dimensões. Os autovalores ( $\lambda$ ) mostram o quanto de variabilidade cada fator remove da matriz  $\mathbf{X}$ . Os escores são denotados pela matriz  $\mathbf{T}$ . Os *loadings* (linhas de  $\mathbf{p}$ ) são os autovetores do produto da matriz  $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ . Significa que todo  $\mathbf{p}$  satisfaz a Equação (20).

$$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})\mathbf{p} = \lambda \mathbf{p} \quad (20)$$

Para ilustrar o significado dos vetores  $\mathbf{t}$  (*scores*) e  $\mathbf{p}$  (*loadings*) a Figura 16 mostra no plano bidimensional, duas variáveis  $x_1$  e  $x_2$ . Os *scores* são as projeções das amostras na direção da componente principal e os *loadings* são os cossenos dos ângulos formados entre a componente principal e cada variável (GELADI & KOWALSKI, 1986).

Figura 16 – Representação das PC's no plano bidimensional.



Fonte: GELADI & KOWALSKI, 1986.

Entretanto, vale salientar que a PCA permite apenas a realização de uma análise exploratória dos dados. Para classificar uma amostra futura como pertencente a um ou mais agrupamentos inicialmente caracterizados utilizam-se técnicas de RP supervisionados, (PONTES, 2009).

No trabalho de Mitchell *et al.* (2013) foram desenvolvidos diferentes métodos de identificação de materiais polímeros, plastificados ou não, sua degradação, utilizando a Análise de Componentes Principais dos espectros FTIR obtidos por Reflectância Total Atenuada (ATR).

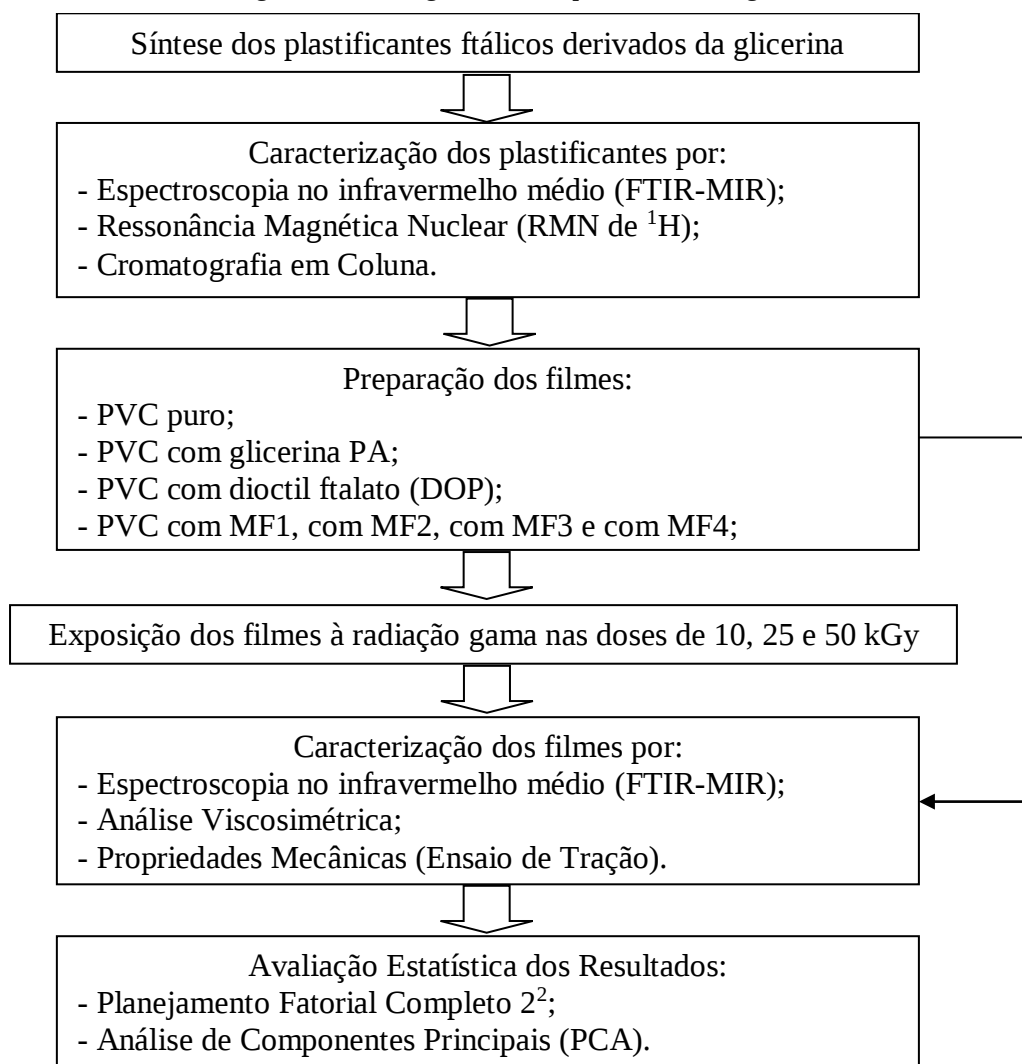
Silva *et al.*(2009) utilizou a Análise de Componentes Principais dos espectros no infravermelho para avaliar a contaminação da água, por hidrocarbonetos aromáticos e combustíveis, em diferentes filmes de PVC plastificados.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O PVC em pó foi fornecido pela Braskem S.A.; o plastificante dioctil ftalato (DOP) pela Scandiflex do Brasil S.A; o tetrahydrofurano (THF), acetona ( $C_3H_6O$ ), n-pentano ( $C_5H_{12}$ ), ácido clorídrico (HCl), piridina ( $C_5H_5N$ ) e glicerol ( $C_3H_8O_3$ ), utilizados foram da marca Vetec. O ácido ftálico ( $C_6H_4(COOH)_2$ ) e o ácido *p*-toluolbenzenossulfônico (PTSA) utilizados foram da Sigma-Aldrich. A piridina e o tetrahydrofurano passaram por um processo de secagem por destilação antes de iniciar o processo de síntese dos plastificantes ftálicos, em hidróxido de potássio (KOH) e em sódio metálico (Na), respectivamente.

O fluxograma das etapas executadas na pesquisa está esquematizado na Figura 17.

Figura 17 – Fluxograma das etapas de metodologia.



## 4.1 SÍNTESE DOS PLASTIFICANTES FTÁLICOS DA GLICERINA

### 4.1.1 Secagem da Piridina

A secagem tanto da piridina quanto do tetrahidrofurano são fundamentais para síntese dos plastificantes ftálicos derivados da glicerina, pois esta reação ocorre em meio anidro, devido à ocorrência de degradação dos produtos em presença de água.

Nesse processo, adicionou-se a piridina em hidróxido de potássio (KOH) em um balão de destilação com refluxo em atmosfera inerte, gás nitrogênio (N<sub>2</sub>). Após entrar em ebulição, deixou-se o sistema em refluxo durante um período de 3 horas.

### 4.1.2 Secagem do Tetrahidrofurano

A secagem do THF foi realizada em presença de sódio metálico (Na) cortado em fatias e com quantidades significativas de Benzofenona, até que a solução apresentasse coloração roxa escura (quantidade proporcional à quantidade de solvente e sódio). A montagem do sistema de vidraria de secagem foi idêntica ao da piridina. Após a solução entrar em ebulição, deixou-se o sistema em refluxo durante um período de 3 horas.

### 4.1.3 Síntese da Glicerina Protegida

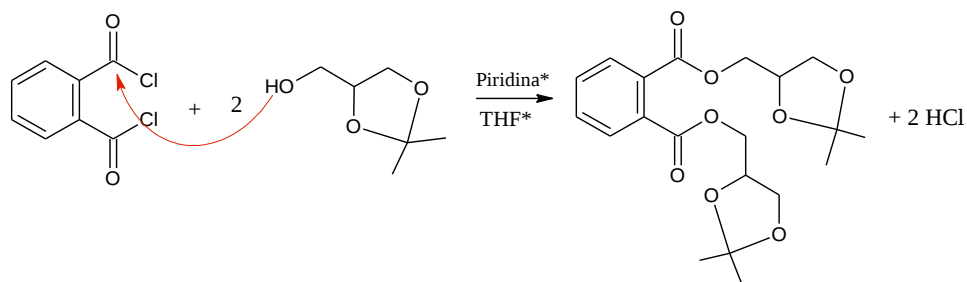
Durante a reação de síntese da glicerina protegida, o acoplamento da glicerina PA, diretamente, aos cloretos de ácido leva a misturas de produtos de aplicação limitada, pois são difíceis de separar, tornando inviável uma formulação adequada dos plastificantes. Para contornar essa dificuldade, empregou-se a proteção da glicerina na forma de diacetal, com o objetivo de permitir apenas um grupo hidroxila livre na molécula e aumentar a seletividade do processo. A proteção da glicerina se dá facilmente na presença de acetona seca (cetalização) e ácido *p*-toluilbenzenossulfônico (PTSA) como catalisador, fornecendo a reação de síntese da glicerina protegida, bom rendimento e facilidade de isolamento (BELKADI & OTHMAN, 2006).

A reação de síntese da glicerina protegida (denominada MF1) foi realizada adicionando a glicerina PA (109 mmol, 10,0 g) com os reagentes: acetona PA (30,0 mL), *n*-pentano PA (30,0 mL) e com o catalisador ácido *p*-toluilbenzenossulfônico (2,62 mmol, 0,5 g). A reação ocorreu liberando água em um sistema de refluxo, balão mais Dean-Stark, sob agitação, a temperatura de 42±1°C, por um período de 48 horas (Figura 18). A superfície da vidraria foi coberta com papel alumínio para estabilizar a temperatura.



dos ftalatos ocorreu em meio polar aprótico, levando aos orto-ftalatos de glicerina protegida (MF2).

Figura 20 – Síntese do derivado orto-ftálico da glicerina protegida - MF2.



Fonte: o autor.

Essa reação de esterificação ocorreu sob ausência de umidade. Primeiro a glicerina protegida dissolvida em tetrahidrofurano foi adicionada ao balão, retirou-se todo ar presente na parte interna da vidraria com uma bomba a vácuo e adicionou-se um gás inerte (nitrogênio  $N_2$ ). Posteriormente, adicionou-se o cloreto ftálico dissolvido em tetrahidrofurano formando uma mistura. Agitou-se para homogeneizar a mistura. Gotejou-se lentamente 0,4 mL de piridina a mistura sob agitação, formou-se um precipitado sólido de aspecto gelatinoso. Deixou-se a reação ocorrendo, com agitação em atmosfera inerte, a temperatura ambiente (aproximadamente  $25^\circ C$ ), por cerca de três horas.

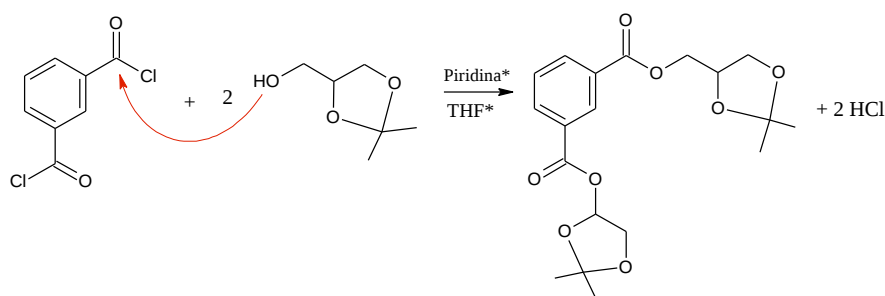
Após esse período, realizou-se a primeira extração: dissolvendo-se o produto reacional formado em 20,0 mL de acetato de etila ( $C_4H_8O_2$ ); em um funil de separação realizou-se a extração utilizando 10,0 mL de HCl 10% (parte do HCl 10% foi utilizado para arrastar o sólido gelatinoso não dissolvido pelo acetato de etila). Depois de separada a fase orgânica, realizou-se a segunda extração com 10,0 mL de bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ) saturado. Depois de separada a fase orgânica, realizou-se a terceira extração com 10,0 mL de cloreto de sódio ( $NaCl$ ) saturado. Após serem realizadas as extrações, filtrou-se a fase orgânica e rotaevaporou-se o filtrado para retirar o excesso de solventes. Retiraram-se alíquotas do produto formado para caracterização por cromatografia em placa (Eluente: solução Acetato de Etila/Hexano 3:7), espectroscopia no infravermelho médio (FTIR-MIR) e ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1H$ ). Deixou-se o produto reacional no alto vácuo (liofilizador) durante horas para retirada completa dos solventes e armazenou-o em um dessecador por alguns dias para retirada de eventual umidade.

#### 4.1.5 Síntese do Isoftalato de Glicerina Protegida

Para realização da síntese do derivado meta-ftálico de glicerina protegida (Figura 21) (denominada MF3), pesou-se 0,5 g do cloreto de isoftaloíla em um tubo de penicilina. A ele

foi adicionado 1,0 mL de tetrahidrofurano (THF). Pesou-se aproximadamente 0,65 g de MF1 em um balão de duas bocas, onde se adicionou 1,0 mL THF (antes de pesar o MF1, retirou-se todo ar de dentro do balão com a bomba à vácuo, trocando todo ar interno por nitrogênio). Posteriormente, adicionou-se o cloreto de isoftaloíla dissolvido em THF no balão, lavando-se o tubo de penicilina com 2,0 mL de THF (sendo esta mistura inserida posteriormente ao balão). Na sequência, gotejou-se lentamente 0,4 mL de piridina e agitou-se a mistura reacional por aproximadamente 3 horas. Em seguida, realizou-se a extração do produto, adicionando 10,0 mL de acetato de etila e 10,0 mL de HCl 10%. Uma segunda extração foi realizada com 10,0 mL de uma solução de NaHCO<sub>3</sub> saturada. Após separação das fases, descartou-se a fase aquosa e a fase orgânica foi filtrada em algodão hidrofílico e lavada com acetato de etila. Rotaevaporou-se o produto reacional para a remoção do excesso de solvente. Deixou-se o produto no alto vácuo (liofilizador) durante aproximadamente 3 horas para retirada completa dos solventes e armazenou-o em um dessecador por alguns dias para retirada de eventual umidade.

Figura 21 – Síntese do derivado isoftálico da glicerina protegida - MF3.



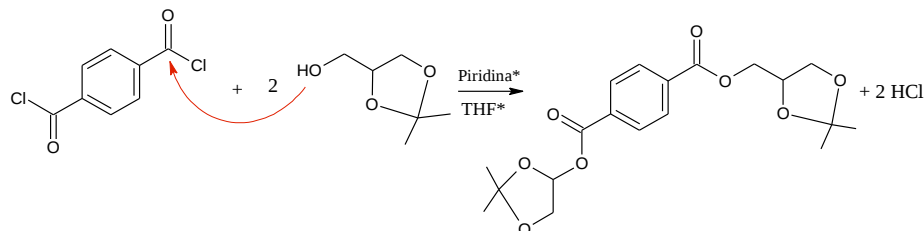
Fonte: o autor.

#### 4.1.6 Síntese do Tereftalato de Glicerina Protegida

Para realização da síntese do derivado para-ftálico de glicerina protegida (Figura 22) (denominada MF4), pesou-se 0,5 g do cloreto de tereftaloíla em um tubo de penicilina. A ele foi adicionado 1,0 mL de tetrahidrofurano (THF). Pesou-se aproximadamente 0,65 g de MF1 em um balão de duas bocas, onde se adicionou volume de 1,0 mL THF (antes de pesar o MF1, retirou-se todo ar de dentro do balão com a bomba à vácuo, trocando todo ar interno por nitrogênio). Posteriormente, adicionou-se o cloreto de tereftaloíla dissolvido em THF no balão, lavando-se o tubo de penicilina com 2,0 mL de THF (sendo esta mistura inserida posteriormente ao balão). Na sequência, gotejou-se lentamente 0,4 mL de piridina e agitou-se a mistura reacional por aproximadamente 3 horas. Em seguida, realizou-se a extração do produto, adicionando 10,0 mL de acetato de etila e 10,0 mL de HCl 10%. Uma segunda extração foi realizada com 10,0 mL de uma solução de NaHCO<sub>3</sub> saturada. Após separação das

fases, descartou-se a fase aquosa e a fase orgânica foi filtrada em algodão hidrofílico e lavada com acetato de etila. Rotaevaporou-se o produto reacional para a remoção do excesso de solvente. Deixou-se o produto no alto vácuo (liofilizador) durante aproximadamente 3 horas para retirada completa dos solventes e armazenou-o em um dessecador por alguns dias para retirada de eventual umidade.

Figura 22 – Síntese do derivado tereftálico da glicerina protegida - MF4.



Fonte: o autor.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS

A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) médio (MIR) e a ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$ ) foram utilizados para identificar os grupos químicos das moléculas sintetizadas. No FTIR, os plastificantes sintetizados foram dissolvidos em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e avaliados utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr) em um espectrofotômetro FT-IR Bruker modelo modelo Tensor 27, nos seguintes parâmetros: resolução:  $8\text{cm}^{-1}$ ; número de varreduras: 16scans; método de análise: Transmissão Direta; unidade de medida: Transmitância; região espectral de  $4.000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . As análises de ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$ ) realizaram-se através da dissolução dos produtos em tetrahidrofurano (THF) deuterado em um equipamento Varian Unity Plus a  $300\text{ MHz}$ .

#### 4.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS DE PVC

Realizou-se a preparação de diferentes filmes de poli(cloreto de vinila) pelo método de evaporação do solvente “*casting*” (VINHAS, 2004). Utilizou-se o solvente tetrahidrofurano ( $40,0\text{ mL}$ ) para solubilização do PVC em pó, com e sem plastificante, em placa de petri. Produziu-se filmes de PVC puro (controle), PVC com glicerol, PVC com dioctil ftalato (DOP), PVC com glicerina protegida (MF1) e PVC com plastificante ftálico derivado da glicerina (MF2). Utilizou-se, em todos os filmes, a proporção 80% de PVC e 20% de plastificante em massa. Depois de formados, deixaram-se os filmes em um dessecador durante um período de três semanas para remoção de todo solvente. O solvente empregado foi o tetrahidrofurano.

#### 4.4 EXPOSIÇÃO DOS DIFERENTES FILMES À RADIAÇÃO GAMA

Os filmes de PVC puro e de PVC aditivados foram irradiados à temperatura ambiente nas doses de 10, 25 (dose de esterilização) e 50 kGy; e analisados suas propriedades viscosimétricas, espectroscópicas e mecânicas. As amostras foram irradiadas por raios gama provenientes de uma fonte de Cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ) em equipamento Gammacell, modelo GS 220, taxa de dose 7,65 kGy/h, pertencente ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco.

#### 4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DOS FILMES DE PVC

A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para identificar as possíveis interações e alterações entre os grupos químicos da molécula do PVC irradiados e não irradiados.

Obtiveram-se os espectros no infravermelho médio (MIR) dos filmes de poli(cloreto de vinila), com e sem plastificante, utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 Spectrometer, com os seguintes parâmetros: resolução:  $8\text{ cm}^{-1}$ ; número de varreduras: 16 scans; método de análise: Transmissão Direta; unidade de medida: Transmitância; região espectral de  $4.000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ .

Mudanças na propriedade ótica dos corpos de prova antes e após irradiação foram avaliadas com a análise da transmitância (T). A transmitância é definida como sendo a razão entre a energia transmitida (I) e a incidente ( $I_0$ ) de uma fonte luminosa que atravessa a amostra representada pela Equação 21, conforme ASTM D1003.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (21)$$

#### 4.6 ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA

Neste ensaio utilizou-se um viscosímetro modelo Cannon-Fenske de 75 mm para a leitura dos tempos de efluxo das soluções poliméricas e do solvente, de forma a determinar os parâmetros viscosimétricos, como a viscosidade cinemática e a massa molar média dos filmes de poli(cloreto de vinila) puro e poli(cloreto de vinila) plastificado. Realizou-se o experimento em duplicata das medidas de tempo de escoamento à temperatura constante de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  (em banho termostático). O viscosímetro utilizado foi previamente limpo, utilizando hexano, e seco, utilizando uma bomba a vácuo, antes da caracterização da viscosidade.

No experimento, deixou-se o PVC dissolvendo em THF por 48 horas. Carregou-se o viscosímetro com a solução polimérica e antes de iniciar a análise, esperou-se por 10 minutos para que a temperatura da amostra atingisse o equilíbrio com a temperatura do banho.

Posteriormente, utilizou-se uma pêra de laboratório para posicionar a solução polimérica acima do primeiro menisco do viscosímetro e, com ajuda de um cronômetro, determinou-se o tempo para a solução polimérica escoar do primeiro menisco para o segundo menisco (tempo de efluxo).

Adotou-se uma concentração padrão de 0,6g/dL dos filmes de PVC dissolvidos em tetrahidrofurano (THF), por ser um valor intermediário do intervalo de concentração de 0,1 e 0,8 g/dL. Neste intervalo, as viscosidades relativas ( $\eta_{rel}$ ) das soluções poliméricas satisfazem a condição de  $1 < \eta_{rel} < 2$ , na qual o modelo é linear bem definido (VINHAS *et al.*, 2005; DA SILVA *et al.*, 2013).

A partir dos tempos médios de efluxo foram determinadas as viscosidades relativas ( $\eta_{rel}$ ), a partir desta às viscosidades específicas ( $\eta_{esp}$ ) e desta às reduzidas ( $\eta_{red}$ ) das soluções poliméricas e do solvente, conforme as equações apresentadas. As viscosidades intrínsecas  $[\eta]$  das soluções poliméricas foram determinadas pela equação de Solomon-Ciuta. A partir desta equação, calculou-se a massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ) por meio da relação de Mark-Houwink-Sakurada. Para o poli(cloreto de vinila) em tetrahidrofurano, a 25°C, conforme citados na literatura,  $a = 0,766$  e  $K = 15 \times 10^{-5}$  dL/g (VINHAS *et al.*, 2005; DA SILVA *et al.*, 2013).

Utilizando os tempos de efluxo para o cálculo da massa molar média, determinou-se, também, a viscosidade cinemática das soluções poliméricas através da Equação (22).

$$\mu = k \cdot t \quad (22)$$

Onde,  $\mu$  é a viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s),  $k$  é a constante do viscosímetro conforme o fabricante ( $k = 0,002123$  mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>) e,  $t$  é o tempo de efluxo médio (s).

#### 4.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Analisou-se as propriedades mecânicas dos filmes de poli(cloreto de vinila) puro e poli(cloreto de vinila) plastificado, em triplicata, em uma máquina universal de ensaio de tração, marca EMIC modelo DL-500MF conforme a norma ASTM D882 (*Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheathing*), a temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ), sem controle de umidade, nas seguintes condições: velocidade de ensaio: 1mm/s; distância inicial entre as garras: 30 mm; dimensão do corpo de prova: 2,5 x 7,5 cm com espessura de  $0,90 \pm 0,01$  mm. As propriedades estudadas foram força máxima na ruptura (N), tensão máxima na ruptura (MPa), deformação (mm), deformação específica (%) e módulo de elasticidade de Young (MPa).

#### 4.8 PLANEJAMENTO FATORIAL

Uma avaliação mais detalhada sobre a influência de cada plastificante na formulação dos filmes pode ser realizada através de um planejamento fatorial. Como se trata da avaliação da atuação de um aditivo plastificante, a variável resposta avaliada foi a elongação do polímero (mm). Construiu-se um planejamento fatorial completo  $2^2$  com repetição (em triplicata) para observar a influência dos fatores: *Dose de radiação gama (kGy)* e do *aditivo plastificante* utilizado. Utilizou-se como referência a dose de esterilização de artefatos médico-hospitalares de 25 kGy e, como controle (referência), os valores dos filmes não irradiados. Também, foram utilizados os valores referentes aos filmes plastificados comparados aos não plastificados (filmes de PVC puro), conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Fatores e níveis do planejamento fatorial completo  $2^2$ .

| Fator                     | Nível |       |
|---------------------------|-------|-------|
|                           | ( - ) | ( + ) |
| 1. Dose de radiação (kGy) | 0     | 25    |
| 2. Plastificante          | com   | sem   |

#### 4.9 ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Os espectros dos filmes de poli(cloreto de vinila) no infravermelho MIRsão usados na construção da matriz **X** e utilizados para realização do método de reconhecimento de padrões por Análise de Componentes Principais (PCA), através do software *The Unscrambler*, versão 9.2, da CAMO S/A.

Os valores da espectroscopia noinfravermelho médio dos filmes de poli(cloreto de vinila), com e sem plastificantes, antes e após a radiação gama, foram avaliados através da técnica quimiométrica PCA e, essa análise, fornece informações dos valores médios, desvios e correlações dos parâmetros analisados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 REAÇÕES DE SÍNTESE

As reações de síntese dos aditivos plastificantes derivados da glicerina realizadas neste trabalho foram satisfatórias. As sínteses da glicerina protegida (MF1) apresentaram: rendimento médio de  $73,45 \pm 14,32\%$  e, média de  $10,5636 \pm 2,0608$  g de produto. As sínteses do derivado ftálico da glicerina (MF2) apresentaram: rendimento médio de  $35,85 \pm 1,67\%$  e, média de  $0,2673 \pm 0,125$ g de produto plastificante. As sínteses do derivado isoftálico da glicerina (MF3) apresentaram: rendimento médio de  $24,36 \pm 2,78\%$  e, média de  $0,2382 \pm 0,027$  g de produto plastificante. As sínteses do derivado tereftálico da glicerina (MF4) apresentaram: rendimento médio de  $84,91 \pm 2,89\%$  e, média de  $0,8239 \pm 0,0281$  g de produto plastificante (Apêndice A).

### 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS

Os produtos reacionais sintetizados MF1, MF2 e MF3 foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear (RMN de  $^1\text{H}$ ) e por espectroscopia no infravermelho médio (FT-IR/MIR). A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos por RMN de  $^1\text{H}$ . Observa-se, de forma inequívoca, que os produtos brutos obtidos nos processos de síntese de MF1 e MF2 são semelhantes aos produtos puros (purificados em cromatografia em coluna). O espectro RMN do plastificante MF3 apresentou determinada quantidade de impurezas, entretanto, podemos afirmar que todos os processos de síntese destes produtos ocorreram como o esperado.

Figura 23 – Estrutura química do MF1 para a análise RMN.

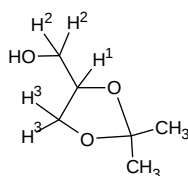
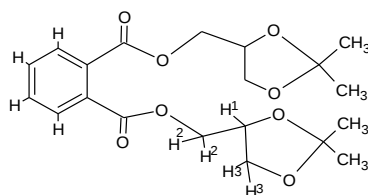


Tabela 3 – RMN de  $^1\text{H}$  para o MF1.

| Produto     | RMN de $^1\text{H}$                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MF1 (bruto) | $^1\text{H}$ RMN (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ , ppm = 4,26-4,19 (m, 1H, <b>H-1</b> ), 4,04 (dd, 1H, <b>H-2</b> ), 3,78 (dd, 1H, <b>H-2</b> ), 3,73 (dd, 1H, <b>H-3</b> ), 3,59 (dd, 1H, <b>H-3</b> ), 2,31 (s, 1H, OH), 1,30 (s, 3H, <b>CH</b> <sub>3</sub> ), 1,23 (s, 3H, <b>CH</b> <sub>3</sub> ). |
| MF1 (puro)  | $^1\text{H}$ RMN (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ , ppm = 4,13-4,06 (m, 1H, <b>H-1</b> ), 3,91 (dd, 1H, <b>H-2</b> ), 3,63 (dd, 1H, <b>H-2</b> ), 3,73 (dd, 1H, <b>H-3</b> ), 3,47 (dd, 1H, <b>H-3</b> ), 3,34 (s, 1H, OH), 1,30 (s, 3H, <b>CH</b> <sub>3</sub> ), 1,23 (s, 3H, <b>CH</b> <sub>3</sub> ). |

A figura 24 mostra a estrutura química de derivado orto-ftálico – MF2 para análise por ressonância magnética nuclear (RMN).

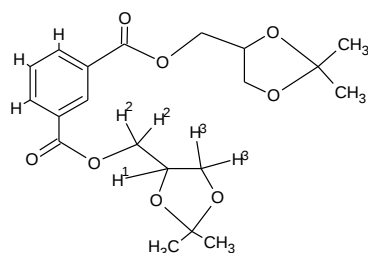
Figura 24 – Estrutura química do MF2 para a análise RMN.

Tabela 4 – RMN de  $^1\text{H}$  para o MF2.

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MF2<br>(bruto) | $^1\text{H}$ RMN (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ , ppm = 7,54-7,23 (m, 2H, ArH), 7,55-7,52 (m, 2H, ArH), 4,36-4,31 (m, 6H, <b>H-2 e H-1</b> ), 4,11 (dd, 2H, <b>H-3</b> ), 3,81 (dd, 2H, <b>H-3</b> ), 1,43 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1,36 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ).                          |
| MF2<br>(puro)  | $^1\text{H}$ RMN (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ , ppm = 7,78-7,75(m, 2H, ArH), 7,72-7,69 (m, 2H, ArH), 4,83-4,31 (m, 4H, <b>H-2</b> ), 4,24-4,19 (m, 2H, <b>H-1</b> ), 4,05 (dd, 2H, <b>H-3</b> ), 3,74 (dd, 2H, <b>H-3</b> ), 1,32 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1,28 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ). |

A figura 25 mostra a estrutura química de derivado isoftálico - MF3 para análise por ressonância magnética nuclear (RMN).

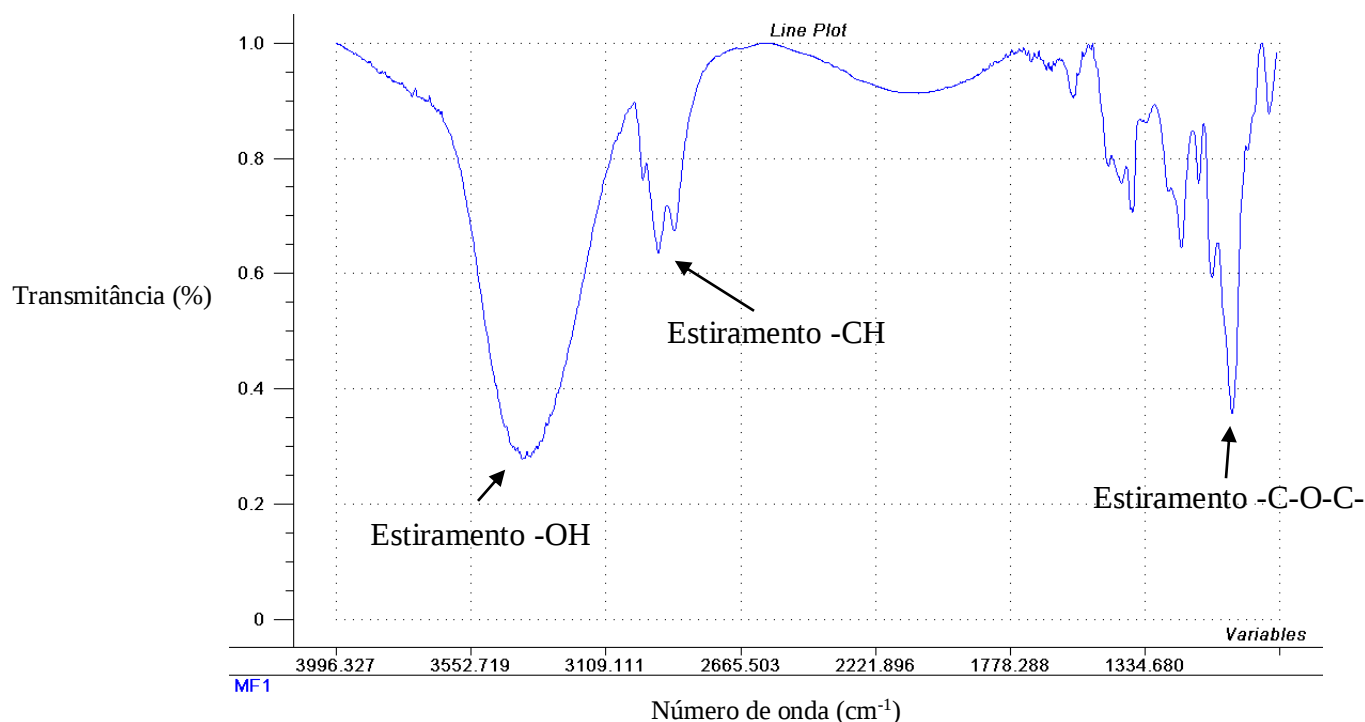
Figura 25 – Estrutura química do MF3 para a análise RMN.

Tabela 5 – RMN de  $^1\text{H}$  para o MF3.

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MF3<br>(bruto) | $^1\text{H}$ RMN (300 MHz, $\text{DMSO}$ ): $\delta$ , ppm = 8,53 (s, 1H, ArH), 8,37 (dd, 2H, ArH), 7,73 (t, 1H, ArH), 4,43-4,40 (m, 4H, <b>H-2</b> ), 4,33-4,29 (m, 2H, <b>H-1</b> ), 4,09 (dd, 2H, <b>H-3</b> ), 3,84-3,80 (m, 2H, <b>H-3</b> ), 1,34 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1,29 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ). |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

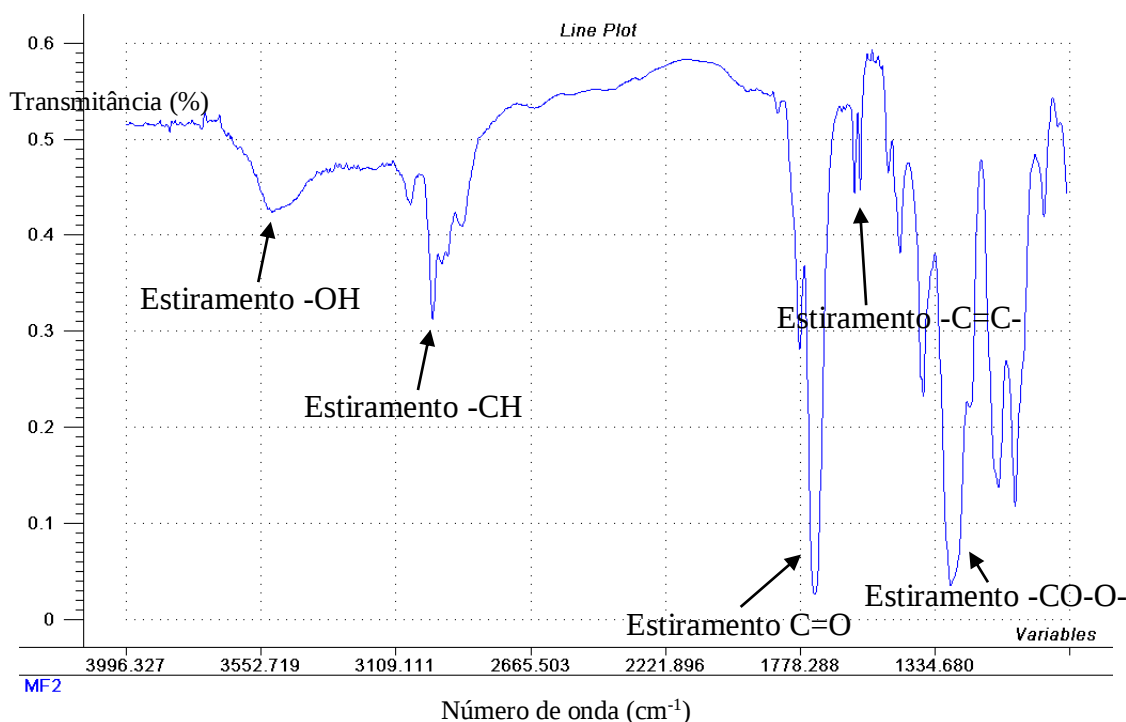
A Figura 26 mostra o espectro FT-IR/MIR da síntese da glicerina protegida bruta (MF1 bruto). O espectro obtido revelou as bandas características da hidroxila, referente ao estiramento da ligação (-OH), na faixa  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , proveniente da glicerina (função álcool). A banda de estiramento de deformação axial (-CH) alifático de grupos metílicos ( $\text{sp}^3$ ) é observada na faixa  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ . O aparecimento de bandas na faixa de  $1400\text{ e }1300\text{ cm}^{-1}$  são provenientes das deformações de (-CH) alifático. A banda de estiramento (-C-O-C-) alifático está na faixa  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . A análise FT-IR/MIR demonstrou que não houve a formação da carbonila e de nenhum outro pico diferente da glicerina comercial.

Figura 26 – Espectro IV da síntese de glicerina protegida bruta (MF1 bruto).



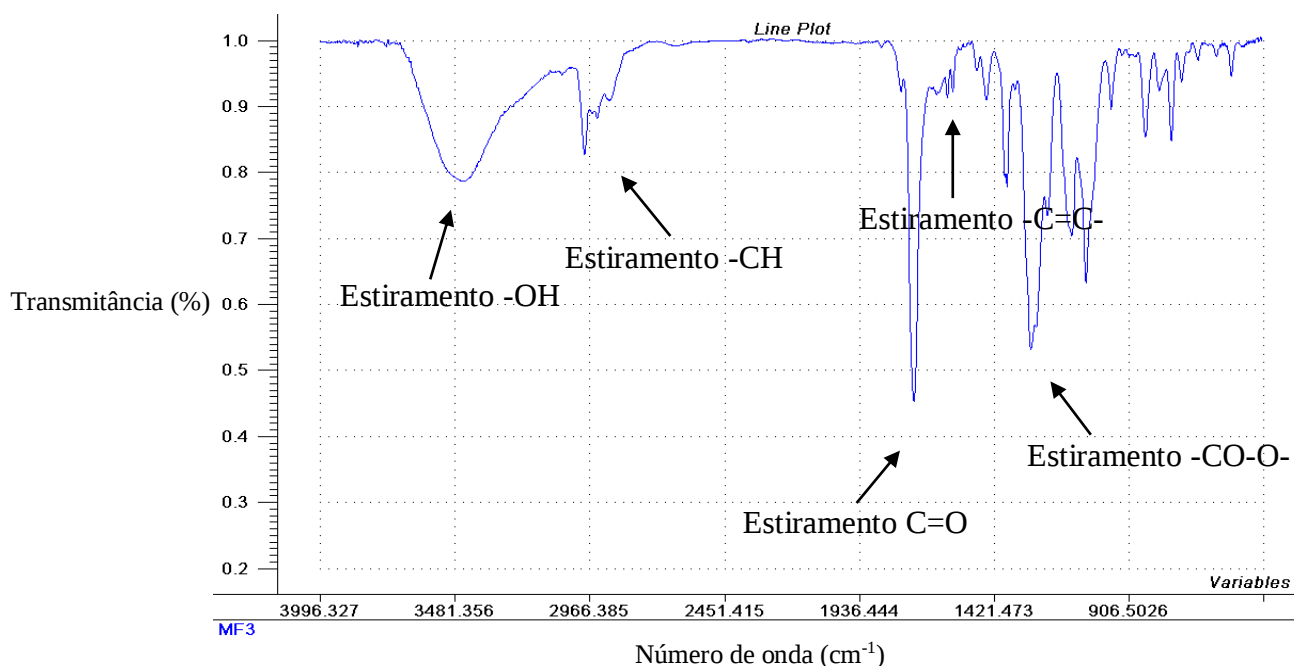
A Figura 27 mostra o espectro FT-IR/MIR da síntese do derivado ortoftálico de glicerina protegida bruta (MF2 bruto). A absorção entre 3100 – 2850 cm<sup>-1</sup> no espectro corresponde à deformação axial de (-CH). Nesta faixa as bandas com menor frequência são características do estiramento de (-CH) de aromático, enquanto que bandas observadas com maior frequência representam as ligações (-CH) (sp<sup>3</sup>) de carbono alifático. O espectro do plastificante apresenta uma banda característica entre 1790-1680 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento (C=O) em ésteres conjugados, ou seja, esta banda está associada ao estiramento da carbonila (C=O) de grupamento éster. Marcilla *et al* (2008) associaram a banda encontrada próximo de 1740cm<sup>-1</sup> à ligação (C=O) dos plastificantes (ftalatos e adipatos) em seu estudo sobre migração do PVC plastificado. Outra evidência da presença de aromáticos na estrutura são as bandas com baixa intensidade (vibrações esqueleto-dubletes) representando as ligações (-C=C-) encontradas em torno de 1610 a 1580 cm<sup>-1</sup> e na faixa 1500–1450 cm<sup>-1</sup> indicando a presença de núcleo aromático. Os picos apresentados entre 1400-1300 cm<sup>-1</sup> são provenientes das deformações angulares de (-CH) alifático. O espectro de infravermelho mostra bandas de absorção correspondentes à formação de grupamento éster (-CO-O-) na faixa entre 1373 – 1240 cm<sup>-1</sup> e, na faixa entre 1207-1060 cm<sup>-1</sup>, representam as ligações de estiramento simétrico de éter (-C-O-C-) (LOPES&FASCIO, 2004).

Figura 27 – Espectro IV do derivado orto-ftálico de glicerina (MF2 bruto).



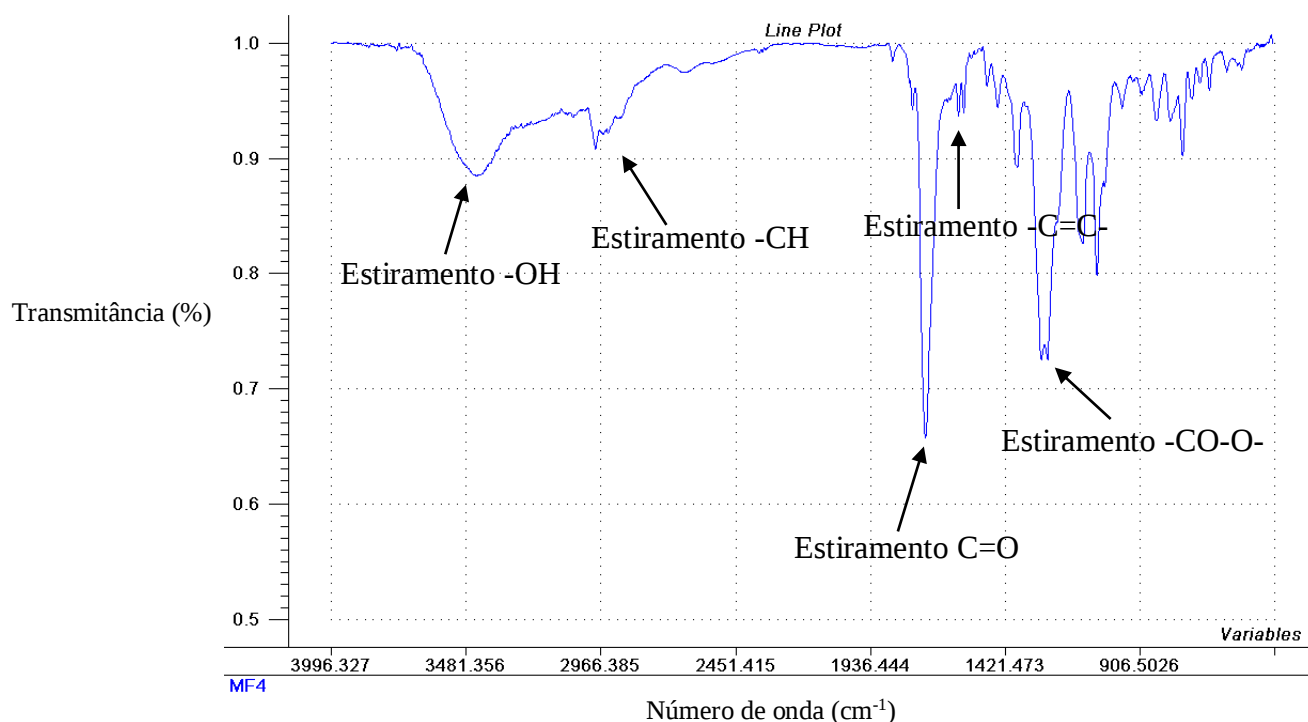
A Figura 28 mostra o espectro FT-IR/MIR da síntese do derivado isoftálico de glicerina protegida bruta (MF3 bruto). A absorção entre 3100 – 2850 cm<sup>-1</sup> neste espectro corresponde à deformação axial de (-CH), onde as bandas com menores frequências são características do estiramento de (-CH) de aromático, enquanto que bandas observadas com maiores frequências representam as ligações (-CH) (sp<sup>3</sup>) de carbono alifático. O pico acentuado entre 1790-1680 cm<sup>-1</sup>, está associado ao estiramento da carbonila (C=O) de grupamento éster conjugado. De acordo com Marcilla *et al* (2008), esta banda encontrada próximo de 1740 cm<sup>-1</sup>, está associada à ligação (C=O) dos plastificantes ftálicos no mesmo estudo mencionado anteriormente. A presença de aromáticos na estrutura está associada as bandas com baixa intensidade (vibrações esqueleto-dubletes) representando as ligações (-C=C-) encontradas em torno de 1610 a 1580 cm<sup>-1</sup> e na faixa 1500–1450 cm<sup>-1</sup>, indicando a presença de núcleo aromático. Os picos apresentados entre 1400 – 1300 cm<sup>-1</sup> são provenientes das deformações angulares de (-CH) alifático. O espectro de infravermelho mostra bandas de absorção correspondentes à formação de grupamento éster (-CO-O-) na faixa entre 1373–1240 cm<sup>-1</sup> e, na faixa entre 1207–1060 cm<sup>-1</sup>, representam as ligações de estiramento simétrico de éter (-C-O-C-) (LOPES & FASCIO, 2004).

Figura 28 – Espectro IV do derivado isoftálico da glicerina (MF3 bruto).



A Figura 29 mostra o espectro FT-IR/MIR da síntese do derivado tereftálico de glicerina protegida bruta (MF4 bruto). Observa-se que o comportamento dos picos característicos referente a este plastificante apresenta comportamento semelhante aos picos dos derivados isoftálicos de glicerina protegida bruta (MF3 bruto). Este resultado mostrou-se duvidoso, como também, não foi possível encontrar nenhuma referência na literatura que explicasse tal comportamento. Ou seja, as bandas características dos picos de MF3 apresentadas, são próximas às dos derivados tereftálicos de glicerina protegida bruta (MF4 bruto).

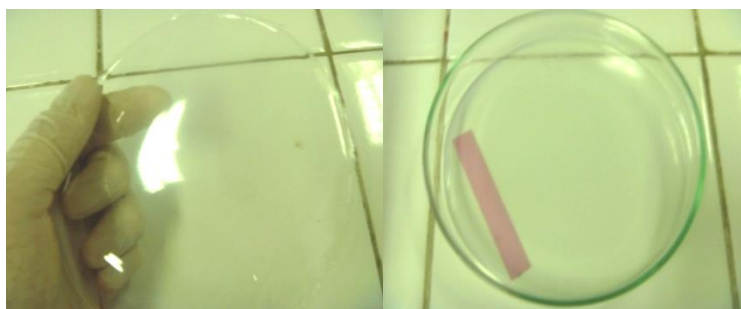
Figura 29 – Espectro IV do derivado tereftálico de glicerina (MF4 bruto).



### 5.3 FILMES POLIMÉRICOS DE PVC

Todos os filmes de poli(cloreto de vinila) puro e poli(cloreto de vinila) plastificados com todos os plastificantes não irradiados apresentaram-se uniformes, homogêneos, com espessura média de  $0,09 \pm 0,01$  mm, transparentes e sem coloração, com exceção dos filmes que utilizaram glicerina PA como aditivo (Figura 30).

Figura 30 – Filmes de poli(cloreto de vinila) puro e plastificado sem sofrer irradiação.



A glicerina PA atuando como plastificante não formou filmes de poli(cloreto de vinila) satisfatórios, uma vez que ela migra para superfície na forma de pequenas bolhas.

Os filmes submetidos à radiação gama apresentaram alteração na coloração, de maneira que a intensidade na cor dos filmes está diretamente relacionada à dose de radiação submetida (10, 25 e 50 kGy, respectivamente). A Tabela 6 apresenta a mudança na coloração dos diferentes filmes de poli(cloreto de vinila).

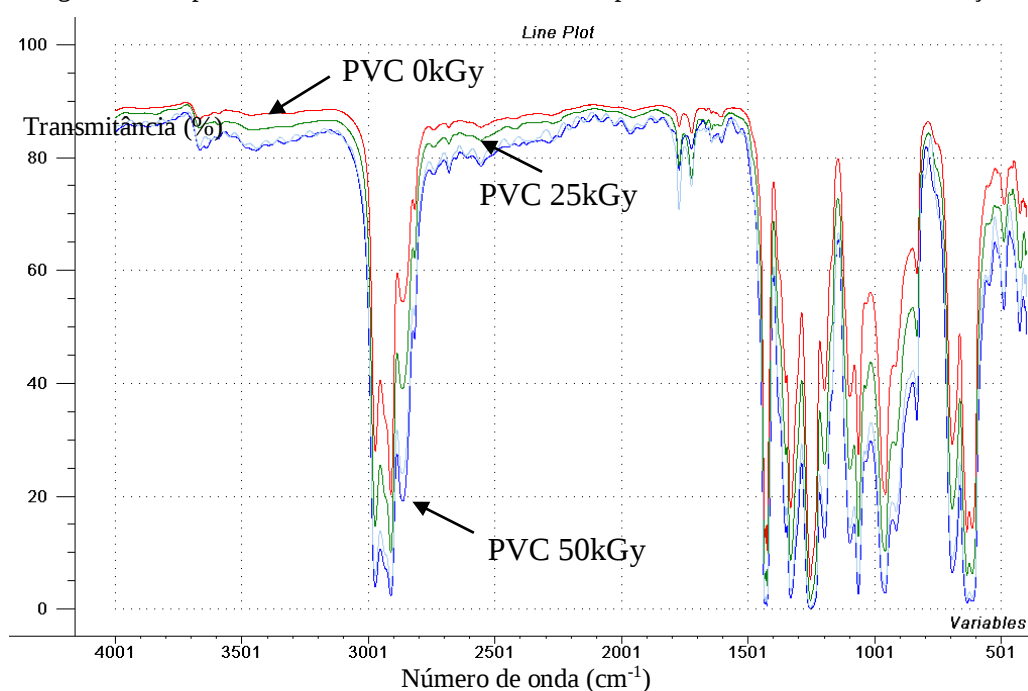
Tabela 6 – Alteração na cor dos filmes irradiados (à 10, 25 e 50kGy).

| Filme         | Coloração |
|---------------|-----------|
| PVC puro      | amarelo   |
| PVC/glicerina | vermelho  |
| PVC/DOP       | roxo      |
| PVC/MF1       | vermelho  |
| PVC/MF2       | vermelho  |
| PVC/MF3       | vermelho  |
| PVC/MF4       | vermelho  |

#### 5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DOS FILMES DE PVC

Observa-se na Figura 31, os espectros FT-IR/MIR em transmitância, obtidos por transmissão direta, dos filmes de poli(cloreto de vinila) puro irradiados nas doses de 10, 25 e 50 kGy e não irradiado. Verifica-se que há um deslocamento de linha de base dos espectros para as amostras que receberam maior dose de radiação. Esta variação deve-se, possivelmente, a diferenças na espessura dos filmes, efeitos de espalhamento da radiação devido à variação na transparência e coloração dos filmes, além das diferenças que o feixe luminoso enfrenta em seu percurso.

Figura 31 – Espectros FT-IR/MIR dos filmes de PVC puro em diferentes doses de radiação.



A Tabela 7 apresenta as principais bandas espectrais (picos característicos) mais significativas para o poli(cloreto de vinila), com seus correspondentes grupos funcionais.

Tabela 7 – Principais bandas presentes no espectro infravermelho do PVC.

| Grupo                    | Tipo de Vibração                    | Banda ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| -CH <sub>2</sub> - e -CH | Estiramento $\nu$                   | 2962–2853                  |
| -CH <sub>2</sub> -       | Deformação $\delta$                 | 1430                       |
| -CH em -CHCl-            | Deformação $\delta$                 | 1330–1250                  |
| -C-C-                    | Estiramento $\nu$                   | 1000–1200                  |
| -CH <sub>2</sub> -       | Deformação $\nu$                    | 962                        |
| C-Cl                     | <u>Estiramento <math>\nu</math></u> |                            |
|                          | - Conformacional                    | 690                        |
|                          | - Tático                            | 635                        |
|                          | - Atático                           | 615                        |

Fonte: BELTRÁN *et al.*, 1997.

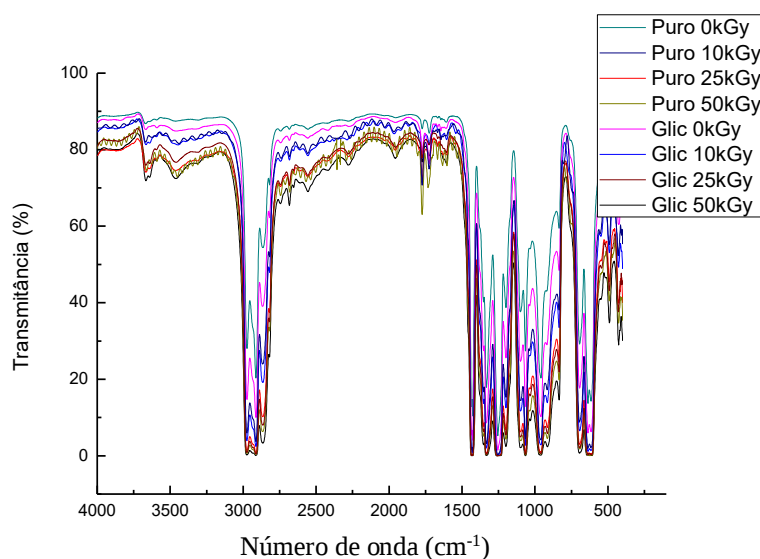
De acordo com Beltrán e colaboradores (1997), as principais alterações na estrutura do poli(cloreto de vinila) são observadas quando esse polímero é exposto à radiação gama, nas seguintes bandas:

- Entre 3100 – 2800  $\text{cm}^{-1}$ : Essas bandas no espectro correspondem à absorção de energia devido ao estiramento (-CH).
- Entre 2000 – 1500  $\text{cm}^{-1}$ : Temos bandas de diferentes origens: Entre 1800 – 1650  $\text{cm}^{-1}$  são devido ao estiramento de agrupamentos carbonilados (C=O); entre 1650 – 1550  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às ligações (-C=C-) provenientes do processo de cisão da cadeia e, entre 1330-1255  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento (-CH) ou do grupo (-ClC-H) do PVC.

De acordo com (BELTRÁN *et al.*, 1997) uma pequena banda em 1700  $\text{cm}^{-1}$  também é observada em espectro de resinas de PVC comerciais. Esta banda é originada industrialmente pela presença de estrutura carbonila da (C=O), que pode ser introduzida na cadeia do polímero durante o processo de polimerização, durante a remoção de monômeros residuais, ou por resíduo de iniciadores da reação de polimerização.

Observa-se na Figura 32, os espectros no infravermelho dos filmes de PVC puro e PVC/glicerina em diferentes doses de radiação. Verifica-se que eles apresentam as bandas dos picos semelhantes, o que evidencia que houve a migração da glicerina na matriz polimérica do poli(cloreto de vinila). O deslocamento da linha de base é devido a intensidade da dose de radiação, que faz com que os filmes diminuam sua transparência ao feixe infravermelho e, conseqüentemente, sua transmitância.

Figura 32 – Espectros IV dos filmes de PVC puro e PVC/glicerina submetidos a diferentes doses de radiação.

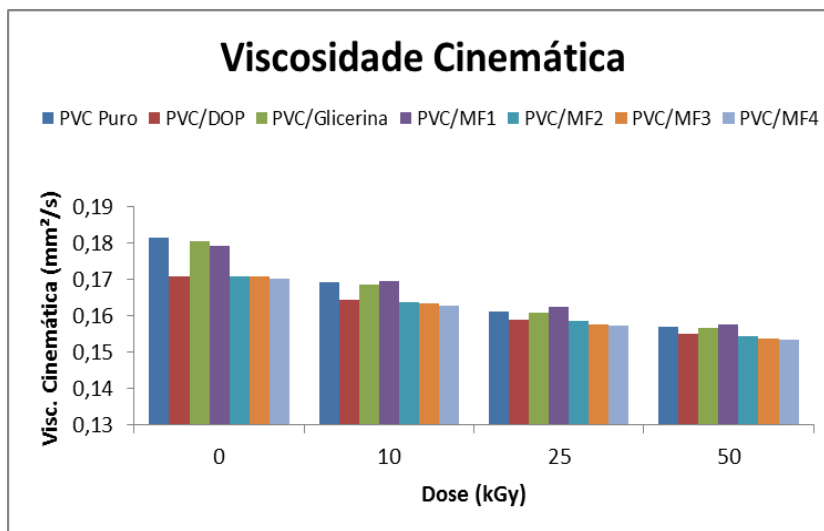


## 5.5 ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA

Encontram-se no Apêndice B os tempos de efluxo do tetrahidrofurano e das diferentes soluções poliméricas dos filmes de poli(cloreto de vinila) plastificados com DOP e com derivados da glicerina, com e sem exposição à radiação gama. Determinaram-se suas massas molares médias ( $M_v$ ) a partir da sequência de equações: viscosidade relativa; viscosidade específica; viscosidade reduzida; viscosidade intrínseca (relação de Solomon-Ciuta) e da relação de Mark-Houwink-Sakurada (para o PVC em THF a 25°C:  $K=15 \times 10^{-5}$ ;  $a = 0,766$ ). No Apêndice B estão apresentados todos os resultados viscosimétricos obtidos.

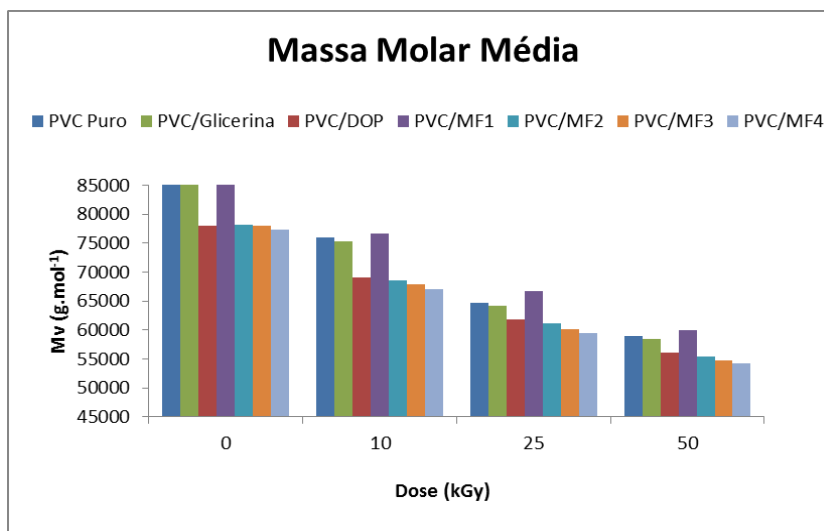
Observa-se na Figura 33 que o aumento da dose de radiação gama promove uma queda na viscosidade cinemática das soluções poliméricas dos filmes de PVC e, além disso, acarreta uma diminuição das diferenças existentes entre os valores presentes nas radiações mais baixas.

Figura 33 – Viscosidade cinemática dos filmes de PVC em diferentes doses de radiação.



A Figura 34 apresenta os resultados da massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ) das soluções poliméricas dos diferentes filmes de PVC em função da dose de radiação gama. Observa-se uma diminuição da massa molar média em função do aumento da dose de radiação. Isso evidencia a ocorrência de degradação de sua estrutura (cisão cadeia polimérica), dos diferentes filmes, quando submetidos ao processo de irradiação.

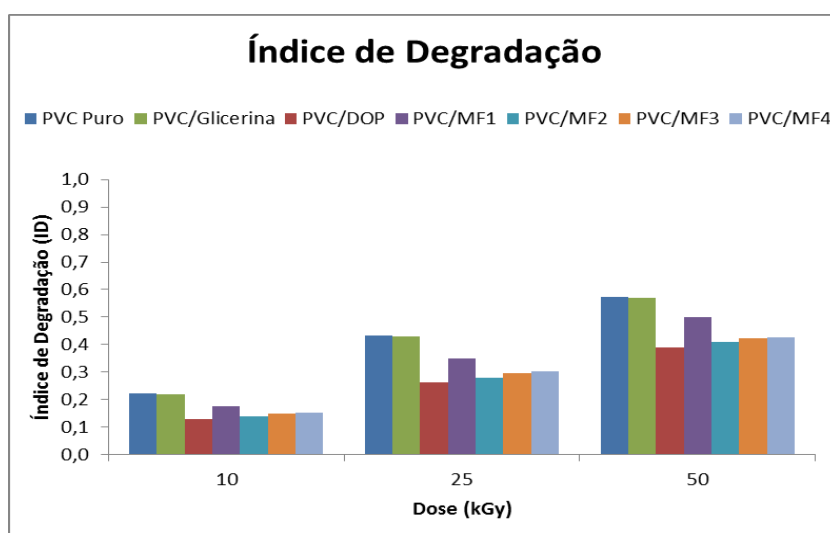
Figura 34 – Massa molar média dos filmes de PVC em diferentes doses de radiação.



O índice de degradação polimérica (ID ou  $\alpha$ ) representa o número de cisões ocorridas na cadeia polimérica por molécula. A Figura 35 mostra os valores referentes à variação do índice de degradação (ID) dos filmes de PVC, com e sem exposição à radiação gama. O ID aumenta proporcionalmente a dose de radiação. Os filmes sem plastificante (PVC puro) e plastificados com glicerina PA (PVC/Glicerina) apresentam ID semelhantes e maiores que os demais. O comportamento semelhante pode ser explicado devido à migração da glicerina na cadeia do PVC. Na dose de esterilização de artefatos (de 25 kGy), o número de cisões por

molécula (ID) diminuiu de 0,433 do PVC puro (referência) para 0,280 no PVC aditivado com MF2, significando um decréscimo de aproximadamente 35,33% do índice de degradação do polímero. Diminuiu de 0,433 do PVC puro (referência) para 0,263 no PVC aditivado com DOP, significando um decréscimo de aproximadamente 39,26% do índice de degradação do polímero. Diminuiu de 0,433 do PVC puro (referência) para 0,297 no PVC aditivado com MF3, significando um decréscimo de aproximadamente 31,41% do índice de degradação do polímero. Diminuiu de 0,433 do PVC puro (referência) para 0,303 no PVC aditivado com MF4, significando um decréscimo de aproximadamente 30,02% do índice de degradação do polímero. Portanto, observamos uma queda na degradação radiolítica do polímero (cisão) a 25 kGy, com a maior redução obtida pelo DOP (39,26%) seguida, respectivamente, dos plastificantes sintetizados MF2 (35,33%), MF3 (31,41%) e MF4 (30,02%).

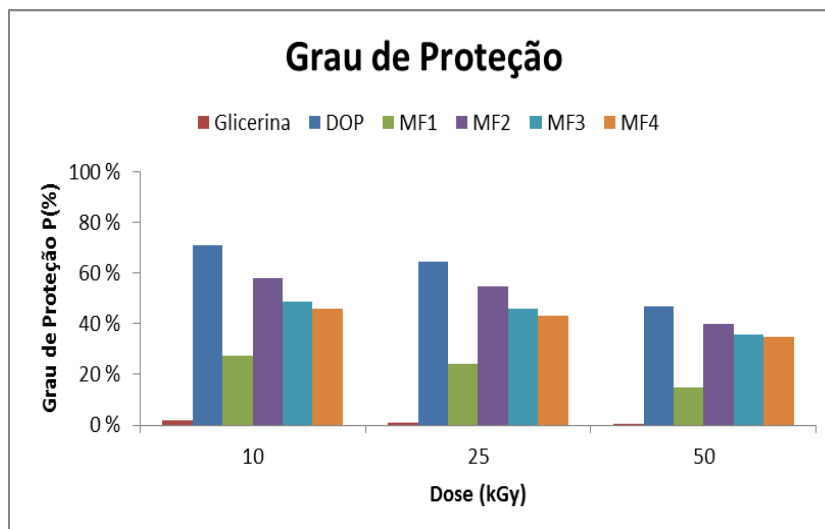
Figura 35 – Índice de degradação dos filmes de PVC em diferentes doses de radiação.



Os polímeros modificados pela introdução de grupos benzila apresentam maior estabilidade com relação aos polímeros não modificados. Esse grupo se destaca por apresentar menor degradação por cisão de cadeia. A estabilidade dos filmes de poli(cloreto de vinila) com MF2, MF3 e MF4 pode ser atribuída ao anel aromático, que atua como captador de energia, evitando a cisão da cadeia do polímero (NAIMIAN *et al.*, 1994).

A Figura 36 mostra os valores referentes à variação do grau de proteção radiolítica do plastificante no polímero. O grau de proteção exercido pelo plastificante representa o quanto o aditivo atua na diminuição do número de cisões ocorridas na cadeia polimérica. Observa-se que o aditivo que apresenta maior índice de proteção radiolítica, em todas as doses, foi o DOP, seguido, respectivamente, do MF2, MF3, MF4 e MF1 conforme o Apêndice B.

Figura 36 – Grau de proteção radiolítica dos plastificantes no PVC em diferentes doses de radiação.



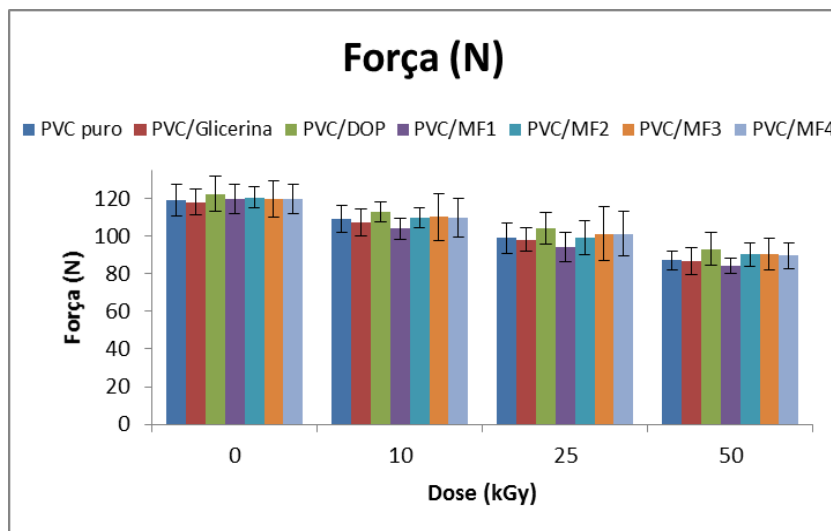
O grau de proteção radiolítica exercido pelos aditivos MF2, MF3 e MF4 resultam em fortes indicadores para substituição do plastificante dioctil ftalato (DOP) comercial, principalmente, para formulação de novos produtos a serem expostos ao processo de esterilização radiolítica, como no caso das aplicações em diversos artefatos médico-hospitalares.

## 5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os valores numéricos das propriedades mecânicas do ensaio de tração dos filmes de PVC-puros e com plastificantes, irradiados e não irradiados, são apresentados, em triplicata (Apêndice C).

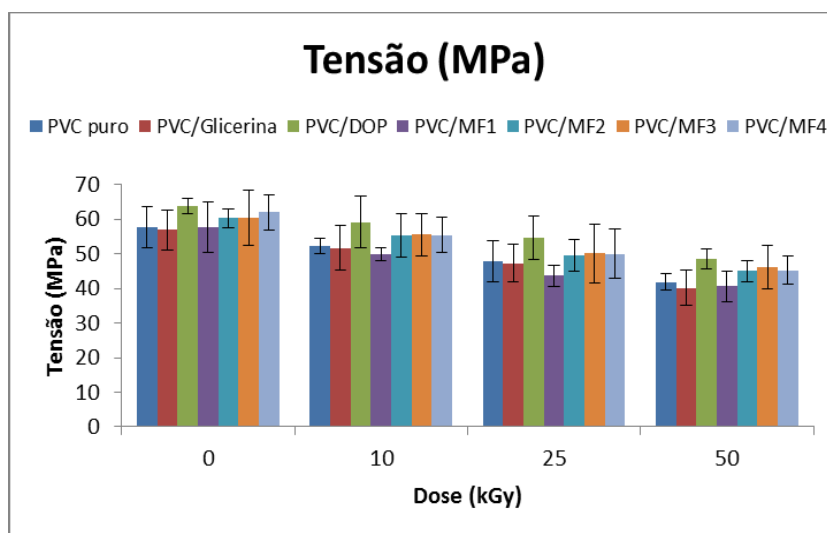
A Figura 37 mostra a variação dos valores referentes à força máxima na ruptura (N) dos filmes de PVC, plastificados e não plastificados, expostos ao aumento na dose de radiação gama. Observa-se uma diminuição dessa propriedade quando se aumenta a dose à radiação gama. Isso se deve a quebra (cisão) de algumas estruturas na cadeia do polímero após sofrer o processo de irradiação. Isto confirma os resultados obtidos pela análise viscosimétrica. Porém, analisando essa propriedade na mesma dose, não se observa estatisticamente alterações na propriedade.

Figura 37 – Força máxima na ruptura em diferentes doses de radiação.



A Figura 38 mostra a variação dos valores referentes à tensão máxima na ruptura (MPa). Esta propriedade fornece a real resistência mecânica do polímero, pois atua corrigindo as variações na espessura dos filmes obtidas pelo processo *casting* na formação do filme. Observa-se que filmes plastificados, tanto com o MF2, MF3 e MF4, apresentaram resistências equivalentes ao DOP nas concentrações estudadas.

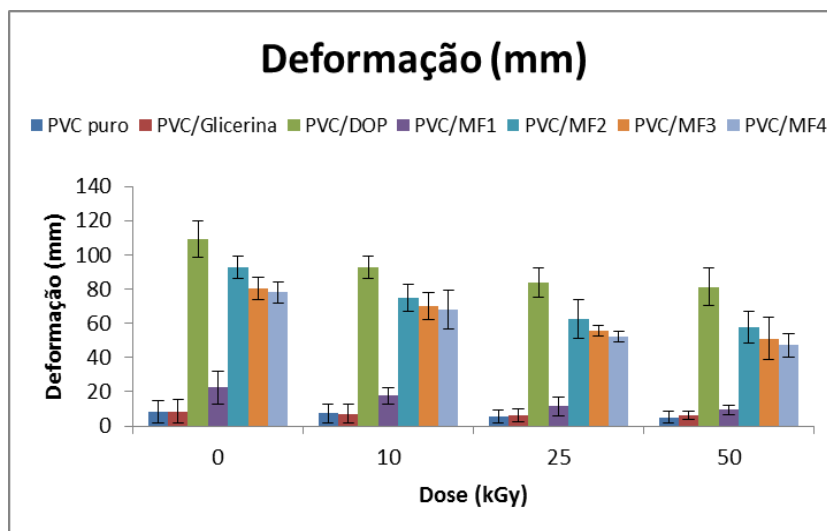
Figura 38 – Tensão máxima na ruptura em diferentes doses de radiação.



Na Figura 39 observa-se que o dioctil ftalato (DOP) é o plastificante que fornece maior flexibilidade ao PVC, seguido respectivamente do MF2, MF3, MF4 e MF1. O PVC puro e o com glicerina possuem deformações específicas similares. Possivelmente, também devido ao efeito de migração do glicerol na cadeia, confirmando o que aconteceu nos ensaios anteriores. Conclui-se que, quanto ao aumento na plasticidade dos filmes, principal característica de um aditivo plastificante, os aditivos MF2, MF3 e MF4 também se tornam

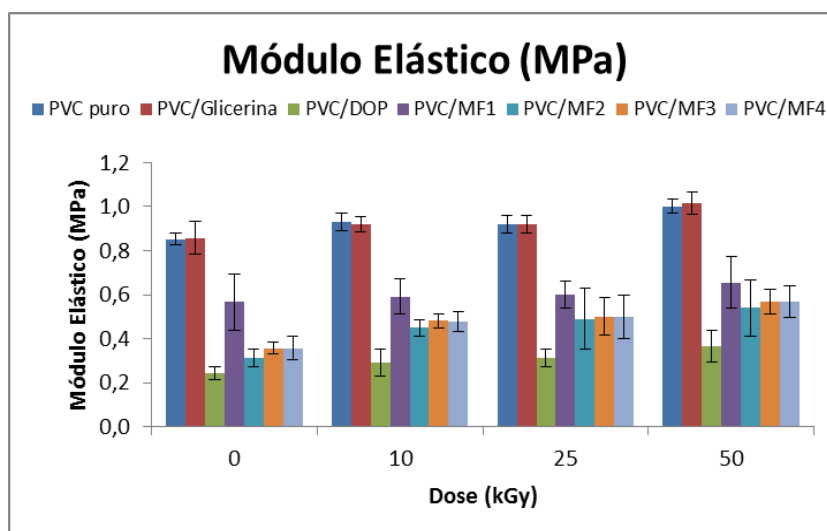
fortes e promissores substituintes ao plastificante DOP, nas concentrações estudadas. Já o plastificante MF1 contribuiu para baixa plasticidade no polímero, quando comparado aos outros plastificantes.

Figura 39 – Deformação na força máxima de ruptura em diferentes doses de radiação.



O Módulo de Young está diretamente relacionado à rigidez polimérica, quanto mais rígidos (maiores módulos), mais quebradiço e frágil torna-se o filme. Observa-se na Figura 40, que maiores módulos são apresentados pelos filmes de PVC puro e com glicerina, seguidos, respectivamente, dos filmes com MF1, MF4, MF3, MF2 e DOP.

Figura 40 – Módulo de elasticidade de Young em diferentes doses de radiação.



Todas as propriedades mecânicas mensuradas mostram a promissora aplicação dos aditivos plastificantes sintetizados (MF2, MF3 e MF4) em artefatos médico-hospitalares, em substituição ao DOP comercial, como aditivo plastificante, além de atuarem como bons estabilizantes para o PVC.

## 5.7 PLANEJAMENTO FATORIAL

Com o objetivo de avaliar a influência dos fatores, dose de radiação e adição do plastificante, na variação das propriedades mecânicas de alongação (deformação) dos filmes de PVC, foram realizados experimentos, conforme um Planejamento Fatorial Completo  $2^2$ . A execução dos ensaios ocorreu de forma aleatória, Apêndice D.

### 5.7.1 Aditivo Plastificante: Glicerina PA

A Tabela 8 mostra os fatores e níveis adotados no planejamento fatorial  $2^2$  completo para glicerina PA como plastificante.

Tabela 8 – Fatores e níveis do planejamento fatorial  $2^2$  para glicerina PA.

| Fator                     | Nível |               |
|---------------------------|-------|---------------|
|                           | ( - ) | ( + )         |
| 1. Dose de radiação (kGy) | 0     | 25            |
| 2. Aditivo plastificante  | 0     | Glicerina PA. |

A matriz do planejamento e respostas está apresentada na Tabela 9 (Apêndice C).

Tabela 9 – Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  para glicerina PA.

| Ensaio | 1 | 2 | 12 | Deformação (mm) |       |       | Média (mm) | Desvio padrão (mm) |
|--------|---|---|----|-----------------|-------|-------|------------|--------------------|
| 1      | - | - | +  | 6,248           | 15,91 | 2,838 | 8,332      | 6,781              |
| 2      | + | - | -  | 1,319           | 5,906 | 8,811 | 5,345      | 3,777              |
| 3      | - | + | -  | 16,25           | 5,574 | 3,149 | 8,324      | 6,970              |
| 4      | + | + | +  | 9,433           | 2,005 | 7,803 | 6,414      | 3,904              |

A Tabela 10 mostra quais os fatores são estatisticamente significativos. Constatou-se que não há nenhum efeito principal e de interação entre as variáveis. Ressalta-se que são estatisticamente significativas as variáveis cujo intervalo de confiança (definido pelo limite inferior e limite superior) não inclui o ponto zero dentro do intervalo.

Tabela 10 – Estimativa dos efeitos significativos (t-Student, 95% de confiança) para glicerina PA.

| Termos          | Efeitos | Erro padrão | Limite inferior | Limite superior |
|-----------------|---------|-------------|-----------------|-----------------|
| Média           | 7,104   | 1,608       |                 |                 |
| 1. Dose         | -7,346  | 3,215       | -16,27          | 1,580           |
| 2. GlicerinaPA. | 1,591   | 3,215       | -7,335          | 10,52           |
| 12. Interação   | 1,614   | 3,215       | -7,312          | 10,54           |

A ausência de diferença estatística, provavelmente ocorre devido ao efeito de migração da glicerina na estrutura (cadeia) polimérica do poli(cloreto de vinila), cujos resultados passam a ser similares ao do PVC puro.

### 5.7.2 Aditivo Plastificante: Glicerina Protegida (MF1)

A Tabela 11 mostra os fatores e níveis adotados no planejamento fatorial completo  $2^2$  para glicerina protegida (MF1) como plastificante.

Tabela 11 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para MF1.

| <b>Fator</b>                     | <b>Nível</b> |              |
|----------------------------------|--------------|--------------|
|                                  | <b>( - )</b> | <b>( + )</b> |
| <b>1. Dose de radiação (kGy)</b> | 0            | 25           |
| <b>2. Aditivo plastificante</b>  | 0            | MF1          |

A matriz do planejamento e respostas está apresentada na Tabela 12 (Apêndice C).

Tabela 12 – Matriz do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para MF1.

| <b>Ensaio</b> | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>12</b> | <b>Deformação (mm)</b> |       |       | <b>Média (mm)</b> | <b>Desvio padrão (mm)</b> |
|---------------|----------|----------|-----------|------------------------|-------|-------|-------------------|---------------------------|
| 1             | -        | -        | +         | 6,248                  | 15,91 | 2,838 | 8,332             | 6,781                     |
| 2             | +        | -        | -         | 1,319                  | 5,906 | 8,811 | 5,345             | 3,777                     |
| 3             | -        | +        | -         | 31,35                  | 12,54 | 23,66 | 22,517            | 9,457                     |
| 4             | +        | +        | +         | 13,76                  | 5,435 | 15,67 | 11,622            | 5,442                     |

Na Tabela 13 verifica-se que os fatores principais e de interação são estatisticamente significativos (valor zero ausente do intervalo de confiança).

Tabela 13 – Estimativa dos efeitos significativos (t-Student, 95% de confiança) para MF1.

| <b>Termos</b>        | <b>Efeitos</b> | <b>Erro padrão</b> | <b>Limite inferior</b> | <b>Limite superior</b> |
|----------------------|----------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| Média                | 11,954         | 1,933              |                        |                        |
| <b>1. Dose</b>       | -20,823        | 3,865              | -31,55                 | -10,09                 |
| <b>2. MF1</b>        | 30,692         | 3,865              | 19,96                  | 41,42                  |
| <b>12. Interação</b> | -11,863        | 3,865              | -22,59                 | -1,132                 |

A partir da tabela dos efeitos principais calculados (Tabela 14) obtêm-se fazer algumas observações:

- O aumento na dose de radiação de 0 para 25 kGy, acarreta em média uma queda de 10,41 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila);
- A adição do plastificante glicerina protegida (MF1), acarreta em média um aumento de 15,35 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila);
- A interação de ambos os fatores (aumento na dose de radiação e aditivção com o plastificante MF1), acarreta em média uma queda de 5,931 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila).

Tabela 14 – Efeitos principais para MF1.

|                                              |                |
|----------------------------------------------|----------------|
| <b>Média Global</b>                          | 11,954 ± 1,933 |
| <b>Efeitos principais</b>                    |                |
| 1. (Dose de radiação: 25 kGy)                | -10,41 ± 3,865 |
| 2. (Aditivo plastificante: MF1)              | 15,35 ± 3,865  |
| <b>Efeitos de interação</b>                  |                |
| 12. (Radiação de 25 kGy e plastificante MF1) | -5,931 ± 3,865 |

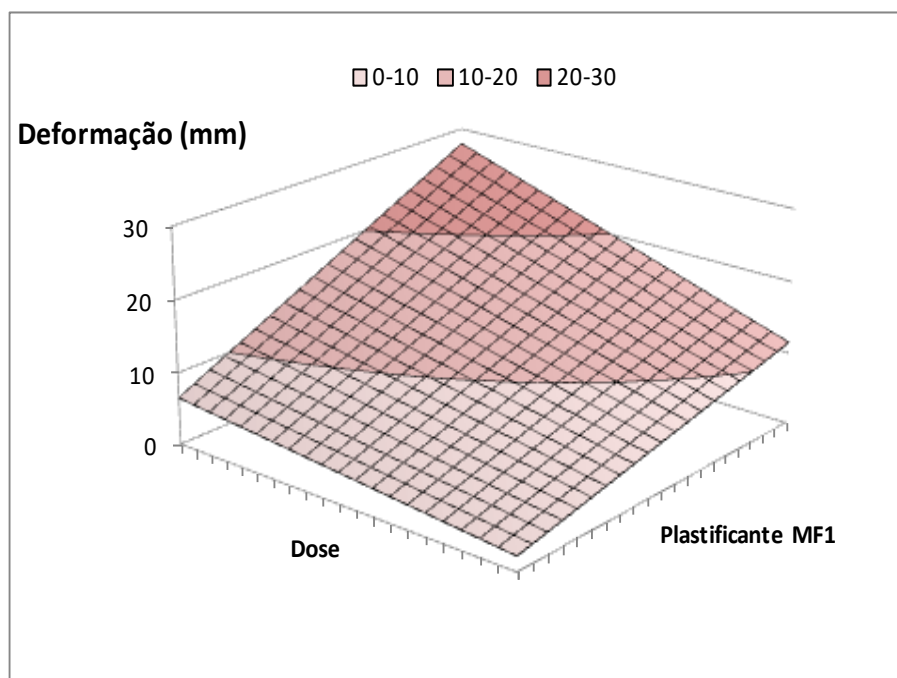
No algoritmo usado para calcular os efeitos, os verdadeiros valores dos níveis dos fatores foram substituídos por +1 ou -1 (codificação das variáveis originais). Com a codificação, cada efeito passa a corresponder sempre à variação de duas unidades do fator correspondente (já que o nível do fator varia de -1 para +1). O modelo estatístico usado para descrever as respostas de um planejamento fatorial  $2^2$  é formulado em termos de  $x_1$  e  $x_2$ . O termo  $x_1$  é referente ao primeiro fator codificado; o termo  $x_2$  é referente ao segundo fator codificado;  $x_1x_2$  corresponde ao termo de interação dos fatores. Sempre  $x_1$  e  $x_2$  variam de -1 a +1 conforme os níveis preestabelecidos (BARROS *et al.*, 2010).

O modelo estatístico que descreve o comportamento da variável resposta (deformação) em termos dos fatores  $x_1$  (dose de radiação) e  $x_2$  (aditivo plastificante) codificados é fornecido pela Equação (30).

$$\hat{y} = -5,205x_1 + 7,675x_2 - 2,9655x_1x_2 + 11,954 \quad (30)$$

A Figura 41 representa o comportamento da variável resposta em função dos fatores principais e de interação, descrito no modelo estatístico previamente construído. Os fatores adotados (Dose de radiação e Plastificante) atribuem a variável resposta (propriedade mecânica de deformação) seu valor máximo um pouco abaixo dos 30 mm, em média.

Figura 41 – Influência da radiação e do plastificante, MF1, na deformação do PVC.



### 5.7.3 Aditivo Plastificante: Dioctil Ftalato (DOP)

A Tabela 15 mostra os fatores e níveis adotados no planejamento fatorial completo  $2^2$  para o dioctil ftalato (DOP) como plastificante.

Tabela 15 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para DOP.

| <b>Fator</b>                     | <b>Nível</b> |              |
|----------------------------------|--------------|--------------|
|                                  | <b>( - )</b> | <b>( + )</b> |
| <b>1.</b> Dose de radiação (kGy) | 0            | 25           |
| <b>2.</b> Aditivo plastificante  | 0            | DOP          |

A matriz do planejamento e respostas está apresentada na Tabela 16 (Apêndice C).

Tabela 16 – Matriz do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para DOP.

| <b>Ensaio</b> | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>12</b> | <b>Deformação (mm)</b> |       |       | <b>Média (mm)</b> | <b>Desvio padrão (mm)</b> |
|---------------|----------|----------|-----------|------------------------|-------|-------|-------------------|---------------------------|
| 1             | -        | -        | +         | 6,248                  | 15,91 | 2,838 | 8,332             | 6,781                     |
| 2             | +        | -        | -         | 1,319                  | 5,906 | 8,811 | 5,345             | 3,777                     |
| 3             | -        | +        | -         | 98,96                  | 120,2 | 108,7 | 109,28            | 10,632                    |
| 4             | +        | +        | +         | 78,56                  | 93,44 | 79,23 | 83,773            | 8,377                     |

Na Tabela 17, verifica-se que os fatores principais e de interação são estatisticamente significativos (valor zero ausente do intervalo de confiança).

Tabela 17 – Estimativa dos efeitos significativos (t-Student, 95% de confiança) para DOP.

| <b>Termos</b>        | <b>Efeitos</b> | <b>Erro padrão</b> | <b>Limite inferior</b> | <b>Limite superior</b> |
|----------------------|----------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| Média                | 51,677         | 2,254              |                        |                        |
| <b>1.</b> Dose       | -42,795        | 4,508              | -55,31                 | -30,28                 |
| <b>2.</b> DOP        | 269,02         | 4,508              | 256,51                 | 281,55                 |
| <b>12.</b> Interação | -33,835        | 4,508              | -46,35                 | -21,319                |

A partir da tabela dos efeitos principais calculados (Tabela 18) obtêm algumas observações:

- O aumento na dose de radiação de 0 para 25 kGy, acarreta, em média, uma queda de 21,4 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila);
- A adição do plastificante dioctil ftalato (DOP), ocasiona, em média, um aumento de 134,51 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila);
- A interação de ambos os fatores (aumento na dose de radiação e aditivação com o plastificante DOP), promove, em média, uma queda de 16,918 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila).

Tabela 18 – Efeitos principais calculados para DOP.

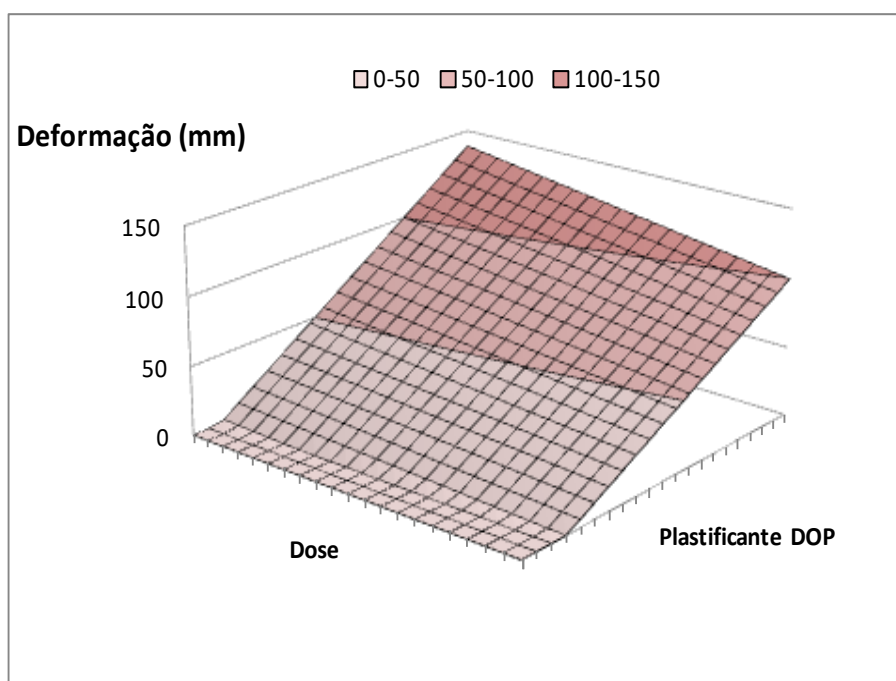
|                                           |                 |
|-------------------------------------------|-----------------|
| <b>Média Global</b>                       | 51,677 ± 2,254  |
| <b>Efeitos principais</b>                 |                 |
| 1. (Dose de radiação: 25 kGy)             | -21,4 ± 4,508   |
| 2. (Aditivo plastificante: DOP)           | 134,51 ± 4,508  |
| <b>Efeitos de interação</b>               |                 |
| 12. (Radiação 25 kGy e plastificante DOP) | -16,918 ± 4,508 |

O modelo estatístico que descreve o comportamento da variável resposta (deformação) em termos dos fatores  $x_1$  (dose de radiação) e  $x_2$  (aditivo plastificante) codificados é fornecido pela Equação (31).

$$\hat{y} = -10,7x_1 + 67,255x_2 - 8,459x_1x_2 + 51,677 \quad (31)$$

A Figura 42 representa o comportamento da variável resposta em função dos fatores principais e de interação, descrito no modelo estatístico previamente construído. Os fatores adotados (Dose de radiação e Plastificante) atribuem a variável resposta (propriedade mecânica de deformação) seu valor máximo um pouco abaixo dos 150 mm, em média. Mostrando que o aumento da deformação ocorre para maiores concentração de plastificante, na ausência da esterilização.

Figura 42 – Influência da radiação e do plastificante, DOP, na deformação do PVC.



#### 5.7.4 Aditivo Plastificante: Derivado Ftálico de Glicerina Protegida (MF2)

A Tabela 19 mostra os fatores e níveis adotados no planejamento fatorial completo  $2^2$  para o derivado ftálico da glicerina (MF2) como plastificante.

Tabela 19 – Fatores e níveis do planejamento fatorial  $2^2$  para MF2.

| Fator                     | Nível |       |
|---------------------------|-------|-------|
|                           | ( - ) | ( + ) |
| 1. Dose de radiação (kGy) | 0     | 25    |
| 2. Aditivo plastificante  | 0     | MF2   |

A matriz do planejamento e respostas está apresentada na Tabela 20 (Apêndice C).

Tabela 20 – Matriz do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para MF2.

| Ensaio | 1 | 2 | 12 | Deformação (mm) |       |       | Média (mm) | Desvio padrão (mm) |
|--------|---|---|----|-----------------|-------|-------|------------|--------------------|
| 1      | - | - | +  | 6,248           | 15,91 | 2,838 | 8,332      | 6,781              |
| 2      | + | - | -  | 1,319           | 5,906 | 8,811 | 5,345      | 3,777              |
| 3      | - | + | -  | 92,37           | 99,67 | 86,37 | 92,80      | 6,661              |
| 4      | + | + | +  | 75,34           | 54,02 | 58,07 | 62,48      | 11,32              |

Na Tabela 21, verifica-se que os fatores principais e de interação são estatisticamente significativos (valor zero ausente do intervalo de confiança).

Tabela 21 – Estimativa dos efeitos significativos (t-Student, 95% de confiança) para MF2.

| Termos        | Efeitos | Erro padrão | Limite inferior | Limite superior |
|---------------|---------|-------------|-----------------|-----------------|
| Média         | 42,239  | 2,202       |                 |                 |
| 1. Dose       | -49,97  | 4,405       | -62,20          | -37,74          |
| 2. MF2        | 212,40  | 4,405       | 200,18          | 224,63          |
| 12. Interação | -41,01  | 4,405       | -53,24          | -28,783         |

A partir da tabela dos efeitos principais calculados (Tabela 22), obtêm-se algumas observações:

- O aumento na dose de radiação de 0 para 25 kGy, gera, em média, uma queda de 24,99mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila);
- A adição do plastificante ftalato de glicerina protegida (MF2), acarreta, em média, um aumento de 106,2 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila);
- A interação de ambos os fatores (aumento na dose de radiação e aditivção com o plastificante MF2), acarreta em média uma queda de 20,505 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila).

Tabela 22 – Efeitos principais calculados para MF2.

|                                              |                 |
|----------------------------------------------|-----------------|
| <b>Média Global</b>                          | 42,239 ± 2,202  |
| <b>Efeitos principais</b>                    |                 |
| 1. (Dose de radiação: 25 kGy)                | -24,99 ± 4,405  |
| 2. (Aditivo plastificante: MF2)              | 106,2 ± 4,405   |
| <b>Efeitos de interação</b>                  |                 |
| 12. (Radiação de 25 kGy e plastificante MF2) | -20,505 ± 4,405 |

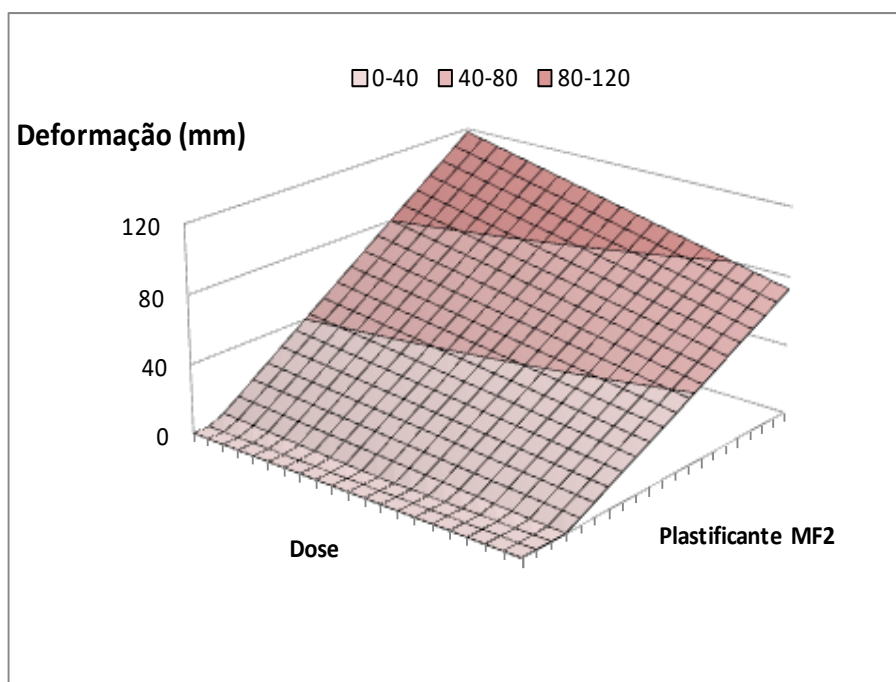
O modelo estatístico que descreve o comportamento da variável resposta (deformação) em termos dos fatores x<sub>1</sub> (dose de radiação) e x<sub>2</sub> (aditivo plastificante) codificados é fornecido pela Equação (32).

$$\hat{y} = -12,495x_1 + 53,1x_2 - 10,2525x_1x_2 + 42,239 \quad (32)$$

A Figura 43 representa o comportamento da variável resposta em função dos fatores principais e de interação, descrito no modelo estatístico previamente construído. Os fatores

adotados (Dose de radiação e Plastificante) atribuem a variável resposta (propriedade mecânica de deformação) seu valor máximo, um pouco abaixo dos 120 mm, em média. Esse comportamento é similar ao do plastificante DOP, a propriedade de alongamento aumenta com a adição do plastificante, MF2, sem o processo de esterilização.

Figura 43 – Influência da radiação e do plastificante, MF2, na deformação do PVC.



#### 5.7.5 Aditivo Plastificante: Derivado Isoftálico de Glicerina Protegida (MF3)

A Tabela 23 mostra os fatores e níveis adotados no planejamento fatorial completo  $2^2$  para o derivado isoftálico da glicerina (MF3) como plastificante.

Tabela 23 – Fatores e níveis do planejamento fatorial  $2^2$  para MF3.

| Fator                     | Nível |       |
|---------------------------|-------|-------|
|                           | ( - ) | ( + ) |
| 1. Dose de radiação (kGy) | 0     | 25    |
| 2. Aditivo plastificante  | 0     | MF3   |

A matriz do planejamento e respostas está apresentada na Tabela 24 (Apêndice C).

Tabela 24 – Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  para MF3.

| Ensaio | 1 | 2 | 12 | Deformação (mm) |       |       | Média (mm) | Desvio padrão (mm) |
|--------|---|---|----|-----------------|-------|-------|------------|--------------------|
| 1      | - | - | +  | 6,248           | 15,91 | 2,838 | 8,332      | 6,781              |
| 2      | + | - | -  | 1,319           | 5,906 | 8,811 | 5,345      | 3,777              |
| 3      | - | + | -  | 87,12           | 73,84 | 79,98 | 80,31      | 6,646              |
| 4      | + | + | +  | 55,88           | 52,12 | 58,45 | 55,48      | 3,180              |

Na Tabela 25, verifica-se que os fatores principais e de interação são estatisticamente significativos (valor zero ausente do intervalo de confiança).

Tabela 25 – Estimativa dos efeitos significativos (t-Student, 95% de confiança) para MF3.

| <b>Termos</b> | <b>Efeitos</b> | <b>Erro padrão</b> | <b>Limite inferior</b> | <b>Limite superior</b> |
|---------------|----------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| Média         | 37,369         | 1,545              |                        |                        |
| 1. Dose       | -41,725        | 3,09               | -50,30                 | -33,15                 |
| 2. MF3        | 183,18         | 3,09               | 174,60                 | 191,76                 |
| 12. Interação | -32,765        | 3,09               | -41,34                 | -24,188                |

A partir da tabela dos efeitos principais calculados (Tabela 26) obtêm-se algumas observações:

- O aumento na dose de radiação de 0 para 25 kGy, acarreta em média uma queda de 20,86 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila);
- A adição do plastificante isoftalato de glicerina protegida (MF3), acarreta em média um aumento de 91,59 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila);
- A interação de ambos os fatores (aumento na dose de radiação e aditivção com o plastificante MF3), acarreta em média uma queda de 16,383 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila).

Tabela 26. Efeitos principais calculados para MF3.

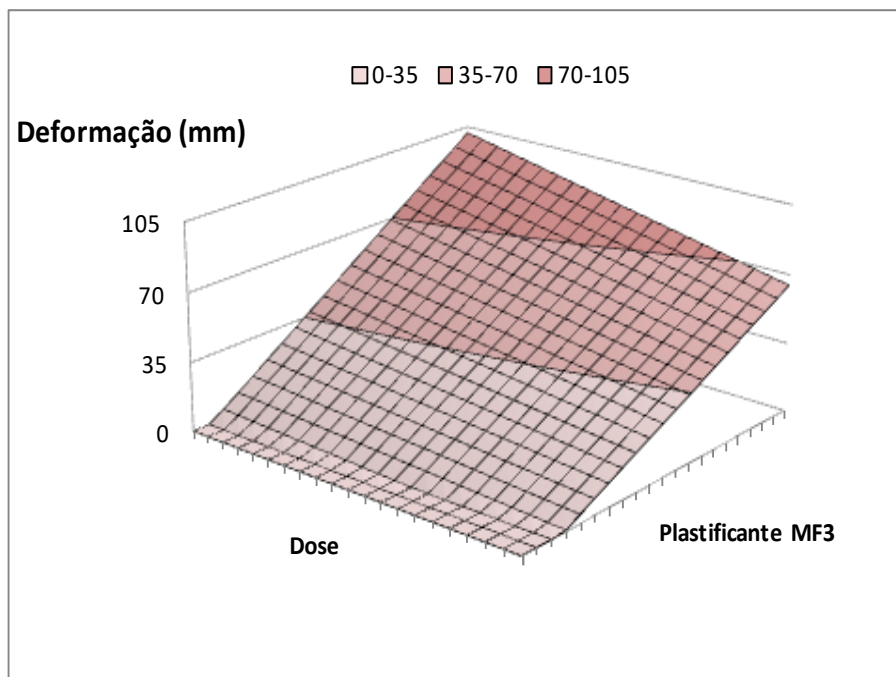
|                                              |                |
|----------------------------------------------|----------------|
| <b>Média Global</b>                          | 37,369 ± 1,545 |
| <b>Efeitos principais</b>                    |                |
| 1. (Dose de radiação: 25 kGy)                | -20,86 ± 3,09  |
| 2. (Aditivo plastificante: MF3)              | 91,59 ± 3,09   |
| <b>Efeitos de interação</b>                  |                |
| 12. (Radiação de 25 kGy e plastificante MF3) | -16,383 ± 3,09 |

O modelo estatístico que descreve o comportamento da variável resposta (deformação) em termos dos fatores  $x_1$  (dose de radiação) e  $x_2$  (aditivo plastificante) codificados é fornecido pela Equação (32).

$$\hat{y} = -10,43x_1 + 45,795x_2 - 8,1915x_1x_2 + 37,369 \quad (32)$$

A Figura 44 representa o comportamento da variável resposta em função dos fatores principais e de interação, descrito no modelo estatístico previamente construído. Os fatores adotados (Dose de radiação e Plastificante) atribuem a variável resposta (propriedade mecânica de deformação) seu valor máximo um pouco abaixo dos 105 mm, em média. Mais uma vez a esterilização compromete o alongamento do polímero, já o aumento da adição do plastificante MF3, aumenta essa propriedade.

Figura 44 – Influência da radiação e do plastificante, MF3, na deformação do PVC.



#### 5.7.6 Aditivo Plastificante: Derivado Tereftálico de Glicerina Protegida (MF4)

A Tabela 27 mostra os fatores e níveis adotados no planejamento fatorial completo  $2^2$  para o derivado tereftálico da glicerina (MF4) como plastificante.

Tabela 27 – Fatores e níveis do planejamento fatorial  $2^2$  para MF4.

| Fator                     | Nível |       |
|---------------------------|-------|-------|
|                           | ( - ) | ( + ) |
| 1. Dose de radiação (kGy) | 0     | 25    |
| 2. Aditivo plastificante  | 0     | MF4   |

A matriz do planejamento e respostas está apresentada na Tabela 28 (Apêndice C).

Tabela 28 – Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  para MF4.

| Ensaio | 1 | 2 | 12 | Deformação (mm) |       |       | Média (mm) | Desvio padrão (mm) |
|--------|---|---|----|-----------------|-------|-------|------------|--------------------|
| 1      | - | - | +  | 6,248           | 15,91 | 2,838 | 8,332      | 6,781              |
| 2      | + | - | -  | 1,319           | 5,906 | 8,811 | 5,345      | 3,777              |
| 3      | - | + | -  | 84,21           | 72,09 | 77,83 | 78,04      | 6,063              |
| 4      | + | + | +  | 52,16           | 48,95 | 55,33 | 52,14      | 3,190              |

Na Tabela 29, verifica-se que os fatores principais e de interação são estatisticamente significativos (valor zero ausente do intervalo de confiança).

Tabela 29 – Estimativa dos efeitos significativos (t-student, 95% de confiança) para MF4.

| Termos        | Efeitos | Erro padrão | Limite inferior | Limite superior |
|---------------|---------|-------------|-----------------|-----------------|
| Média         | 35,967  | 1,494       |                 |                 |
| 1. Dose       | -43,325 | 2,989       | -51,621         | -35,029         |
| 2. MF4        | 174,769 | 2,989       | 166,473         | 183,065         |
| 12. Interação | -34,365 | 2,989       | -42,661         | -26,069         |

A partir da tabela dos efeitos principais calculados (Tabela 30) obtêm-se algumas observações:

- O aumento na dose de radiação de 0 para 25 kGy, acarreta em média uma queda de 21,66 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila);
- A adição do plastificante tereftalato de glicerina protegida (MF4), acarreta em média um aumento de 87,38 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila);
- A interação de ambos os fatores (aumento na dose de radiação e aditivção com o plastificante MF4), acarreta em média uma queda de 17,183 mm na deformação dos filmes de poli(cloreto de vinila).

Tabela 30 – Efeitos principais calculados para MF4.

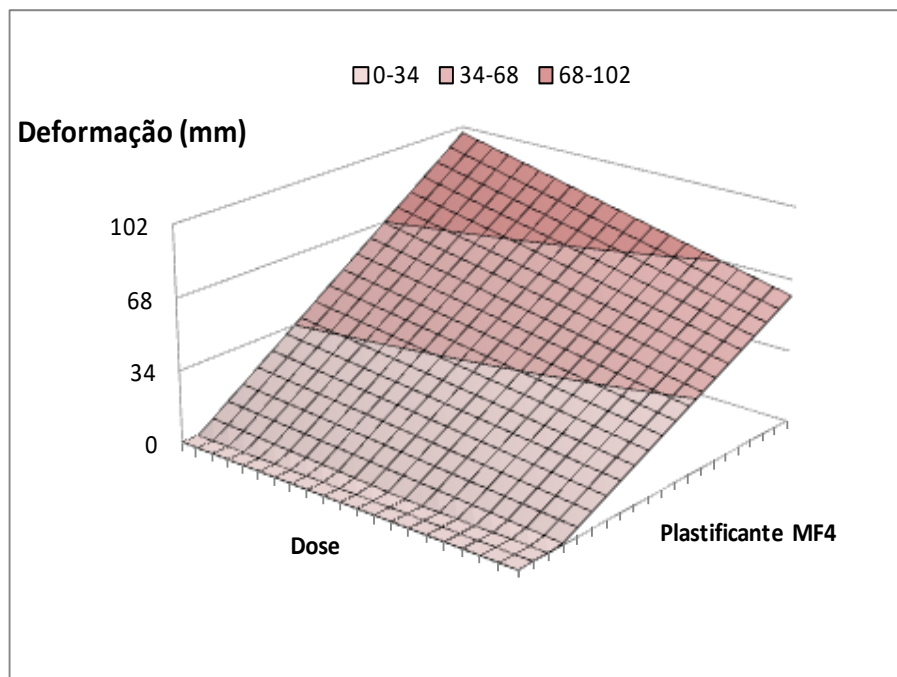
|                                              |                 |
|----------------------------------------------|-----------------|
| <b>Média Global</b>                          | 35,967 ± 1,494  |
| <b>Efeitos principais</b>                    |                 |
| 1. (Dose de radiação: 25 kGy)                | -21,66 ± 2,989  |
| 2. (Aditivo plastificante: MF1)              | 87,38 ± 2,989   |
| <b>Efeitos de interação</b>                  |                 |
| 12. (Radiação de 25 kGy e plastificante MF1) | -17,183 ± 2,989 |

O modelo estatístico que descreve o comportamento da variável resposta (deformação) em termos dos fatores  $x_1$  (dose de radiação) e  $x_2$  (aditivo plastificante) codificados é fornecido pela Equação (32).

$$\hat{y} = -10,83x_1 + 43,69x_2 - 8,5915x_1x_2 + 35,967 \quad (32)$$

A Figura 45 representa o comportamento da variável resposta em função dos fatores principais e de interação, descrito no modelo estatístico previamente construído. Os fatores adotados (Dose de radiação e Plastificante) atribuem a variável resposta (propriedade mecânica de deformação) seu valor máximo um pouco abaixo dos 102 mm, em média. Mais uma vez a esterilização compromete o alongamento do polímero, já o aumento da adição do plastificante MF4, aumenta essa propriedade.

Figura 45 – Influência da radiação e do plastificante, MF4, na deformação do PVC.



Em resumo, observa-se a partir dos modelos construídos, que o efeito plastificante do MF2 (deformação máxima próxima de 120 mm, em média), MF3 (deformação máxima próxima de 105 mm, em média) e MF4 (deformação máxima próxima de 102 mm, em média), aproximam-se muito aos efeitos do DOP comercial (deformação máxima próxima a 150 mm, em média), a 95% de confiança, no intervalo e concentrações estudados. Isso confirma, estatisticamente, todos os resultados anteriormente obtidos: que os plastificantes MF2, MF3 e MF4 possuem boas propriedades viscosimétricas e mecânicas, promissoras a aplicação em produtos médico-hospitalares em substituição ao dioctilftalato (DOP).

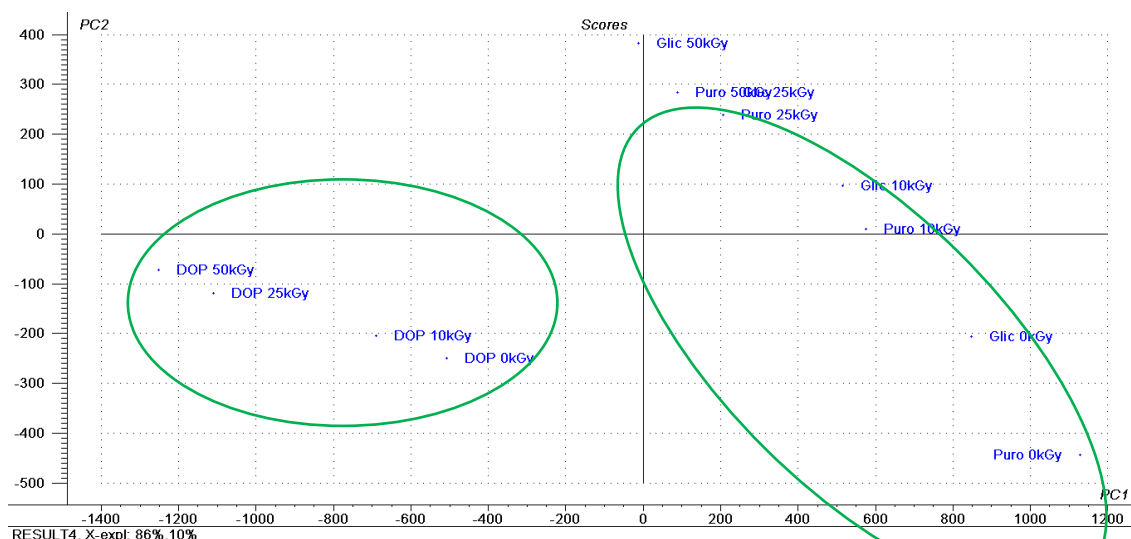
## 5.8 ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

As propriedades mecânicas, resistência à tração e o alongamento dos filmes de poli(cloreto de vinila) plastificado, em geral, tendem a diminuir seus valores em função da dose de radiação. As propriedades mecânicas determinam as respostas dos materiais às influências mecânicas externas, e são manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem a fraturas. Desta forma, a exposição dos filmes de poli(cloreto de vinila) plastificados à radiação gama pode ter favorecido mudanças químicas em sua estrutura, e essas mudanças podem ter influenciados nas propriedades mecânicas e viscosimétrica. A diminuição da resistência à tração e o percentual de alongamento dos filmes de PVC/plastificante é proveniente da queda dos valores da massa molecular viscosimétrica média em função da dose de radiação.

Realizou-se a análise estatística dos filmes por Análise de Componentes Principais (PCA) dos espectros com a finalidade de verificar o comportamento das diferentes amostras, suas correlações e alterações surgidas nos espectros a partir da modificação química dos filmes de poli(cloreto de vinila) quando submetidos a radiação gama.

A Figura 46 mostra a PCA dos espectros dos filmes de PVC puro, PVC/glicerina e PVC/DOP antes e após a esterilização. Há uma clara distinção das vibrações moleculares dos grupos químicos dos filmes plastificados com DOP comparado aos filmes de PVC puro e PVC com glicerina. No lado direito observa-se que não há distinção evidente entre os espectros formados pelos filmes de PVC puro e plastificados com glicerina PA, essa localização na PCA mostra que a estrutura química desses filmes são semelhantes, reforçando que houve uma possível migração da glicerina na formulação do filme. Em termos estatísticos, 86% da variação dos dados é explicada pela PC1 (eixo das abscissas) e 10% da variação dos dados é explicada pela PC2 (eixo das ordenadas). Essa PCA inicial, do PVC puro juntamente com o PVC plastificado com o aditivo comercial dioctil ftalato (DOP), servirá como padrão de comparação com os demais plastificantes sintetizados, uma vez que se observará a tendência destas novas amostras se aproximarem mais de um grupo destes, ou do outro.

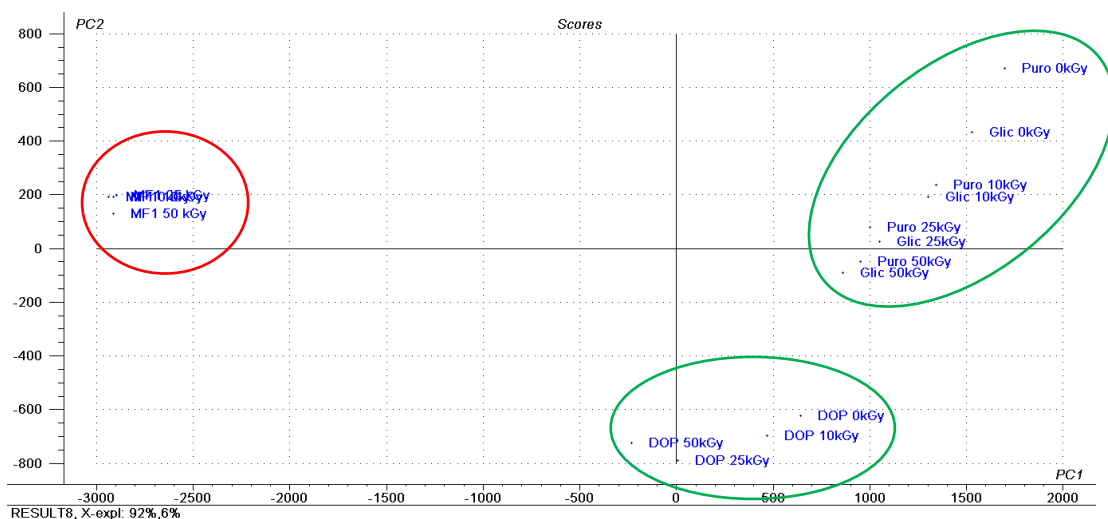
Figura 46 – PCA dos espectros dos filmes de PVC puro, PVC/glicerina e PVC/DOP.



A Figura 47 mostra a mesma PCA obtida anteriormente com o acréscimo dos espectros IV do primeiro plastificante sintetizado (PVC/MF1) antes e após a esterilização. Há uma clara distinção das vibrações moleculares dos diferentes grupos químicos entre os filmes de PVC/MF1 comparado a PCA padrão (PVC puro e PVC/DOP). Os filmes de PVC plastificados com MF1 comportou-se de forma distinta dos demais, apresentando uma estrutura muito diferente dos filmes de PVC puro e plastificado com DOP. Observa-se,

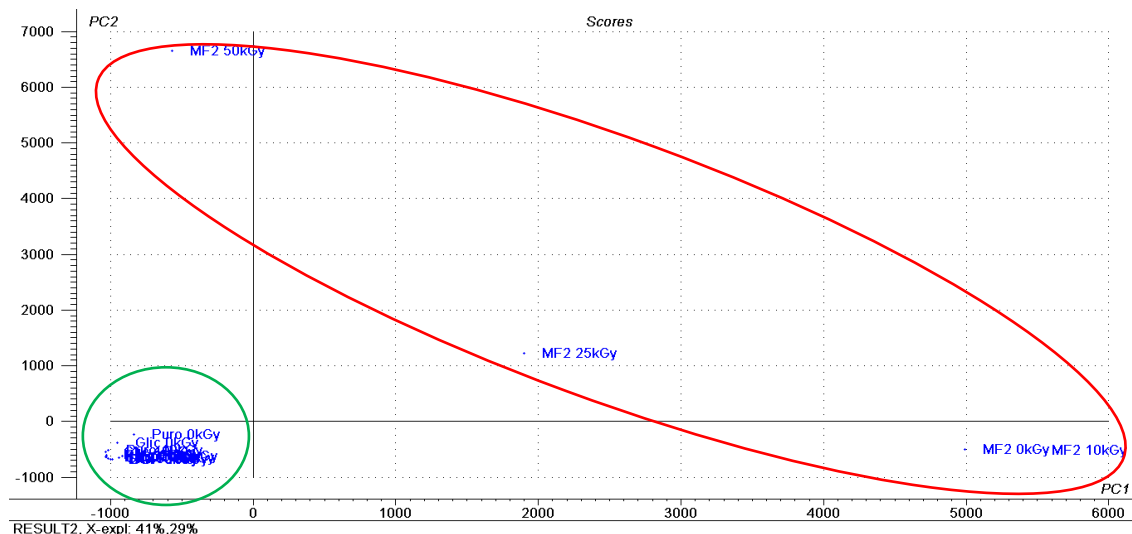
novamente, que não há distinção evidente entre os espectros formados pelos filmes de PVC puro e plastificados com glicerina PA., essa localização na PCA mostra que a estrutura química desses filmes são semelhantes, reforçando que houve uma possível migração da glicerina na formulação do filme. Em termos estatísticos, 92% da variação dos dados é explicada pela PC1 (eixo das abscissas) e 6% da variação dos dados é explicada pela PC2 (eixo das ordenadas).

Figura 47 – PCA dos espectros dos filmes de PVC/MF1, comparados a PCA padrão.



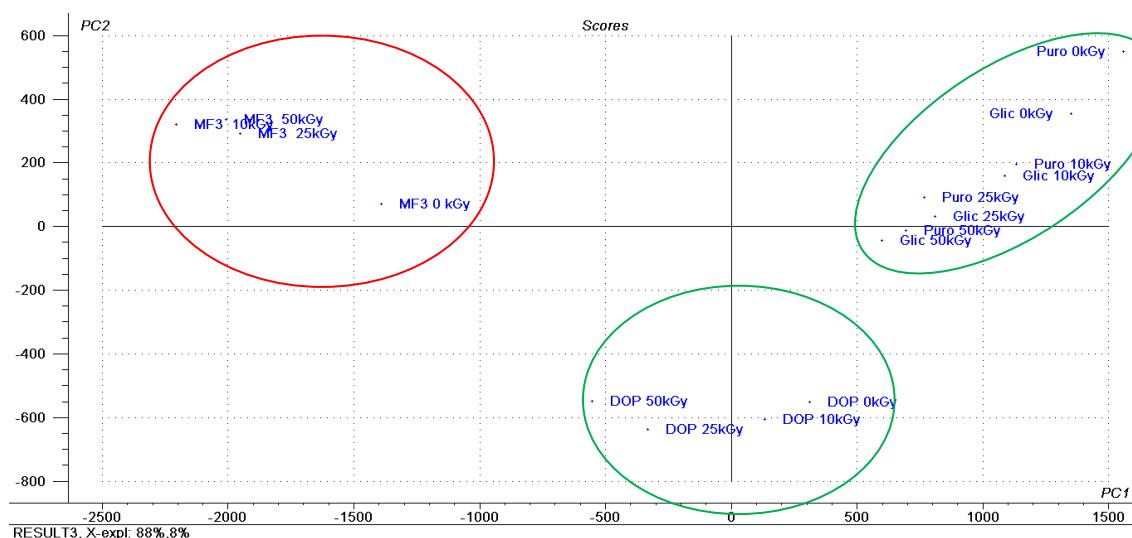
A Figura 48 mostra a mesma PCA padrão (PVC puro e PVC/DOP) com o acréscimo dos espectros IV do segundo plastificante sintetizado (PVC/MF2) antes e após a esterilização. Há uma clara distinção das vibrações moleculares dos diferentes grupos químicos entre os filmes de PVC/MF2 comparado a PCA padrão. Os filmes de PVC plastificados com MF2 comportou-se de forma distinta dos demais, apresentando uma estrutura muito diferente dos filmes de PVC puro e plastificado com DOP. Observa-se que os espectros dos filmes PVC/MF2 atribui uma elevação significativa na escala do gráfico, fazendo com que os espectros das outras amostras se aproximassem bastantes umas das outras. Isso significa a existência de uma elevada diferença na estrutura entre os espectros dos filmes aditivados com MF2 dos espectros da PCA tida como padrão. Em termos estatísticos, a primeira componente principal (PC1) são explicados 41% da variação dos espectros e, na segunda componente principal são explicados 29% da variação dos espectros.

Figura 48 – PCA dos espectros dos filmes de PVC/MF2, comparados a PCA padrão.



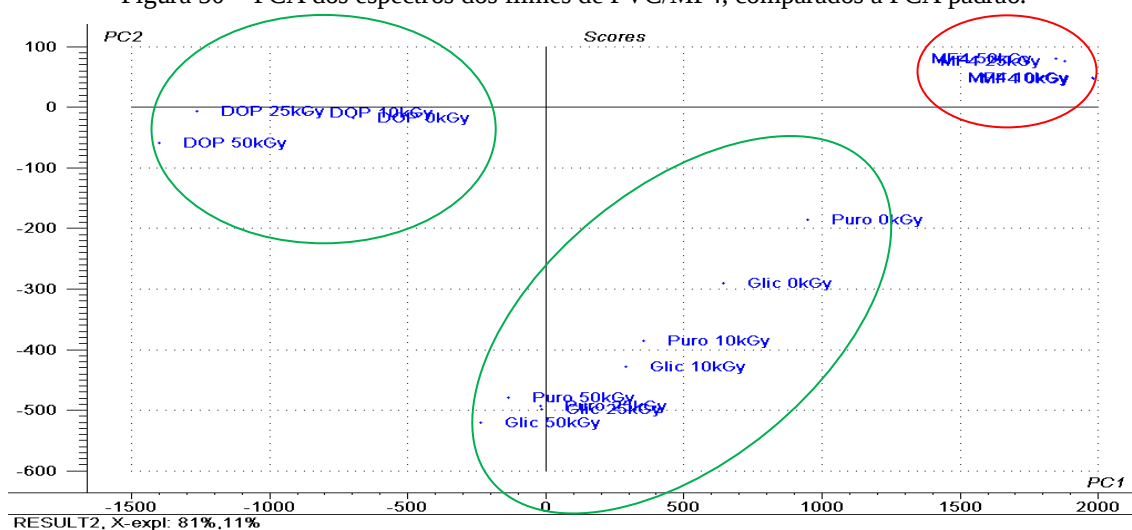
A Figura 49 mostra a mesma PCA padrão (PVC puro e PVC/DOP) com o acréscimo dos espectros IV do terceiro plastificante sintetizado (PVC/MF3) antes e após a esterilização. Há uma clara distinção das vibrações moleculares dos diferentes grupos químicos entre os filmes de PVC/MF3 comparado a PCA padrão. Os filmes de PVC plastificados com MF3 também comportou-se de forma distinta dos demais, apresentando uma estrutura muito diferente dos filmes de PVC puro e plastificado com DOP. Isso significa a existência de uma diferença na estrutura entre os espectros dos filmes aditivados com MF3 dos espectros da PCA tida como padrão. Em termos estatísticos, 88% da variação dos dados é explicada pela PC1 (eixo das abscissas) e 8% da variação dos dados é explicada pela PC2 (eixo das ordenadas).

Figura 49 – PCA dos espectros dos filmes de PVC/MF3, comparados a PCA padrão.



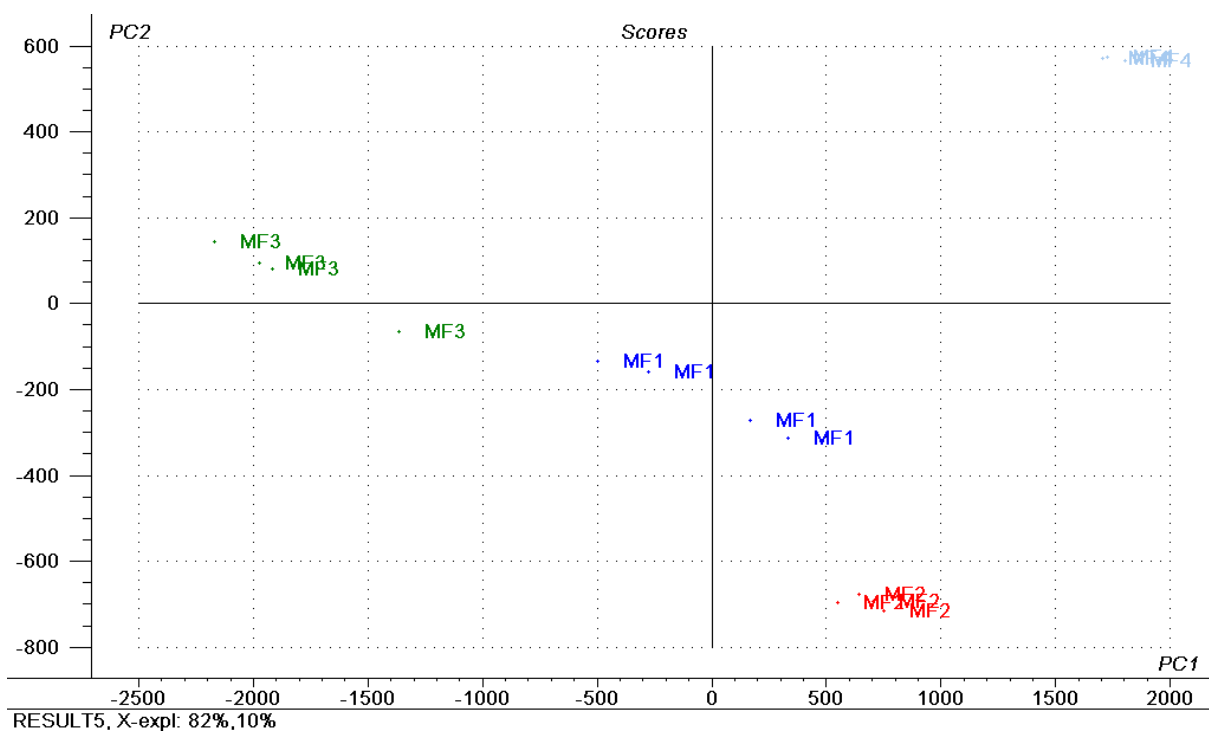
A Figura 50 mostra a PCA padrão (PVC puro e PVC/DOP) com o acréscimo dos espectros IV do quarto plastificante sintetizado (PVC/MF4) antes e após a esterilização. Há uma clara distinção das vibrações moleculares dos diferentes grupos químicos entre os filmes de PVC/MF4 comparado a PCA padrão. Os filmes de PVC plastificados com MF4 também comportou-se de forma distinta dos demais, apresentando uma estrutura muito diferente dos filmes de PVC puro e plastificado com DOP. Isso significa a existência de uma diferença na estrutura entre os espectros dos filmes aditivados com MF4 dos espectros da PCA tida como padrão. Em termos estatísticos, 81% da variação dos dados é explicada pela PC1 (eixo das abscissas) e 11% da variação dos dados é explicada pela PC2 (eixo das ordenadas).

Figura 50 - PCA dos espectros dos filmes de PVC/MF4, comparados a PCA padrão.



A figura 51 mostra o gráfico da PCA dos espectros dos filmes aditivados com os plastificantes sintetizados (MF1, MF2, MF3 e MF4). Observa-se que os filmes com plastificante MF1 torna-se o ponto central da PCA e os demais plastificantes estando em torno dele. Isso possivelmente é devido ao plastificante MF1 (glicerina protegida) ser um intermediário de reação para os demais plastificantes. O espectros de plastificante que mais se distanciaram dos espectros dos filmes PVC/MF1 foram dos filmes de PVC/MF4, seguido respectivamente dos filmes de PVC/MF3 e PVC/MF2. Isso ocorre possivelmente a mudança da posição de ligação dos radicais no anel aromático da estrutura química dos plastificantes ftálicos: posição orto (MF2), meta (MF3) e para (MF4) plastificados.

Figura 51 – PCA dos espectros dos filmes de PVC/MF1, PVC/MF2, PVC/MF3 e PVC/MF4.



Todas as PCAs avaliadas mostraram uma correlação positiva entre o aumento na dose de irradiação gama e a alteração espectral em função da componente principal (PC2).

## 6 CONCLUSÕES

As reações de síntese dos aditivos plastificantes derivados da glicerina realizadas neste trabalho foram satisfatórias. As sínteses da glicerina protegida (MF1) apresentaram: rendimento médio de  $73,45 \pm 14,32\%$  e, média de  $10,5636 \pm 2,0608$  g de produto. As sínteses do derivado ftálico da glicerina (MF2) apresentaram: rendimento médio de  $35,85 \pm 1,67\%$  e, média de  $0,2673 \pm 0,125$ g de produto plastificante. As sínteses do derivado isoftálico da glicerina (MF3) apresentaram: rendimento médio de  $24,36 \pm 2,78\%$  e, média de  $0,2382 \pm 0,027$  g de produto plastificante. As sínteses do derivado tereftálico da glicerina (MF4) apresentaram: rendimento médio de  $84,91 \pm 2,89\%$  e, média de  $0,8239 \pm 0,0281$  g de produto plastificante.

Os produtos reacionais sintetizados MF1, MF2 e MF3 foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear (RMN de  $^1\text{H}$ ) e por espectroscopia no infravermelho médio (FT-IR/MIR). O espectro RMN de  $^1\text{H}$  e FTIR/MIR dos plastificantes apresentaram uma pequena determinada quantidade de impurezas, entretanto, todos os processos de síntese destes produtos ocorreram como o esperado.

Todos os filmes de poli(cloreto de vinila) puro e poli(cloreto de vinila) plastificados com todos os plastificantes não irradiados apresentaram-se uniformes, homogêneos, com espessura média de  $0,09 \pm 0,01$  mm, transparentes e sem coloração, com exceção dos filmes que utilizaram glicerina PA como aditivo. A glicerina PA atuando como plastificante não formou filmes de poli(cloreto de vinila) satisfatórios, uma vez que ela migra para superfície na forma de pequenas bolhas.

Os filmes submetidos à radiação gama apresentaram alteração na coloração, de maneira que a intensidade na cor dos filmes está diretamente relacionada à dose de radiação submetida (10, 25 e 50 kGy, repectivamente). Observou-se que o aumento da dose de radiação gama promoveu uma queda na viscosidade cinemática das soluções poliméricas dos filmes de PVC.

Os resultados viscosimétricos referentes a massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ) das soluções poliméricas dos diferentes filmes de PVC em função da dose de radiação gama apresentaram uma diminuição da massa molar média em função do aumento da dose de radiação. Isso evidencia a ocorrência de degradação de sua estrutura (cisão cadeia polimérica), dos diferentes filmes, quando submetidos ao processo de irradiação.

Os valores referentes à variação do índice de degradação (ID) dos filmes de PVC, mostraram que o ID aumenta proporcionalmente a dose de radiação. Os filmes sem plastificante (PVC puro) e plastificados com glicerina PA (PVC/Glicerina) apresentaram ID

semelhantes e maiores que os demais. O comportamento semelhante pode ser explicado devido à migração da glicerina na cadeia do PVC. Na dose de esterilização de artefatos (de 25 kGy), o número de cisões por molécula (ID) diminuiu de 0,433 do PVC puro (referência) para 0,280 no PVC aditivado com MF2, significando um decréscimo de aproximadamente 35,33% do índice de degradação do polímero. Diminuiu de 0,433 do PVC puro (referência) para 0,263 no PVC aditivado com DOP, significando um decréscimo de aproximadamente 39,26% do índice de degradação do polímero. Diminuiu de 0,433 do PVC puro (referência) para 0,297 no PVC aditivado com MF3, significando um decréscimo de aproximadamente 31,41% do índice de degradação do polímero. Diminuiu de 0,433 do PVC puro (referência) para 0,303 no PVC aditivado com MF4, significando um decréscimo de aproximadamente 30,02% do índice de degradação do polímero. Portanto, observamos uma queda na degradação radiolítica do polímero (cisão) a 25 kGy, com a maior redução obtida pelo DOP (39,26%) seguida, respectivamente, dos plastificantes sintetizados MF2 (35,33%), MF3 (31,41%) e MF4 (30,02%).

O aditivo que apresentou maior índice de proteção radiolítica, em todas as doses, foi o DOP, seguido, respectivamente, do MF2, MF3, MF4 e MF1. O grau de proteção radiolítica exercido pelos aditivos MF2, MF3 e MF4 resultaram em fortes indicadores para substituição do plastificante dioctil ftalato (DOP) comercial, principalmente, para formulação de novos produtos a serem expostos ao processo de esterilização radiolítica, como no caso das aplicações em diversos artefatos médico-hospitalares.

Quanto a força máxima na ruptura nos ensaios de tração, observou-se uma diminuição dessa propriedade quando se aumenta a dose à radiação gama. Isso se deve a quebra (cisão) de algumas estruturas na cadeia do polímero após sofrer o processo de irradiação. Isto confirma os resultados obtidos pela análise viscosimétrica. Quanto a variação dos valores referentes à tensão máxima na ruptura (MPa). Observou-se que filmes plastificados, tanto com o MF2, MF3 e MF4, apresentaram resistências equivalentes ao DOP nas concentrações estudadas.

Em relação a elongação, deformação, observou-se que o dioctil ftalato (DOP) é o plastificante que forneceu maior flexibilidade ao PVC, seguido respectivamente do MF2, MF3, MF4 e MF1. O PVC puro e o com glicerina possuem deformações específicas similares. Possivelmente, também devido ao efeito de migração do glicerol na cadeia, confirmando o que aconteceu nos ensaios anteriores. Conclui-se que, quanto ao aumento na plasticidade dos filmes, principal característica de um aditivo plastificante, os aditivos MF2, MF3 e MF4 também se tornam fortes e promissores substituintes ao plastificante DOP, nas

concentrações estudadas. Já o plastificante MF1 contribuiu para baixa plasticidade no polímero, quando comparado aos outros plastificantes.

Todas as propriedades mecânicas mensuradas mostraram a promissora aplicação dos aditivos plastificantes sintetizados (MF2, MF3 e MF4) em artefatos médico-hospitalares, em substituição ao DOP comercial, como aditivo plastificante, além de atuarem como bons estabilizantes para o PVC.

Observou-se a partir dos modelos estatísticos construídos no Planejamento Fatorial Completo 2<sup>2</sup>, que o efeito plastificante do MF2 apresentou deformação máxima próxima de 120 mm, em média, do MF3 apresentou deformação máxima próxima de 105 mm, em média e, de MF4 apresentou deformação máxima próxima de 102 mm, em média. Esses valores aproximaram-se muito aos efeitos do DOP comercial, que foi de uma deformação máxima próxima a 150 mm, em média; todos resultados a 95% de confiança, no intervalo e concentrações estudados. Isso confirma, estatisticamente, todos os resultados anteriormente obtidos: que os plastificantes MF2, MF3 e MF4 possuem boas propriedades viscosimétricas e mecânicas, promissoras a aplicação em produtos médico-hospitalares em substituição ao dioctil ftalato (DOP).

Portanto, os filmes de poli(cloreto de vinila) plastificados com derivados ftálicos da glicerina (MF2, MF3 e MF4), apresentaram resultados muito satisfatórios. Além do mais, estes filmes fornecem uma possibilidade de uma nova aplicação tecnológica útil para a glicerina oriunda da produção do biodiesel na fabricação de novos plastificantes. Possibilitando, assim, outro benefício: a redução do impacto causado pela glicerina quando descartada indevidamente no meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

- ABRANTES, S.; DUARTE J. **Determinação de Cloreto de Vinila, Ftalato de Di-(2-etilhexila) e Adipato de Di-(2-etilhexila) em Bolsas de Sangue e em sua Solução de Anticoagulante.** p.228-230, Química Nova, vol.15, n.3, Brasil (1992).
- ADAMS, M. J. **Chemometrics in Analytical Spectroscopy.** The Royal Society of Chemistry Analytical Spectroscopy Monographs, 2ª Ed. Ed. Springer Verlag, Cambridge (1995).
- AL-LAL, A. M.; GONZÁLEZ, G.; LLAMAS, A.; MONJAS, A.; CANOIRA, L. **A New Route to Synthesize Tert-butyl Ethers of Bioglycerol.** p.632–637, Fuel, vol.93, n.1 (2012).
- ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Site: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>> Acessado em: 05/04/17.
- AOUACHRIA, K.; QUINTARD, G.; NAGEOTTE, V. M.; BENSEMRA, N. B. **The Effect of Di(2-ethyl hexyl) Phthalate (DEHP) as Plasticizer on the Thermal and Mechanical Properties of PVC/PMMA Blends.** p.428-433, Polymers, vol.24, n.4 (2014).
- AQUINO K. A. S. **Estabilização Radiolítica do Poli(metacrilato de Metila) Usando Aditivos Comerciais.** Tese de Mestrado, UFPE, Brasil (2000).
- AQUINO, K. A. S.; SILVA, F. F.; ARAÚJO, E.S. **Effects of Gamma Irradiation on Poly(vinyl chloride)/polystyrene Blends: Investigation of Radiolytic Stabilization and Miscibility of the Mixture.** p.2199-2203, Polymer Degradation and Stability, vol.93, n.12 (2008).
- ARAÚJO, E. S.; GUEDES, S. M. L. **Radiolitic Degradation and Stability of Polycarbonate.** p.205-206, Polymer Preprints, vol.34, n.2 (1995).
- ARAÚJO, E. S.; KHOURY, H. J.; SILVEIRA, S. V. **Effects of Gamma-Irradiation on Some Properties of Durolon Polycarbonate.** p.79-8453, Radiation Physics and Chemistry, vol.8 n.1 (1995).
- ARKIS, E.; BALKOSE, D. **Thermal Stabilization of Poly(vinyl chloride) by Organotin Compounds.** p.46-51, Polymer Degradation and Stability, v. 88, n.1 (2005).

ARTYUSHKOVA, K.; FULGHUM, J. E. **Quantification of PVC-PMMA Polymer Blend Compositions by XPS in the Presence of X-ray Degradation Effects.** p.352-361, Surface and Interface Analysis, vol.31 (2001).

BAIULESCU, G. E.; STOICA, A. I. **Green Chemistry – Correlation Between Cause and Effect: A Guest Tutorial.** p.3105-3110. Analytical Letters, vol.37, n.15, România (2004).

BALZER, P.S.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D. **Study of the Mechanical Properties of PVC/banana Fiber Composites.** p.1-4, Polymers: Science & Technology, vol.17, n.1 (2007).

BARROS, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos.** Campinas: Editora da UNICAMP, Brasil (2010).

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. **Glycerol: a Brief History and Their Application in Stereoselective Syntheses.** p.306-319, Química Nova, vol.34, n.2 (2011).

BELKADI, M.; OTHMAN, A. A. **A Commom Route to the Synthesis of 1,3,4-oxadiazole-2-thione and 1,2,4-triazole-3-thiols Derivatives of Trioses and Pentoses as Models for Acyclic C-nucleosides.** p.183-195, ARQUIVOC, vol.11, n.3 (2006).

BELTRÁN, M.; MARCILLA, A.; GARCIA, J. C. **European Polymer Journal.** p.1271-1280, vol.33, n.8 (1997).

BERG, R. W.; OTERO, A. D. **Analysis of Adipate Ester in Poly(vinyl chloride) Plastics by Means of FT-Raman Spectroscopy.** p.222-225, Vibrational Spectroscopy, vol.42 (2006).

**BKChem 0.13.0.** Programa de código Livre e Aberto.

BRANDRUP, J.; IMMERGGUT, E. H. **Polymer Handbook.** John Wiley & Sons, New York (1989).

BRASKEM, **Tecnologia do PVC.** p.450, 2ª Ed. Pro Editores, Brasil (2006).

BUENO, A. W. **Manual de Espectroscopia Vibracional.** São Paulo: McGraw-Hill, Brasil (1990).

CAETANO, V. F.; VINHAS, G. M.; PIMENTEL, M. F.; SIMÕES, S. S.; ARAÚJO, M. C. **Prediction of Mechanical Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) Using Infrared**

**Spectroscopy and Multivariate Calibration.** p.3441-3446, Journal of Applied Polymer Science, vol.127, n.5 (2012).

CALLISTER, J.; WILLIAN, D. **Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma Introdução.** Ed. LTC 5ª Ed., Rio de Janeiro, Brasil (2002).

CAMPANELLI, J. R; KAMAL, M. R.; COOPER, D. G. **A Kinetic Study of the Hydrolytic Degradation at High Temperatures.** p.443-451, Journal of Applied Polymer Science, vol.48, n.3 (1993).

CANEVAROLO, J. **Técnicas de Caracterização de Polímeros – Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros.** Ed. Artliber, 1ª Ed. São Paulo, Brasil (2002).

CANEVAROLO, J.; SEBASTIÃO, V. **Ciência dos Polímeros – Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros.** Ed. Artliber. 2ª ed. São Paulo, Brasil (2006).

CARTY, P.; WHITE, S. **The Effect of DOP Plasticizer on Smoke Formation in Poly(vinyl chloride).** p.1110-1111, Polymer, vol.33, n.5 (1992).

CHIELLINI, F.; FERRI, M.; MORELLI, A.; DIPAOLO, L.; LATINI, G. **Perspectives on Alternatives to Phthalate Plasticized Poly(vinyl chloride) in Medical Devices Applications.** p.1067-1088, Progress in Polymer Science, vol.38, n.1 (2013).

COLLINS, E. A. **Experiments in Polymers Science.** New York: Jonh Wiley & Sons (1982).

CORREIA, P. R.; FERREIRA, M. M. **Reconhecimento de Padrões por Métodos não Supervisionados: Explorando Procedimentos Quimiométricos para Tratamento de Dados Analíticos.** p.481, Química Nova, vol.30, n.2 São Paulo, Brasil (2007).

COSTA, T. H.; FONTANA, J. A.; KOSSAKA, J.; TARASZKIEWICZ, T. **Estudo do Comportamento Mecânico de Alguns Termoplásticos.** DEMEC. UFPR. Brasil (1998).

DA SILVA, L. A.; AQUINO, K. A. S.; ARAÚJO, E. S.; ABATH, E. R.; FILHO, J. M. S. **Influência do Óleo Extraído da Borra de Café no Poli(cloreto de vinila).** p.206-212, Revista Íbero Americana de Polímeros, vol.16, n.5 (2015).

DA SILVA, W. B.; VASCONCELOS, H. M.; AQUINO, K. A. S.; ARAÚJO, E. S. **Influence of Inorganic Salts Mixture and a Commercial Additive on the Degradation of Poly(vinyl chloride).** p.1-9, International Nuclear Atomic Conference (2009).

DA 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.**p.241-245, Polymer Degradation and Stability, vol.98, n.1 (2013).

DICKERSON, R. N. **Migration of a Phthalate Ester Plasticizer from Polyvinyl Chloride Blood Bags into Stored Human Blood and Its Localization in Human Tissues.** p.1010-1012, Nutrition, vol.13, n.2 (1997).

DONG, L.; HIL, D. J.; DONNELL, T.; POMERANTZ, C.; POMERY, P.; WHITTAKER, A. **Investigation of High-Temperature Radiation Effects on Poly(methyl methacrylate) of Specific Tacticity.** p.3681-3691. Macromolecules, vol.28, n.3 (1995).

DONG, W. W.; ZENG, Z.; AU, D.; CHAN, C.; YANG, D. J.; LI, X. B. **Quality Control of Colla corii Using Near Infrared Spectroscopy and Chemometrics Clustering Techniques.** p.152-158, Journal of Food and Drug Analysis, vol. 20, n.1, China (2012).

EARLS, A. O.; AXFORD, I. P.; BRAYBROOK, J. H. **Gas Chromatography-Mass Spectrometry Determination of the Migration of Phthalate Plasticisers from Polyvinyl Chloride Toys and Children Articles.**p.237-246, Journal of Chromatography, vol.98, n.7 (2003).

EMBER, L. **In the Name of Prudence.** p.542-543, Science C&EN, vol.41, n.2 (1999).

EPA–Environmental Protection Agency. **Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee.**US (2001).

FEEMA. **Manual do Meio Ambiente. Nitrogênio.** p.45, Kjeldahl Total, vol.2, Brasil (1983).

FELTRAN, M. B.; DIAZ, F. R. V. **Glass Fiber Reinforced PVC Composites: Use of Conventional Processing Techniques Currently Employed in the Brazilian Industry.** p.276-283, Polymers: Science & Technology, vol.17, n.4 (2007).

FERREIRA, M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. **Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial**. p.724-731, Química Nova, vol.22, n.5, São Paulo, Brasil (1999).

FOLLMANN, H. D. M. **Utilização de Derivados da Glicerina na Produção de Plastificantes**. Dissertação de Mestrado, UFPR, Brasil (2009).

FOUAD, M. M. K.; SAYED, A. M.; MAHDY, A. N. **Migration of DINP and DOP Plasticizers from PVC Sheets into Food**. p.297-302, Environmental Management and Health, v.10, n.5 (1999).

GAO, C.; POLLET, E.; AVEROUS, L. **Properties of Glycerol-Plasticized Alginate Films Obtained by Thermo-Mechanical Mixing**. p.414-420, Food Hydrocolloids, v.63, n.1 (2017).

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. **Partial Least Square Regression: A Tutorial**. p.1-17, Analytica Chimica Acta, vol.185, USA (1986).

GIBBONS, W. S.; PATEL, H. M.; KUSY, R. P. **Effects of Plasticizers on the Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride) Membranes for Electrodes and Biosensors**. p.2633-2642, Polymer, vol.38, n.11 (1997).

GOMES, C. E. S. **Plastificantes Alternativos para PVC**. Dissertação de Mestrado, FATEC, Brasil (2012).

GOULAS, A. E.; KONTOMINAS M. G. **Migration of Dioctyladipate Plasticizer from Food-Grade PVC Film into Chicken Meat Products: Effect of Gamma-Radiation**. p.250-255, Journal Dairy Science, vol.12, n.202 (1996).

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. LTC. 7. ed. Rio de Janeiro (2008).

HEJNA, A.; KOSMELA, P.; FORMELA, P.; PISZCZYK, L.; HAPOUNIUK, J. T. **Potential Applications of Crude Glycerol in Polymer Technology-Current State and Perspectives**. p.449-475, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.66, n.1 (2016).

HOLLER, J. F.; SKOOG, D.; NIEMAN, T. **Princípios de Análise Instrumental**. 2ª Ed. Ed. Bookman. Porto Alegre, Brasil (2009).

HORENBEKE, N. V.; FRANCISCO, L. **Estudo Sobre PVC em Embalagens- Associação Nacional de Indústrias de Plásticos (ANAIP)**. p.1-3, vol.4, n.2, Brasil (1998).

INSTITUTO DO PVC (2015). Acessado em: 18 de junho de 2015. Disponível em: <[http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal\\_id=39&subcanal\\_id=40](http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=39&subcanal_id=40)>.

ISHIGAKI, I.; YOSHII, F. **Radiation Effects on Polymer Materials in Radiation Sterilization of Medical Supplies**. p.527-533, Radiation Physics and Chemistry, vol.39, n.6 (1992).

JIA, C. J.; LIU, Y.; SCHMIDT, W.; LU, A. H.; SCHÜTH, F. **Small-Sized HZSM-5 Zeolite as Highly Active Catalyst for Gas Phase Dehydration of Glycerol to Acrolein**. p.71–79, Journal of Catalysis, vol.269, n.1 (2010).

JOHNNY, N; MARTINS, D.; FREIRE, E. **Applications and Market of PVC for Piping Industry**. p.58-62, Polymers: Science & Technology, vol.19, n.1 (2009).

KICHEVA, Y. I.; KOSTOV, V. D.; CHICHOVSKA, M. **In Vitro and in Vivostudies of the Effect of the Concentration of Plasticizer Di(2-ethylhexyl) Phthalate on the Blood Compatibility of Plasticized Poly(vinyl chloride) Drain Tubes**. p.575-579, Biomaterials, vol.7, n.16 (1995).

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KHRAL, J.; RAMOS, L. P. **Biodiesel's Manual**. p.339. Edgard Blucher, vol.1, n. 1 (2016).

KOMBIA, K.; DINE, T.; AZAR, R.; GRESSIER, B.; LUYCKX M.; BRUNET, C. **Comparative Study of the Leachability of Di(2-ethylhexyl) Phthalate and Tri(2-ethylhexyl) Trimellitate from Haemodialysis Tubing**. p.139-146, International Journal of Pharmaceutics, vol.4, n.229 (2001).

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. **Conversion of Crude and Pure Glycerol into Derivatives: A Feasibility Evaluation**. p.533-555, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.63, n.1 (2016).

KOVACIC, T.; MRKLIC, Z. **The Kinetic Parameters for the Evaporation of Plasticizers from Plasticized Poly(vinyl chloride)**. p.49-60, Thermochim Acta, vol.381, n.1 (2002).

KREVELEN, D. W. V. **Properties of Polymers**. New York: Elsevier (1990).

LIMA I. S. **Efeitos da Radiação Gama na Estrutura e nas Propriedades do Poliestireno.** Tese de Mestrado, UFPE, Brasil (1996).

LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho.** p.670-673, Química Nova, v.27, n.4 (2004).

LOUREIRO, I. R. **A Importância e Ocorrência de Ftalatos em Água Potável e no Ecossistema da Baía de Guanabara.** Tese de Doutorado, PUC, Brasil (2012).

LOUREIRO, I. R.; MOREIRA, I. M. **A Importância de Ocorrência de Ftalatos em Água Potável e no Ecossistema da Baía de Guanabara Rio de Janeiro.** Tese de Doutorado, UFRJ, Brasil (2002).

MACHADO, P. F. M. **Polimerização Via Radical Livre para Polímeros Lineares e Ramificados Usando Iniciadores Mono e Difuncional.** Dissertação de mestrado, UNICAMP (2004).

MADALENO, E.; ROSA, D. S.; ZAWADZKI, S. F.; PEDROZO, T. H.; RAMOS, L. P. **Study of the Use of Plasticizer from Renewable Sources in PVC Compositions.** p.263-270, Polymers: Science & Technology, vol.19, n.4 (2009).

MARCILLA, A.; GARCIA, S., GARCIA-QUESADA, J. C. **Migrability of PVC Plasticizers.** p.221-233, Polymer Testing, vol.27, n.2 (2008).

MELO, N. R. **Migração de Plastificantes e a Avaliação de Propriedades Mecânicas de Filmes de Poli(cloreto de vinila) para Alimentos.** Tese de Doutorado, MG, Brasil (2007).

MITCHELL, G.; FRANCE, F.; NORDON, A.; TANG, P. L.; GIBSON, L. T. **Assessment of Historical Polymers Using Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infra-red Spectroscopy with Principal Component Analysis.** p.1-28, Heritage Science (2013).

MRKLIC, Z.; KOVACIC, T. **Thermogravimetric Investigation of Volatility of Dioctyl Phthalate from Plasticized Poly(vinyl chloride).** p.129-135, Thermochim Acta, v.322, n.2 (1998).

MUSCAT, D.; ADHIKARI, B.; CHAUDHARY, D. S. **Comparative Study of Film Forming Behaviour of Low and High Amylose Starches Using Glycerol and Xylitol as Plasticizers.** p.189-201, Journal of Food Engineering, v.109, n.1 (2012).

NAIMIAN, F.; KATBAB, A. A.; NAZOKDAST, H. **Post-Irradiation Stability of Polyvinyl Chloride at Sterilizing Doses.** p.567-572, Radiolytic Physics and Chemistry, vol.44, n.6 (1994).

NATASHA, G. Uses of PVC Plastic. (2017) Site: <<http://sciencing.com/uses-pvc-plastic-6292581.html>> Acessado em: 10 de maio de 2018.

Gilani, Natasha. (2017, April 24). Uses of PVC Plastic. Sciencing. Retrieved from

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

OLIVEIRA, I. K. **Aplicações de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade do Biodiesel e Mistura Biodiesel/Diesel.** p.1-99, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Brasil (2008).

OLIVEIRA, Y. M. B. **Estudo do Efeito de Processos de Esterilização sobre Propriedades de Interesse para Compostos de PVC Plastificados Utilizados na Confecção de Bolsas para Coleta e Transfusão de Sangue.**Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Brasil (1991).

PALACIOS, O. Y. S.; RINCON, P. C. N.; CORRIOU, J. P.; PARDO, M. C.; FONTEIX, C. **Low-Molecular-Weight Glycerol Esters as Plasticizers for Poly(vinyl chloride).** p.65-71. JOURNAL OF VINYL & ADDITIVE TECHNOLOGY, v.4, n.1 (2014).

PANZARINI, L. C. G. A. **Efeito da Radiação Ionizante no Poli(cloreto de Vinila) Nacional.** Dissertação de Mestrado, IPEN. Brasil (1996).

PEARSON, K. **On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space.**p.559-572, Philosophical Magazine, vol.2, n.6 (1901).

PEREIRA, M. B. **Dimensionamento, Modelagem e Simulação de uma Coluna de Stripping Experimental para a Remoção de Monômero do PVC.**Dissertação de Mestrado, UFBA, Brasil (2005).

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: Características, Usos, Produção e Impactos Ambientais.**p.1-51, Série: Conversando sobre Ciências em Alagoas, UFAL (2005).

PLANALTO. **Presidência da República: Subchefia para Assuntos Jurídicos (Casa Civil).** Site: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm)>. Acessado em: 09/04/17. (2016).

PONTES, M. J. **Algoritmo das Projeções Sucessivas para Seleção de Variáveis Espectrais em Problemas de Classificação.** p.144, Tese de Doutorado, UFPB, Brasil (2009).

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

RAMESH, S.; YI, L. J. **FTIR Spectra of Plasticized High Molecular Weight PVC-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Electrolytes.** p.413-420, Ionics, vol.15, n.4 (2009).

RODOLFO, A.; JOHN, V. M. **Development of PVC/Wood Composites for the Replacement of Conventional Wood Products.** p.1-11, Polymers: Science & Technology, vol.16, n.1 (2006).

RODOLFO, A.; MEI, L. H. I. **Mechanisms of PVC Thermal Degradation and Stabilization: a Review.** p.263-275, Polymers: Science & Technology, vol.17, n.3 (2007).

RODOLFO, JR. A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC.** ProEditores, 2<sup>a</sup> ed. São Paulo (2006).

SCHRÖDER, E.; MÜLLER, G.; ARNDT, F. K. **Polymer Characterization.** p.98, New York Hanser (1989).

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. **Plasticizing and Antiplasticizing Effects of Glycerol and Sorbitol on Biodegradable Cassava Starch Films.** p.79-88, Food Science, v.28, n.1 (2007).

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.**p.203-219, Polymer Degradation Stability, vol.93, n.2 (2008).

SILVA, A. M. S.; PIMENTEL, M. F.; RAIMUNDO, I. M.; ALMEIDA, Y. M. B. **Effect of Plasticizers on a PVC Sensing Phase for Evaluation of Water Contamination by Aromatic Hydrocarbons and Fuels Using Infrared Spectroscopy.** p.222-230. Sensors and Actuators, vol.139 (2009).

SILVA, R. F. **Estudo da Remoção de MVC de Lama de PVC Usando uma Coluna Stripper**. Dissertação de Mestrado, UFBA, Brasil (2010).

SILVA, R. F.; GÓIS, L. M. N. **Tecnologias para a Produção e Purificação do PVC**. p.12-26, Revista CIATEC, vol.5, n.1, Brasil (2013).

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compound**, 5<sup>a</sup> ed. New York : Jonh Wiley & Sons (1991).

SKIENS, W. E. **Sterilizing Radiation Effects on Selected Polymers**. p.47-57, Radiation Physics and Chemistry, vol. 15, n.1(1980).

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5<sup>a</sup> ed. Ed. Bookman. Porto Alegre, Brasil (2002).

TAGHIZADEH, M. T.; DASDAR, L. H. **The Study of Thermal Stability of Poly(vinyl chloride) with Different Molecular Weight**. p.25-32, JSUT, vol.33, n.2 (2008).

TAN, H. W.; AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. **Glycerol Production and its Applications as a Raw Material: A Review**. p.118-127, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.27, n.1 (2013).

TEIXEIRA, M. F. H. B. I. **Espectroscopia no Infravermelho Próximo Associada à Modelagem Empírica Multivariada para Previsão da Resistência a Tração do Poli(tereftalato de etileno)-PET Reciclado**. Dissertação de Mestrado, UFPE, Brasil (2013).

TIAN, H.; GUO, G.; XIANG, A.; ZHONG, W. H. **Intermolecular Interactions and microstructure of glycerol-plasticized soy protein materials at molecular and nanometer levels**. p.197-204. Polymer Testing. v.67, n.1 (2018).

UNAR, I. N.; SOOMRO, S. A.; AZIZ, S. **Effect of Various Additives on the Physical Properties of Polyvinylchloride Resin**. p.44-50. National centre of Excellence in Analytical Chemistry, vol.11, n.2 (2010).

VIEIRA M. G. A; SILVA M. A.; SANTOS L. O.; BEPPU M. M. **Natural-Based Plasticizers and Biopolymer Films: A Review**. p.254–263, European Polymer Journal. vol.7, n.3 (2011).

VINHAS, G. M. **Estabilidade à Radiação Gama do Poli(cloreto de vinila) Aditivado e do Poli(cloreto de vinila) Quimicamente Modificado.** Tese de Doutorado, UFPE, Brasil (2004).

VINHAS, G. M.; SOUTO M.; ALMEIDA, Y. M. B. R. M. **Radiolytic Degradation and Stabilization of Poly(vinyl Chloride).** p.429-433, Polymer Degradation and Stability, vol.83, n.3 (2003).

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

VINHAS, G. M.; SOUTO, R. M.; ALMEIDA, Y. M. B.; NETO, B. B. **Radiolytic Degradation of Poly(vinyl chloride) Systems.** p.431-436, Polymer Degradation and Stability, vol.86, n.3 (2004).

WANG, C.; JOHNSON, D.; SULEMAN, A.; ZHANG, W.; PESTOV, D.; RAMSINGHANI, P.; WICKHAM, R.; WYNNE, K. J. **Diffusion of Di(2-ethylhexyl)phthalate in PVC Quantified by ATR-IR Spectroscopy.** p.70-79, Polymer, vol.76, n.12 (2015).

ZAWADZKI, S. F. **Poliésteres Oligoméricos Como Plastificantes Para PVC.** Tese de Mestrado, UFRJ, Brasil (1989).

ZHANG, X.; CHEN, Z. **Observing Phthalate Leaching from Plasticized Polymer Films at the Molecular Level.** p.4933-4944, American Chemical Society, vol.30, n.17 (2014).

ZYOGOURA, P. D.; GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A.; KOTOMINAS, M. G. **Migration of Di-(2-ethylhexyl)adipate and Acetyltributyl Citrate Plasticizers from Foodgrade PVC Film into Isooctane: Effect of Gamma Radiation.** p.870-877, vol.78 (2007).

## APÊNDICE A – SÍNTESES DOS PLASTIFICANTES

Tabela 31 – Valores das sínteses de MF1.

| Número | Síntese (Código) | Rendimento (%) | Massa (g) |
|--------|------------------|----------------|-----------|
| 1º     | MF1C4146B        | 59,40          | 8,5386    |
| 2º     | MF1C4149B        | 62,83          | 9,0375    |
| 3º     | MF1C4173B        | 70,67          | 10,1651   |
| 4º     | MF1C2501B        | 95,09          | 13,6785   |
| 5º     | MF1C2547B        | 79,24          | 11,3985   |

Figura 52 – Rendimentos individuais de cada amostra.

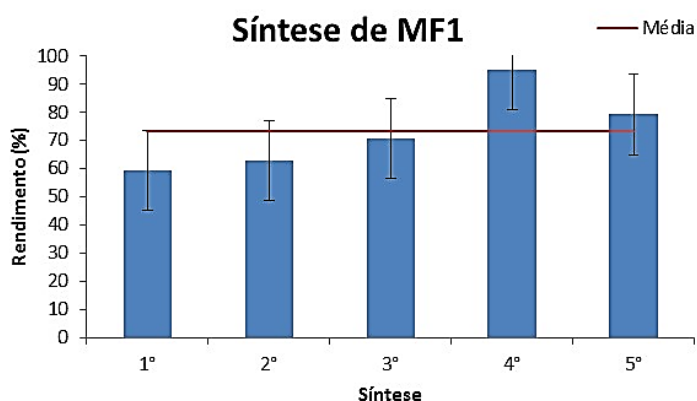


Tabela 32 – Valores das sínteses de MF2.

| Número | Síntese (Código) | Rendimento (%) | Massa (g) |
|--------|------------------|----------------|-----------|
| 1º     | MF2C2519B        | 33,99          | 0,2534    |
| 2º     | MF2C2522B        | 36,04          | 0,2687    |
| 3º     | MF2C2536B        | 36,59          | 0,2728    |
| 4º     | MF2C2538B        | 38,26          | 0,2852    |
| 5º     | MF2C2549B        | 37,06          | 0,2763    |
| 6º     | MF2C2551B        | 34,07          | 0,2540    |
| 7º     | MF2C2553B        | 36,91          | 0,2752    |
| 8º     | MF2C2555B        | 33,87          | 0,2525    |

Figura 53 – Rendimentos individuais das amostras.

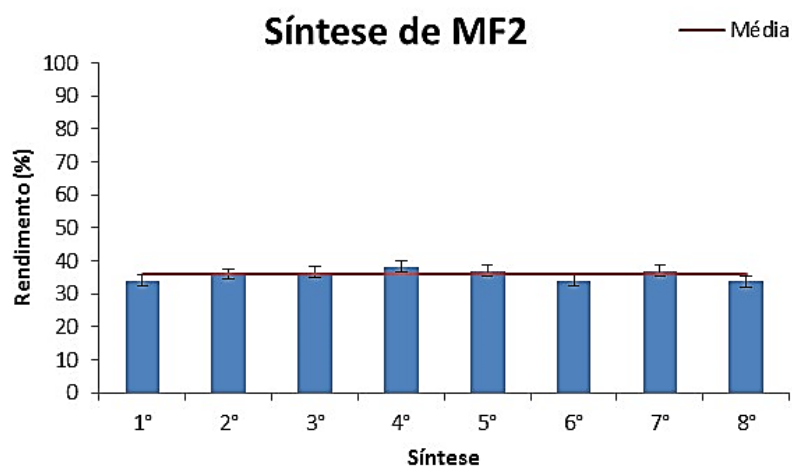


Tabela 33 – Síntese do plastificante MF3.

| Número | Síntese (Código) | Rendimento (%) | Massa (g) |
|--------|------------------|----------------|-----------|
| 1º     | MF3C2564B        | 24,75          | 0,2405    |
| 2º     | MF3C2566B        | 22,70          | 0,2205    |
| 3º     | MF3C2569B        | 27,53          | 0,2675    |
| 4º     | MF3C2571B        | 20,88          | 0,2066    |
| 5º     | MF3C2574B        | 21,00          | 0,2040    |
| 6º     | MF3C2576B        | 23,46          | 0,2290    |
| 7º     | MF3C2579B        | 27,54          | 0,2688    |
| 8º     | MF3C2581B        | 26,98          | 0,2687    |

Figura 54 – Rendimentos individuais de cada amostra.

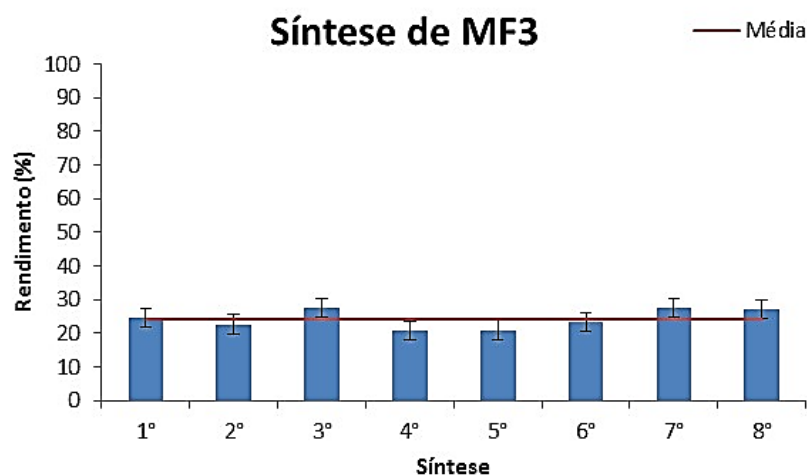


Tabela 34 – Síntese do plastificante MF4.

| Número | Síntese (Código) | Rendimento (%) | Massa (g) |
|--------|------------------|----------------|-----------|
| 1º     | MF4C2589B        | 86,95          | 0,8438    |
| 2º     | MF4C2592B        | 82,86          | 0,8041    |

Figura 55 – Rendimentos individuais das amostras.

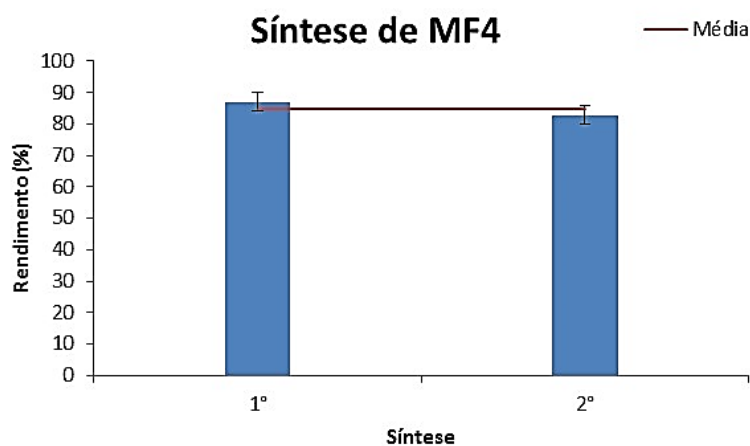


Tabela 35 – Massa e rendimentos médios dos produtos sintetizados.

| <b>Plastificante</b> | <b>Rendimento Médio (%)</b> | <b>Desvio Padrão (%)</b> | <b>Massa Média (g)</b> | <b>Desvio Padrão (g)</b> |
|----------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| MF1                  | 73,446                      | 14,315                   | 10,5636                | 2,0608                   |
| MF2                  | 35,849                      | 1,670                    | 0,2673                 | 0,0125                   |
| MF3                  | 24,355                      | 2,781                    | 0,2382                 | 0,0275                   |
| MF4                  | 84,905                      | 2,892                    | 0,8239                 | 0,0281                   |

Figura 56 – Plastificante sintetizado em processo de liofilização.



## APÊNDICE B – PROPRIEDADES VISCOSIMÉTRICAS

Deixou-se o PVC dissolvendo em THF por 48 horas. A viscosimetria foi realizada utilizando-se um viscosímetro de Cannon-Fenske de 75 mm para medição dos tempos de efluxo, com a temperatura estabilizada a  $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Foram utilizados os seguintes parâmetros da solução polimérica: massa do filme de 0,06 g em 10 mL do solvente tetrahydrofurano (THF), resultando na concentração  $0,6 \text{ g.dL}^{-1}$  e, para equação de Mark-Houwling ( $K = 0,00015$  e  $a = 0,766$ ).

No intervalo de concentração entre 0,1 e  $0,8 \text{ g.dL}^{-1}$  as viscosidades relativas ( $\eta_{\text{rel}}$ ) das soluções poliméricas satisfazem a condição  $1 < \eta_{\text{rel}} < 2$ , na qual o modelo é linear.

Tabela 36 – Tempos de efluxo do solvente tetrahydrofurano (THF).

| <b>Tempo 1 (s)</b> | <b>Tempo 2 (s)</b> | <b>Tempo 3 (s)</b> | <b>Tempo 4 (s)</b> | <b>Tempo 5 (s)</b> |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 50,50              | 50,59              | 50,50              | 50,59              | 50,53              |

O resultado do tempo de efluxo médio do solvente THF é de aproximadamente 50,54 segundos, que será utilizado para o cálculo da Massa Molar Média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) das soluções poliméricas de PVC Puro e aditivado com os diferentes plastificantes.

### **PVC Puro**

Tabela 37 – Tempos de efluxo da solução polimérica PVC puro em diferentes doses de radiação.

| <b>Medição</b> | <b>Dose</b> |              |              |              |
|----------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
|                | <b>0kGy</b> | <b>10kGy</b> | <b>25kGy</b> | <b>50kGy</b> |
| Tempo 1 (s)    | 85,41       | 79,67        | 75,88        | 73,92        |
| Tempo 2 (s)    | 85,41       | 79,70        | 75,91        | 73,93        |
| Tempo 3 (s)    | 85,38       | 79,66        | 75,87        | 73,91        |
| Tempo 4 (s)    | 85,42       | 79,71        | 75,92        | 73,96        |
| Tempo 5 (s)    | 85,42       | 79,72        | 75,93        | 73,96        |

Tabela 38 – Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC puro 0kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}(\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 85,41                       | 1,689949                 | 0,689949                   | 1,149914                              | 0,958153512                   | 92856,39044                   |
| 50,54                        | 85,41                       | 1,689949                 | 0,689949                   | 1,149914                              | 0,958153512                   | 92856,39044                   |
| 50,54                        | 85,38                       | 1,689355                 | 0,689355                   | 1,148925                              | 0,95745086                    | 92767,50316                   |
| 50,54                        | 85,42                       | 1,690146                 | 0,690146                   | 1,150244                              | 0,958387695                   | 92886,01953                   |
| 50,54                        | 85,42                       | 1,690146                 | 0,690146                   | 1,150244                              | 0,958387695                   | 92886,01953                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>92850,46</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>48,69</b>                  |

Tabela 39 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC Puro 10kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}(\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 79,67                       | 1,576375                 | 0,576375                   | 0,960625                              | 0,820728494                   | 75864,20011                   |
| 50,54                        | 79,70                       | 1,576969                 | 0,576969                   | 0,961615                              | 0,821462969                   | 75952,84325                   |
| 50,54                        | 79,66                       | 1,576177                 | 0,576177                   | 0,960295                              | 0,820483629                   | 75834,65302                   |
| 50,54                        | 79,71                       | 1,577167                 | 0,577167                   | 0,961944                              | 0,821707755                   | 75982,39159                   |
| 50,54                        | 79,72                       | 1,577364                 | 0,577364                   | 0,962274                              | 0,821952521                   | 76011,94023                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>75929,21</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>76,48</b>                  |

Tabela 40 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC Puro 25kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}(\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 75,88                       | 1,501385                 | 0,501385                   | 0,835642                              | 0,72647168                    | 64695,0896                    |
| 50,54                        | 75,91                       | 1,501979                 | 0,501979                   | 0,836631                              | 0,72722954                    | 64783,21109                   |
| 50,54                        | 75,87                       | 1,501187                 | 0,501187                   | 0,835312                              | 0,726219018                   | 64665,71702                   |
| 50,54                        | 75,92                       | 1,502176                 | 0,502176                   | 0,836961                              | 0,727482117                   | 64812,58616                   |
| 50,54                        | 75,93                       | 1,502374                 | 0,502374                   | 0,837291                              | 0,727734673                   | 64841,96186                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>64759,71</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>76,03</b>                  |

Tabela 41 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC Puro 50kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}(\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 73,92                       | 1,462604                 | 0,462604                   | 0,771006                              | 0,676533455                   | 58951,31491                   |
| 50,54                        | 73,93                       | 1,462802                 | 0,462802                   | 0,771336                              | 0,676790397                   | 58980,54547                   |
| 50,54                        | 73,91                       | 1,462406                 | 0,462406                   | 0,770677                              | 0,676276489                   | 58922,08518                   |
| 50,54                        | 73,96                       | 1,463395                 | 0,463395                   | 0,772326                              | 0,677561091                   | 59068,24218                   |
| 50,54                        | 73,96                       | 1,463395                 | 0,463395                   | 0,772326                              | 0,677561091                   | 59068,24218                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>58998,09</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>67,3</b>                   |

**PVC/DOP**

Tabela 42 - Tempos de efluxo da solução polimérica PVC/DOP em diferentes doses de radiação.

| Medição     | Dose  |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
|             | 0kGy  | 10kGy | 25kGy | 50kGy |
| Tempo 1 (s) | 80,40 | 77,35 | 74,87 | 72,94 |
| Tempo 2 (s) | 80,43 | 77,38 | 74,89 | 72,95 |
| Tempo 3 (s) | 80,39 | 77,34 | 74,86 | 72,93 |
| Tempo 4 (s) | 80,44 | 77,39 | 74,91 | 72,98 |
| Tempo 5 (s) | 80,45 | 77,40 | 74,92 | 72,98 |

Tabela 43 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/DOP 0kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}} (\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 80,40                       | 1,590819                        | 0,590819                          | 0,984699                                      | 0,838550598                   | 78021,93704                   |
| 50,54                        | 80,43                       | 1,591413                        | 0,591413                          | 0,985688                                      | 0,839280788                   | 78110,64293                   |
| 50,54                        | 80,39                       | 1,590621                        | 0,590621                          | 0,984369                                      | 0,838307162                   | 77992,36893                   |
| 50,54                        | 80,44                       | 1,591611                        | 0,591611                          | 0,986018                                      | 0,839524146                   | 78140,21208                   |
| 50,54                        | 80,45                       | 1,591808                        | 0,591808                          | 0,986347                                      | 0,839767485                   | 78169,7815                    |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>78086,99</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>76,54</b>                  |

Tabela 44 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/DOP 10kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}} (\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 77,35                       | 1,530471                        | 0,530471                          | 0,884118                                      | 0,763382237                   | 69019,16502                   |
| 50,54                        | 77,38                       | 1,531065                        | 0,531065                          | 0,885108                                      | 0,764130792                   | 69107,53153                   |
| 50,54                        | 77,34                       | 1,530273                        | 0,530273                          | 0,883788                                      | 0,763132677                   | 68989,7105                    |
| 50,54                        | 77,39                       | 1,531262                        | 0,531262                          | 0,885437                                      | 0,764380269                   | 69136,98801                   |
| 50,54                        | 77,40                       | 1,53146                         | 0,53146                           | 0,885767                                      | 0,764629725                   | 69166,44498                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>69083,97</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>76,24</b>                  |

Tabela 45 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/DOP 25kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}} (\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 74,87                       | 1,481401                        | 0,481401                          | 0,802335                                      | 0,700843525                   | 61731,79215                   |
| 50,54                        | 74,89                       | 1,481797                        | 0,481797                          | 0,802994                                      | 0,70135317                    | 61790,40264                   |
| 50,54                        | 74,86                       | 1,481203                        | 0,481203                          | 0,802005                                      | 0,700588669                   | 61702,488                     |
| 50,54                        | 74,91                       | 1,482192                        | 0,482192                          | 0,803654                                      | 0,701862728                   | 61849,01603                   |
| 50,54                        | 74,92                       | 1,48239                         | 0,48239                           | 0,803984                                      | 0,702117473                   | 61878,32382                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>61790,4</b>                |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>74,72</b>                  |

Tabela 46 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/DOP 50kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 72,94                       | 1,443213                 | 0,443213                   | 0,738689                        | 0,651243311                   | 56090,97276                   |
| 50,54                        | 72,95                       | 1,443411                 | 0,443411                   | 0,739019                        | 0,651502479                   | 56120,11543                   |
| 50,54                        | 72,93                       | 1,443015                 | 0,443015                   | 0,738359                        | 0,650984119                   | 56061,83106                   |
| 50,54                        | 72,98                       | 1,444005                 | 0,444005                   | 0,740008                        | 0,652279846                   | 56207,54918                   |
| 50,54                        | 72,98                       | 1,444005                 | 0,444005                   | 0,740008                        | 0,652279846                   | 56207,54918                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>56137,6</b>                |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>67,09</b>                  |

**PVC/Glicerina**

Tabela 47 - Tempos de efluxo da solução polimérica PVC/Glicerina em diferentes doses de radiação.

| Medição     | Dose  |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
|             | 0kGy  | 10kGy | 25kGy | 50kGy |
| Tempo 1 (s) | 85,02 | 79,44 | 75,67 | 73,69 |
| Tempo 2 (s) | 85,04 | 79,47 | 75,71 | 73,73 |
| Tempo 3 (s) | 85,01 | 79,43 | 75,66 | 73,69 |
| Tempo 4 (s) | 85,05 | 79,49 | 75,73 | 73,76 |
| Tempo 5 (s) | 85,06 | 79,51 | 75,75 | 73,77 |

Tabela 48 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/Glicerina 0kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}} (\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 85,02                       | 1,682232                        | 0,682232                          | 1,137053                                      | 0,949006716                   | 91700,85888                   |
| 50,54                        | 85,04                       | 1,682628                        | 0,682628                          | 1,137713                                      | 0,949476434                   | 91760,11657                   |
| 50,54                        | 85,01                       | 1,682034                        | 0,682034                          | 1,136723                                      | 0,948771831                   | 91671,23006                   |
| 50,54                        | 85,05                       | 1,682825                        | 0,682825                          | 1,138042                                      | 0,949711266                   | 91789,74543                   |
| 50,54                        | 85,06                       | 1,683023                        | 0,683023                          | 1,138372                                      | 0,94994608                    | 91819,37431                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>91748,27</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>61,44</b>                  |

Tabela 49 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/Glicerina 10kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}} (\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 79,44                       | 1,571824                        | 0,571824                          | 0,95304                                       | 0,81509161                    | 75184,69745                   |
| 50,54                        | 79,47                       | 1,572418                        | 0,572418                          | 0,95403                                       | 0,815827449                   | 75273,31856                   |
| 50,54                        | 79,43                       | 1,571626                        | 0,571626                          | 0,952711                                      | 0,81484629                    | 75155,15774                   |
| 50,54                        | 79,49                       | 1,572814                        | 0,572814                          | 0,954689                                      | 0,81631791                    | 75332,40094                   |
| 50,54                        | 79,51                       | 1,573209                        | 0,573209                          | 0,955349                                      | 0,816808291                   | 75391,48461                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>75267,41</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>98,86</b>                  |

Tabela 50 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/Glicerina 25kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}} (\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 75,67                       | 1,49723                         | 0,49723                           | 0,828717                                      | 0,721161248                   | 64078,39837                   |
| 50,54                        | 75,71                       | 1,498021                        | 0,498021                          | 0,830036                                      | 0,72217349                    | 64195,84166                   |
| 50,54                        | 75,66                       | 1,497032                        | 0,497032                          | 0,828387                                      | 0,720908133                   | 64049,03916                   |
| 50,54                        | 75,73                       | 1,498417                        | 0,498417                          | 0,830695                                      | 0,722679483                   | 64254,56717                   |
| 50,54                        | 75,75                       | 1,498813                        | 0,498813                          | 0,831355                                      | 0,723185388                   | 64313,29523                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>64178,23</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>112,96</b>                 |

Tabela 51 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/Glicerina 50kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}} (\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 73,69                       | 1,458053                        | 0,458053                          | 0,763422                                      | 0,670617562                   | 58279,24548                   |
| 50,54                        | 73,73                       | 1,458844                        | 0,458844                          | 0,764741                                      | 0,671647268                   | 58396,09466                   |
| 50,54                        | 73,69                       | 1,458053                        | 0,458053                          | 0,763422                                      | 0,670617562                   | 58279,24548                   |
| 50,54                        | 73,76                       | 1,459438                        | 0,459438                          | 0,76573                                       | 0,672419312                   | 58483,74058                   |
| 50,54                        | 73,77                       | 1,459636                        | 0,459636                          | 0,76606                                       | 0,672676615                   | 58512,9576                    |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>58390,26</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>110,09</b>                 |

**PVC/MF1**

Tabela 52 - Tempos de efluxo da solução polimérica PVC/MF1 em diferentes doses de radiação.

| Medição     | Dose  |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
|             | 0kGy  | 10kGy | 25kGy | 50kGy |
| Tempo 1 (s) | 84,43 | 79,90 | 76,53 | 74,26 |
| Tempo 2 (s) | 84,46 | 79,92 | 76,56 | 74,29 |
| Tempo 3 (s) | 84,43 | 79,89 | 76,53 | 74,25 |
| Tempo 4 (s) | 84,47 | 79,94 | 76,58 | 74,29 |
| Tempo 5 (s) | 84,48 | 79,95 | 76,58 | 74,32 |

Tabela 53 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF1 0kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 84,43                       | 1,670558                 | 0,670558                   | 1,117597                        | 0,935118196                   | 89952,79968                   |
| 50,54                        | 84,46                       | 1,671152                 | 0,671152                   | 1,118586                        | 0,935825885                   | 90041,68133                   |
| 50,54                        | 84,43                       | 1,670558                 | 0,670558                   | 1,117597                        | 0,935118196                   | 89952,79968                   |
| 50,54                        | 84,47                       | 1,671349                 | 0,671349                   | 1,118916                        | 0,936061745                   | 90071,30863                   |
| 50,54                        | 84,48                       | 1,671547                 | 0,671547                   | 1,119245                        | 0,936297588                   | 90100,93596                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>90023,91</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>68,21</b>                  |

Tabela 54 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF1 10kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 79,90                       | 1,580926                 | 0,580926                   | 0,96821                         | 0,826354943                   | 76543,86799                   |
| 50,54                        | 79,92                       | 1,581322                 | 0,581322                   | 0,96887                         | 0,826843707                   | 76602,97708                   |
| 50,54                        | 79,89                       | 1,580728                 | 0,580728                   | 0,96788                         | 0,826110531                   | 76514,31389                   |
| 50,54                        | 79,94                       | 1,581717                 | 0,581717                   | 0,969529                        | 0,827332394                   | 76662,08735                   |
| 50,54                        | 79,95                       | 1,581915                 | 0,581915                   | 0,969859                        | 0,827576708                   | 76691,64292                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>76602,98</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>75,35</b>                  |

Tabela 55 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF1 25kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 76,53                       | 1,514246                 | 0,514246                   | 0,857077                        | 0,742848956                   | 66605,60552                   |
| 50,54                        | 76,56                       | 1,51484                  | 0,51484                    | 0,858066                        | 0,743602663                   | 66693,84269                   |
| 50,54                        | 76,53                       | 1,514246                 | 0,514246                   | 0,857077                        | 0,742848956                   | 66605,60552                   |
| 50,54                        | 76,58                       | 1,515235                 | 0,515235                   | 0,858726                        | 0,744105029                   | 66752,67027                   |
| 50,54                        | 76,58                       | 1,515235                 | 0,515235                   | 0,858726                        | 0,744105029                   | 66752,67027                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>66682,08</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>73,83</b>                  |

Tabela 56 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF1 50kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 74,26                       | 1,469331                 | 0,469331                   | 0,782219                        | 0,685256951                   | 59945,61621                   |
| 50,54                        | 74,29                       | 1,469925                 | 0,469925                   | 0,783208                        | 0,686025432                   | 60033,39362                   |
| 50,54                        | 74,25                       | 1,469133                 | 0,469133                   | 0,781889                        | 0,685000746                   | 59916,35867                   |
| 50,54                        | 74,29                       | 1,469925                 | 0,469925                   | 0,783208                        | 0,686025432                   | 60033,39362                   |
| 50,54                        | 74,32                       | 1,470518                 | 0,470518                   | 0,784197                        | 0,686793713                   | 60121,17817                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>60009,99</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>81,19</b>                  |

**PVC/MF2**

Tabela 57 - Tempos de efluxo da solução polimérica PVC/MF2 em diferentes doses de radiação.

| Medição     | Dose  |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
|             | 0kGy  | 10kGy | 25kGy | 50kGy |
| Tempo 1 (s) | 80,45 | 77,17 | 74,64 | 72,70 |
| Tempo 2 (s) | 80,48 | 77,20 | 74,67 | 72,73 |
| Tempo 3 (s) | 80,45 | 77,16 | 74,63 | 72,69 |
| Tempo 4 (s) | 80,49 | 77,22 | 74,68 | 72,74 |
| Tempo 5 (s) | 80,50 | 77,23 | 74,69 | 72,76 |

Tabela 58 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF2 0kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 80,45                       | 1,591808                 | 0,591808                   | 0,986347                        | 0,839767485                   | 78169,7815                    |
| 50,54                        | 80,48                       | 1,592402                 | 0,592402                   | 0,987337                        | 0,840497384                   | 78258,4913                    |
| 50,54                        | 80,45                       | 1,591808                 | 0,591808                   | 0,986347                        | 0,839767485                   | 78169,7815                    |
| 50,54                        | 80,49                       | 1,5926                   | 0,5926                     | 0,987667                        | 0,840740645                   | 78288,06175                   |
| 50,54                        | 80,50                       | 1,592798                 | 0,592798                   | 0,987996                        | 0,840983886                   | 78317,63246                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>78240,75</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>68,08</b>                  |

Tabela 59 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF2 10kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 77,17                       | 1,526909                 | 0,526909                   | 0,878182                        | 0,758886978                   | 68489,05962                   |
| 50,54                        | 77,20                       | 1,527503                 | 0,527503                   | 0,879172                        | 0,759636656                   | 68577,39926                   |
| 50,54                        | 77,16                       | 1,526712                 | 0,526712                   | 0,877853                        | 0,758637044                   | 68459,61409                   |
| 50,54                        | 77,22                       | 1,527899                 | 0,527899                   | 0,879831                        | 0,760136337                   | 68636,29487                   |
| 50,54                        | 77,23                       | 1,528097                 | 0,528097                   | 0,880161                        | 0,760386147                   | 68665,74343                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>68565,62</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>89,8</b>                   |

Tabela 60 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF2 25kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 74,64                       | 1,47685                  | 0,47685                    | 0,79475                         | 0,694976279                   | 61057,98358                   |
| 50,54                        | 74,67                       | 1,477444                 | 0,477444                   | 0,795739                        | 0,695742233                   | 61145,84929                   |
| 50,54                        | 74,63                       | 1,476652                 | 0,476652                   | 0,79442                         | 0,694720917                   | 61028,69652                   |
| 50,54                        | 74,68                       | 1,477641                 | 0,477641                   | 0,796069                        | 0,695997507                   | 61175,13937                   |
| 50,54                        | 74,69                       | 1,477839                 | 0,477839                   | 0,796399                        | 0,696252759                   | 61204,43019                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>61122,42</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>75,81</b>                  |

Tabela 61 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF2 50kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}} (\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 72,70                       | 1,438465                        | 0,438465                          | 0,730774                                      | 0,645016365                   | 55391,83962                   |
| 50,54                        | 72,73                       | 1,439058                        | 0,439058                          | 0,731764                                      | 0,645795459                   | 55479,20041                   |
| 50,54                        | 72,69                       | 1,438267                        | 0,438267                          | 0,730445                                      | 0,64475662                    | 55362,72134                   |
| 50,54                        | 72,74                       | 1,439256                        | 0,439256                          | 0,732093                                      | 0,646055111                   | 55508,32265                   |
| 50,54                        | 72,76                       | 1,439652                        | 0,439652                          | 0,732753                                      | 0,646574346                   | 55566,57009                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>55461,73</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>83,9</b>                   |

**PVC/MF3**

Tabela 62 - Tempos de efluxo da solução polimérica PVC/MF3 em diferentes doses de radiação.

| Medição     | Dose  |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
|             | 0kGy  | 10kGy | 25kGy | 50kGy |
| Tempo 1 (s) | 80,61 | 76,68 | 74,05 | 72,23 |
| Tempo 2 (s) | 80,64 | 76,72 | 74,09 | 72,26 |
| Tempo 3 (s) | 80,23 | 77,17 | 74,55 | 72,74 |
| Tempo 4 (s) | 80,24 | 77,08 | 74,46 | 72,64 |
| Tempo 5 (s) | 80,23 | 77,07 | 74,45 | 72,63 |

Tabela 63 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF3 0kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 80,61                       | 1,594974                        | 0,594974                          | 0,991624                               | 0,843658266                   | 78642,92706                   |
| 50,54                        | 80,64                       | 1,595568                        | 0,595568                          | 0,992613                               | 0,844387236                   | 78731,64906                   |
| 50,54                        | 80,23                       | 1,587455                        | 0,587455                          | 0,979092                               | 0,834409548                   | 77519,31559                   |
| 50,54                        | 80,24                       | 1,587653                        | 0,587653                          | 0,979422                               | 0,834653295                   | 77548,87939                   |
| 50,54                        | 80,23                       | 1,587455                        | 0,587455                          | 0,979092                               | 0,834409548                   | 77519,31559                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                        |                               | <b>77992,42</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                        |                               | <b>635,22</b>                 |

Tabela 64 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF3 10kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 76,68                       | 1,517214                        | 0,517214                          | 0,862023                               | 0,746615592                   | 67046,8416                    |
| 50,54                        | 76,72                       | 1,518006                        | 0,518006                          | 0,863343                               | 0,747619227                   | 67164,52559                   |
| 50,54                        | 77,17                       | 1,526909                        | 0,526909                          | 0,878182                               | 0,758886978                   | 68489,05962                   |
| 50,54                        | 77,08                       | 1,525129                        | 0,525129                          | 0,875214                               | 0,756636818                   | 68224,06817                   |
| 50,54                        | 77,07                       | 1,524931                        | 0,524931                          | 0,874885                               | 0,756386696                   | 68194,62724                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                        |                               | <b>67823,82</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                        |                               | <b>666,82</b>                 |

Tabela 65 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF3 25kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 74,05                       | 1,465176                        | 0,465176                          | 0,775293                               | 0,679871963                   | 59331,37714                   |
| 50,54                        | 74,09                       | 1,465968                        | 0,465968                          | 0,776613                               | 0,680898434                   | 59448,34743                   |
| 50,54                        | 74,55                       | 1,475069                        | 0,475069                          | 0,791782                               | 0,692677225                   | 60794,42734                   |
| 50,54                        | 74,46                       | 1,473288                        | 0,473288                          | 0,788814                               | 0,690376378                   | 60530,93307                   |
| 50,54                        | 74,45                       | 1,473091                        | 0,473091                          | 0,788484                               | 0,690120618                   | 60501,65979                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                        |                               | <b>60121,35</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                        |                               | <b>678,68</b>                 |

Tabela 66 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF3 50kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{\text{rel}}$ | Específica<br>$\eta_{\text{esp}}$ | Reduzida<br>$\eta_{\text{red}} (\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 72,23                       | 1,429165                        | 0,429165                          | 0,715275                                      | 0,632783304                   | 54024,37549                   |
| 50,54                        | 72,26                       | 1,429759                        | 0,429759                          | 0,716264                                      | 0,633565674                   | 54111,59227                   |
| 50,54                        | 72,74                       | 1,439256                        | 0,439256                          | 0,732093                                      | 0,646055111                   | 55508,32265                   |
| 50,54                        | 72,64                       | 1,437277                        | 0,437277                          | 0,728796                                      | 0,643457551                   | 55217,14484                   |
| 50,54                        | 72,63                       | 1,43708                         | 0,43708                           | 0,728466                                      | 0,643197668                   | 55188,03253                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>54809,89</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                                 |                                   |                                               |                               | <b>689,44</b>                 |

**PVC/MF4**

Tabela 67 - Tempos de efluxo da solução polimérica PVC/MF4 em diferentes doses de radiação.

| Medição     | Dose  |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
|             | 0kGy  | 10kGy | 25kGy | 50kGy |
| Tempo 1 (s) | 79,94 | 76,46 | 73,81 | 72,06 |
| Tempo 2 (s) | 79,97 | 76,49 | 73,84 | 72,09 |
| Tempo 3 (s) | 80,39 | 76,93 | 74,29 | 72,55 |
| Tempo 4 (s) | 80,29 | 76,82 | 74,19 | 72,44 |
| Tempo 5 (s) | 80,31 | 76,84 | 74,21 | 72,47 |

Tabela 68 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF4 0kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 79,94                       | 1,581717                 | 0,581717                   | 0,969529                        | 0,827332394                   | 76662,08735                   |
| 50,54                        | 79,97                       | 1,582311                 | 0,582311                   | 0,970518                        | 0,828065276                   | 76750,75495                   |
| 50,54                        | 80,39                       | 1,590621                 | 0,590621                   | 0,984369                        | 0,838307162                   | 77992,36893                   |
| 50,54                        | 80,29                       | 1,588643                 | 0,588643                   | 0,981071                        | 0,835871737                   | 77696,7025                    |
| 50,54                        | 80,31                       | 1,589038                 | 0,589038                   | 0,981731                        | 0,836358978                   | 77755,83365                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>77371,55</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>617,97</b>                 |

Tabela 69 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF4 10kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 76,46                       | 1,512861                 | 0,512861                   | 0,854769                        | 0,741089565                   | 66399,7386                    |
| 50,54                        | 76,49                       | 1,513455                 | 0,513455                   | 0,855758                        | 0,741843717                   | 66487,96387                   |
| 50,54                        | 76,93                       | 1,522161                 | 0,522161                   | 0,870268                        | 0,75288279                    | 67782,50869                   |
| 50,54                        | 76,82                       | 1,519984                 | 0,519984                   | 0,86664                         | 0,750126841                   | 67458,7737                    |
| 50,54                        | 76,84                       | 1,52038                  | 0,52038                    | 0,8673                          | 0,750628112                   | 67517,6298                    |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>67129,32</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>638,28</b>                 |

Tabela 70 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF4 25kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 73,81                       | 1,460427                 | 0,460427                   | 0,767379                        | 0,6737056                     | 58629,83424                   |
| 50,54                        | 73,84                       | 1,461021                 | 0,461021                   | 0,768368                        | 0,674477103                   | 58717,50064                   |
| 50,54                        | 74,29                       | 1,469925                 | 0,469925                   | 0,783208                        | 0,686025432                   | 60033,39362                   |
| 50,54                        | 74,19                       | 1,467946                 | 0,467946                   | 0,77991                         | 0,683463049                   | 59740,83023                   |
| 50,54                        | 74,21                       | 1,468342                 | 0,468342                   | 0,78057                         | 0,683975704                   | 59799,3365                    |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>59384,18</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>658,51</b>                 |

Tabela 71 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PVC/MF4 50kGy.

| t. de efluxo<br>solvente THF | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}$ (dL/g) | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50,54                        | 72,06                       | 1,425801                 | 0,425801                   | 0,709669                        | 0,628345898                   | 53530,32771                   |
| 50,54                        | 72,09                       | 1,426395                 | 0,426395                   | 0,710658                        | 0,629129461                   | 53617,49013                   |
| 50,54                        | 72,55                       | 1,435497                 | 0,435497                   | 0,725828                        | 0,641117769                   | 54955,17023                   |
| 50,54                        | 72,44                       | 1,43332                  | 0,43332                    | 0,7222                          | 0,638255484                   | 54635,09041                   |
| 50,54                        | 72,47                       | 1,433914                 | 0,433914                   | 0,72319                         | 0,639036386                   | 54722,37266                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )= |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>54292,09</b>               |
| Desvio Padrão=               |                             |                          |                            |                                 |                               | <b>666,68</b>                 |

### Resultados Viscosimétricos

Tabela 72 - Massa molar média dos filmes de PVC irradiados.

| Dose de<br>Radiação<br>(kGy) | Massa Molar Média $M_v$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dos filmes de PVC |               |          |          |          |          |          |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                              | Puro                                                                         | PVC/Glicerina | PVC/DOP  | PVC/MF1  | PVC/MF2  | PVC/MF3  | PVC/MF4  |
| 0                            | 92850,46                                                                     | 91746,75      | 78086,99 | 90020,82 | 78241,83 | 77992,42 | 77371,55 |
| 10                           | 75929,21                                                                     | 75267,41      | 69083,97 | 76602,98 | 68565,62 | 67823,82 | 67129,32 |
| 25                           | 64759,71                                                                     | 64175,29      | 61790,40 | 66682,08 | 61122,42 | 60121,35 | 59384,18 |
| 50                           | 58998,09                                                                     | 58390,26      | 56137,60 | 60009,99 | 55461,73 | 54809,89 | 54292,09 |

Figura 57 - Massa molar média dos filmes de PVC plastificados.

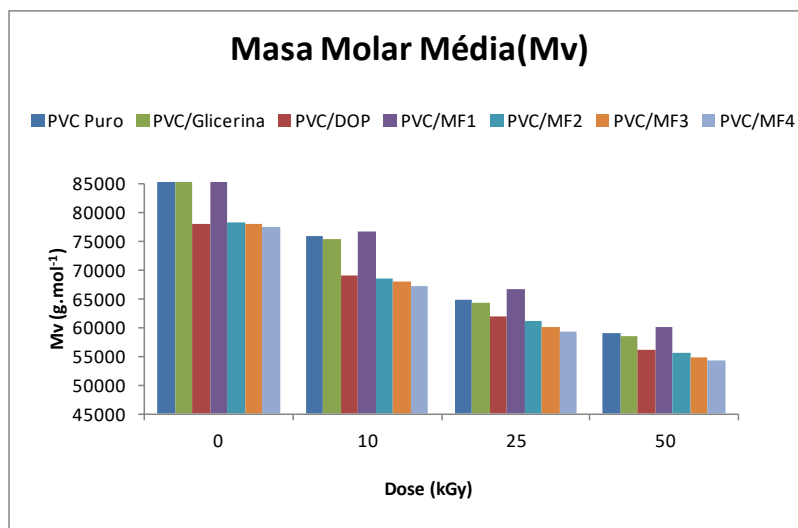


Tabela 73 - Índice de degradação dos filmes de PVC irradiados.

| Índice de Degradação (ID) |            |          |               |          |          |             |             |
|---------------------------|------------|----------|---------------|----------|----------|-------------|-------------|
| Faixa em kGy              | PVC Puro   | PVC/DOP  | PVC/Glicerina | PVC/MF1  | PVC/MF2  | PVC/MF3     | PVC/MF4     |
| 0 - 10                    | 0,22285560 | 0,130320 | 0,218943896   | 0,175161 | 0,141123 | 0,149926678 | 0,152574613 |
| 0 - 25                    | 0,43376893 | 0,263740 | 0,429627353   | 0,350000 | 0,280084 | 0,297249979 | 0,302898348 |
| 0 - 50                    | 0,57378756 | 0,390993 | 0,571268051   | 0,500097 | 0,410735 | 0,422962535 | 0,425098021 |

Figura 58 - Índice de degradação dos filmes de PVC plastificados.

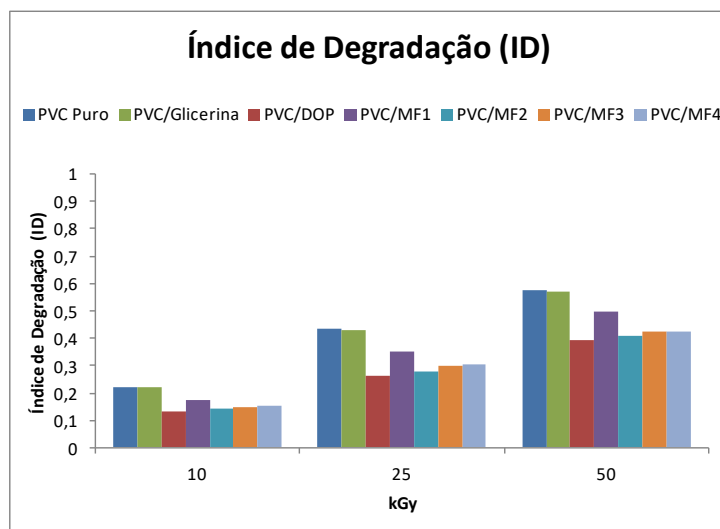
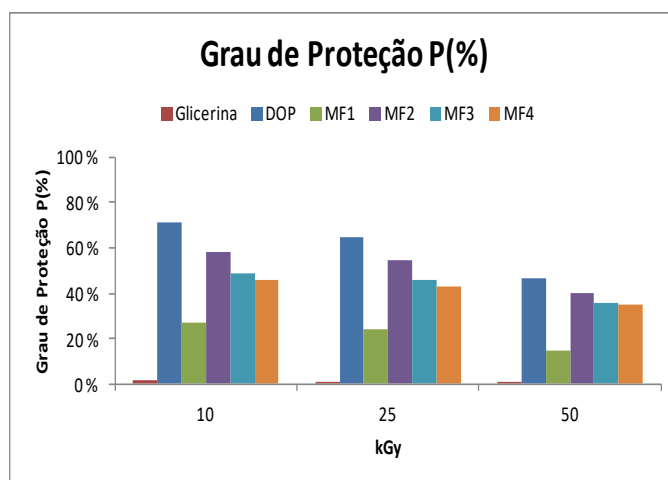


Tabela 74 - Grau de proteção do PVC pelos plastificantes frente a radiação gama P(%).

| DOSE<br>Faixa (kGy) | Plastificante |           |          |          |          |          |
|---------------------|---------------|-----------|----------|----------|----------|----------|
|                     | DOP           | Glicerina | MF1      | MF2      | MF3      | MF4      |
| 0 - 10              | 71,00650561   | 1,78663   | 27,22915 | 57,91547 | 48,64306 | 46,06336 |
| 0 - 25              | 64,46849055   | 0,96399   | 23,93392 | 54,87103 | 45,92732 | 43,20611 |
| 0 - 50              | 46,75148798   | 0,44104   | 14,73520 | 39,69759 | 35,65919 | 34,97771 |

Figura 59 - Grau de proteção radiolítica dos filmes de PVC plastificados.



### Viscosidade Cinemática

Tabela 75 - Tempos de efluxo médio (s).

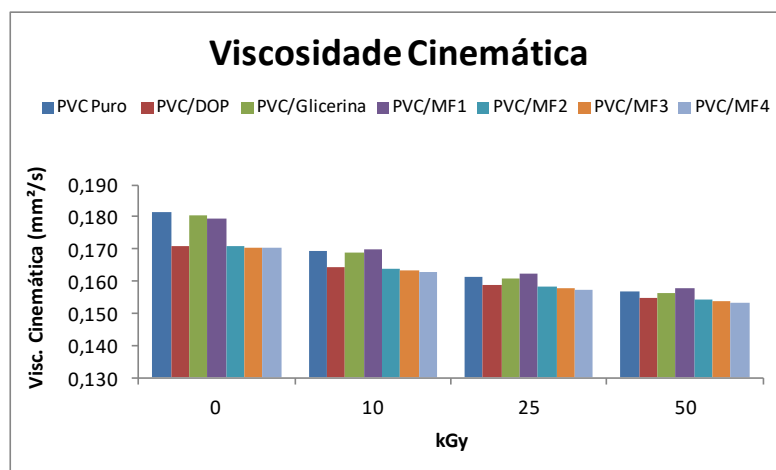
| Dose (kGy) | Solução Polimérica |         |               |         |         |         |         |
|------------|--------------------|---------|---------------|---------|---------|---------|---------|
|            | PVC Puro           | PVC/DOP | PVC/Glicerina | PVC/MF1 | PVC/MF2 | PVC/MF3 | PVC/MF4 |
| 0          | 85,408             | 80,422  | 85,035        | 84,453  | 80,474  | 80,390  | 80,180  |
| 10         | 79,692             | 77,372  | 79,468        | 79,920  | 77,196  | 76,944  | 76,708  |
| 25         | 75,902             | 74,890  | 75,703        | 76,556  | 74,662  | 74,320  | 74,068  |
| 50         | 73,936             | 72,956  | 73,728        | 74,282  | 72,724  | 72,500  | 72,322  |

Constante do viscosímetro = 0,002123mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>.

Tabela 76 - Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s).

| Dose (kGy) | Solução Polimérica |         |               |         |         |         |         |
|------------|--------------------|---------|---------------|---------|---------|---------|---------|
|            | PVC Puro           | PVC/DOP | PVC/Glicerina | PVC/MF1 | PVC/MF2 | PVC/MF3 | PVC/MF4 |
| 0          | 0,181              | 0,171   | 0,181         | 0,179   | 0,171   | 0,171   | 0,170   |
| 10         | 0,169              | 0,164   | 0,169         | 0,170   | 0,164   | 0,163   | 0,163   |
| 25         | 0,161              | 0,159   | 0,161         | 0,163   | 0,159   | 0,158   | 0,157   |
| 50         | 0,157              | 0,155   | 0,157         | 0,158   | 0,154   | 0,154   | 0,154   |

Figura 60 - Viscosidade cinemática dos filmes de PVC plastificados.



## APÊNDICE C – PROPRIEDADES MECÂNICAS

Tabela 77 - Filmes de PVC não irradiados.

| Amostra         | Força (N) | Tensão (MPa) | Deformação (mm) | Deformação Específica (%) | Seção Inicial (mm <sup>2</sup> ) | Módulo Elástico (MPa) |
|-----------------|-----------|--------------|-----------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| PVC puro 0kGy   | 128,6     | 57,16        | 6,248           | 79,17                     | 2,25                             | 0,824                 |
|                 | 116,8     | 51,91        | 15,91           | 46,98                     | 2,25                             | 0,881                 |
|                 | 112,1     | 64,06        | 2,838           | 90,54                     | 1,75                             | 0,853                 |
| Média =         | 119,2     | 57,71        | 8,331           | 72,23                     | 2,08                             | 0,853                 |
| Desvio Padrão = | 8,501     | 6,092        | 6,778           | 22,59                     | 0,29                             | 0,029                 |
| PVC+Glic 0kGy   | 116,3     | 51,69        | 16,25           | 45,84                     | 2,25                             | 0,939                 |
|                 | 112,2     | 56,10        | 5,906           | 80,31                     | 2,00                             | 0,795                 |
|                 | 125,8     | 62,90        | 3,838           | 87,21                     | 2,00                             | 0,838                 |
| Média =         | 118,1     | 56,90        | 8,664           | 71,12                     | 2,08                             | 0,857                 |
| Desvio Padrão = | 6,976     | 5,648        | 6,649           | 22,16                     | 0,14                             | 0,074                 |
| PVC+DOP 0kGy    | 123,1     | 61,55        | 98,96           | 229,9                     | 2,00                             | 0,268                 |
|                 | 112,7     | 64,40        | 120,2           | 300,8                     | 1,75                             | 0,211                 |
|                 | 131,2     | 65,60        | 108,7           | 262,3                     | 2,00                             | 0,254                 |
| Média =         | 122,3     | 63,85        | 109,3           | 264,3                     | 1,92                             | 0,244                 |
| Desvio Padrão = | 9,274     | 2,080        | 10,65           | 35,49                     | 0,14                             | 0,030                 |
| PVC+MF1 0kGy    | 127,3     | 63,65        | 31,35           | 4,483                     | 2,00                             | 0,486                 |
|                 | 111,7     | 49,64        | 12,54           | 58,19                     | 2,25                             | 0,712                 |
|                 | 120,4     | 60,20        | 23,66           | 21,14                     | 2,00                             | 0,501                 |
| Média =         | 119,8     | 57,83        | 22,52           | 27,94                     | 2,08                             | 0,566                 |
| Desvio Padrão = | 7,817     | 7,297        | 9,453           | 27,49                     | 0,14                             | 0,126                 |
| PVC+MF2 0kGy    | 125,9     | 62,95        | 92,37           | 207,9                     | 2,00                             | 0,349                 |
|                 | 120,7     | 60,35        | 99,67           | 232,2                     | 2,00                             | 0,268                 |
|                 | 115,2     | 57,60        | 86,37           | 187,9                     | 2,00                             | 0,317                 |
| Média =         | 120,6     | 60,30        | 92,80           | 209,3                     | 2,00                             | 0,311                 |
| Desvio Padrão = | 5,351     | 2,675        | 6,661           | 22,20                     | 0,00                             | 0,041                 |
| PVC+MF3 0kGy    | 129,7     | 69,36        | 87,12           | 190,4                     | 1,87                             | 0,414                 |
|                 | 110,3     | 53,54        | 73,84           | 146,1                     | 2,06                             | 0,307                 |
|                 | 119,8     | 58,44        | 79,98           | 166,6                     | 2,05                             | 0,351                 |
| Média =         | 119,9     | 60,45        | 80,31           | 167,7                     | 1,99                             | 0,357                 |
| Desvio Padrão = | 9,701     | 8,099        | 6,646           | 22,17                     | 0,11                             | 0,027                 |
| PVC+MF4 0kGy    | 117,8     | 65,44        | 84,21           | 180,7                     | 1,80                             | 0,415                 |
|                 | 128,5     | 64,25        | 72,09           | 140,3                     | 2,00                             | 0,306                 |
|                 | 113,5     | 56,19        | 77,83           | 159,4                     | 2,02                             | 0,351                 |
| Média =         | 119,9     | 61,96        | 78,04           | 160,1                     | 1,94                             | 0,357                 |
| Desvio Padrão = | 7,724     | 5,032        | 6,063           | 20,21                     | 0,12                             | 0,055                 |

Tabela 78 - Filmes de PVC irradiados a 10kGy.

| Amostra         | Força (N) | Tensão (MPa) | Deformação (mm) | Deformação Específica (%) | Seção Inicial (mm²) | Módulo Elástico (MPa) |
|-----------------|-----------|--------------|-----------------|---------------------------|---------------------|-----------------------|
| PVC puro 10kGy  | 101,7     | 50,85        | 3,248           | 89,17                     | 2,00                | 0,883                 |
|                 | 115,8     | 51,47        | 13,91           | 53,65                     | 2,25                | 0,951                 |
|                 | 109,7     | 54,85        | 4,838           | 83,87                     | 2,00                | 0,958                 |
|                 | 109,1     | 52,39        | 7,331           | 75,56                     | 2,08                | 0,931                 |
| Desvio Padrão = | 7,071     | 2,154        | 5,750           | 19,17                     | 0,14                | 0,041                 |
| PVC+Glic 10kGy  | 100,2     | 44,53        | 13,58           | 54,72                     | 2,25                | 0,934                 |
|                 | 114,7     | 57,35        | 5,672           | 81,09                     | 2,00                | 0,946                 |
|                 | 106,5     | 53,25        | 2,469           | 91,77                     | 2,00                | 0,878                 |
|                 | 107,1     | 51,71        | 7,241           | 75,86                     | 2,08                | 0,919                 |
| Desvio Padrão = | 7,271     | 6,545        | 5,721           | 19,07                     | 0,14                | 0,036                 |
| PVC+DOP 10kGy   | 108,5     | 54,25        | 92,37           | 207,9                     | 2,00                | 0,267                 |
|                 | 110,9     | 55,45        | 99,67           | 232,2                     | 2,00                | 0,244                 |
|                 | 118,6     | 67,77        | 86,37           | 187,9                     | 1,75                | 0,361                 |
|                 | 112,7     | 59,16        | 92,80           | 209,3                     | 1,92                | 0,291                 |
| Desvio Padrão = | 5,277     | 7,484        | 6,661           | 22,20                     | 0,14                | 0,062                 |
| PVC+MF1 10kGy   | 109,4     | 48,62        | 19,76           | 34,13                     | 2,25                | 0,622                 |
|                 | 98,30     | 49,15        | 12,43           | 58,57                     | 2,00                | 0,651                 |
|                 | 104,4     | 52,20        | 20,95           | 30,17                     | 2,00                | 0,501                 |
|                 | 104,0     | 49,99        | 17,71           | 40,96                     | 2,08                | 0,591                 |
| Desvio Padrão = | 5,559     | 1,931        | 4,614           | 15,38                     | 0,14                | 0,080                 |
| PVC+MF2 10kGy   | 105,2     | 60,11        | 75,56           | 151,9                     | 1,75                | 0,449                 |
|                 | 108,5     | 48,22        | 82,05           | 173,5                     | 2,25                | 0,412                 |
|                 | 115,2     | 57,60        | 66,34           | 121,1                     | 2,00                | 0,485                 |
|                 | 109,6     | 55,31        | 74,65           | 148,8                     | 2,00                | 0,449                 |
| Desvio Padrão = | 5,095     | 6,267        | 7,894           | 26,31                     | 0,25                | 0,037                 |
| PVC+MF3 10kGy   | 125,4     | 63,33        | 69,45           | 131,5                     | 1,98                | 0,481                 |
|                 | 94,87     | 48,40        | 62,33           | 107,8                     | 1,96                | 0,448                 |
|                 | 110,1     | 55,05        | 78,41           | 161,4                     | 2,00                | 0,513                 |
|                 | 110,1     | 55,59        | 70,06           | 133,6                     | 1,98                | 0,481                 |
| Desvio Padrão = | 12,46     | 6,107        | 8,058           | 26,86                     | 0,02                | 0,033                 |
| PVC+MF4 10kGy   | 120,2     | 60,71        | 67,86           | 126,2                     | 1,98                | 0,493                 |
|                 | 99,07     | 50,55        | 56,99           | 89,97                     | 1,96                | 0,427                 |
|                 | 109,8     | 54,90        | 79,63           | 165,4                     | 2,00                | 0,513                 |
|                 | 109,7     | 55,39        | 68,16           | 127,2                     | 1,98                | 0,478                 |
| Desvio Padrão = | 10,57     | 5,097        | 11,32           | 37,74                     | 0,02                | 0,045                 |

Tabela 79 - Filmes de PVC irradiados a 25kGy.

| Amostra         | Força (N) | Tensão (MPa) | Deformação (mm) | Deformação Específica (%) | Seção Inicial (mm <sup>2</sup> ) | Módulo Elástico (MPa) |
|-----------------|-----------|--------------|-----------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| PVC puro 25kGy  | 93,24     | 46,62        | 1,248           | 95,84                     | 2,00                             | 0,873                 |
|                 | 108,3     | 54,15        | 5,906           | 80,31                     | 2,00                             | 0,925                 |
|                 | 95,70     | 42,53        | 8,838           | 70,54                     | 2,25                             | 0,958                 |
| Média =         | 99,08     | 47,77        | 5,330           | 82,23                     | 2,08                             | 0,920                 |
| Desvio Padrão = | 8,079     | 5,893        | 3,828           | 12,76                     | 0,14                             | 0,040                 |
| PVC+Glic 25kGy  | 93,30     | 41,47        | 9,248           | 69,17                     | 2,25                             | 0,959                 |
|                 | 95,92     | 47,96        | 1,906           | 93,65                     | 2,00                             | 0,908                 |
|                 | 105,2     | 52,60        | 7,838           | 73,87                     | 2,00                             | 0,890                 |
| Média =         | 98,14     | 47,34        | 6,330           | 78,90                     | 2,08                             | 0,920                 |
| Desvio Padrão = | 6,253     | 5,592        | 3,896           | 12,99                     | 0,14                             | 0,040                 |
| PVC+DOP 25kGy   | 112,2     | 56,10        | 78,56           | 161,9                     | 2,00                             | 0,350                 |
|                 | 105,2     | 60,11        | 93,44           | 211,5                     | 1,75                             | 0,280                 |
|                 | 95,50     | 47,75        | 79,23           | 164,1                     | 2,00                             | 0,290                 |
| Média =         | 104,3     | 54,65        | 83,74           | 179,1                     | 1,92                             | 0,310                 |
| Desvio Padrão = | 8,386     | 6,308        | 8,404           | 28,01                     | 0,14                             | 0,040                 |
| PVC+MF1 25kGy   | 89,30     | 44,65        | 13,76           | 54,13                     | 2,00                             | 0,532                 |
|                 | 103,4     | 45,96        | 5,435           | 81,88                     | 2,25                             | 0,653                 |
|                 | 90,60     | 40,27        | 15,67           | 47,76                     | 2,25                             | 0,621                 |
| Média =         | 94,43     | 43,62        | 11,62           | 61,26                     | 2,17                             | 0,600                 |
| Desvio Padrão = | 7,793     | 2,980        | 5,443           | 18,14                     | 0,14                             | 0,060                 |
| PVC+MF2 25kGy   | 99,41     | 49,71        | 75,34           | 151,1                     | 2,00                             | 0,330                 |
|                 | 89,87     | 44,94        | 54,02           | 80,07                     | 2,00                             | 0,560                 |
|                 | 108,1     | 54,05        | 58,07           | 93,57                     | 2,00                             | 0,580                 |
| Média =         | 99,13     | 49,56        | 62,48           | 108,3                     | 2,00                             | 0,490                 |
| Desvio Padrão = | 9,118     | 4,559        | 11,32           | 37,74                     | 0,00                             | 0,140                 |
| PVC+MF3 25kGy   | 86,92     | 41,79        | 55,88           | 86,27                     | 2,08                             | 0,489                 |
|                 | 100,8     | 49,66        | 52,12           | 73,73                     | 2,03                             | 0,592                 |
|                 | 116,1     | 58,93        | 58,45           | 94,83                     | 1,97                             | 0,421                 |
| Média =         | 101,3     | 50,13        | 55,48           | 84,94                     | 2,03                             | 0,501                 |
| Desvio Padrão = | 14,60     | 8,580        | 3,184           | 10,61                     | 0,06                             | 0,086                 |
| PVC+MF4 25kGy   | 89,75     | 43,57        | 52,16           | 73,87                     | 2,06                             | 0,492                 |
|                 | 100,1     | 48,83        | 48,95           | 63,17                     | 2,05                             | 0,599                 |
|                 | 113,7     | 57,72        | 55,33           | 84,43                     | 1,97                             | 0,405                 |
| Média =         | 101,2     | 50,04        | 52,15           | 73,82                     | 2,03                             | 0,499                 |
| Desvio Padrão = | 12,01     | 7,152        | 3,190           | 10,63                     | 0,05                             | 0,097                 |

Tabela 80 - Filmes de PVC irradiados a 50kGy.

| Amostra         | Força (N) | Tensão (MPa) | Deformação (mm) | Deformação Específica (%) | Seção Inicial (mm <sup>2</sup> ) | Módulo Elástico (MPa) |
|-----------------|-----------|--------------|-----------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| PVC puro 50kGy  | 90,70     | 40,31        | 2,248           | 92,51                     | 2,25                             | 1,021                 |
|                 | 81,49     | 40,75        | 3,906           | 86,98                     | 2,00                             | 0,964                 |
|                 | 89,25     | 44,63        | 8,838           | 70,54                     | 2,00                             | 1,021                 |
|                 | 87,15     | 41,89        | 4,997           | 83,34                     | 2,08                             | 1,002                 |
| Média =         | 4,952     | 2,375        | 3,428           | 11,43                     | 0,14                             | 0,030                 |
| Desvio Padrão = | 78,60     | 34,93        | 6,248           | 79,17                     | 2,25                             | 1,052                 |
| PVC+Glic 50kGy  | 89,93     | 44,97        | 3,906           | 86,98                     | 2,00                             | 1,034                 |
|                 | 91,56     | 40,69        | 8,987           | 70,04                     | 2,25                             | 0,964                 |
|                 | 86,70     | 40,20        | 6,380           | 78,73                     | 2,17                             | 1,017                 |
|                 | 7,059     | 5,034        | 2,543           | 8,477                     | 0,14                             | 0,050                 |
| Média =         | 91,43     | 45,72        | 92,24           | 207,5                     | 2,00                             | 0,429                 |
| PVC+DOP 50kGy   | 102,5     | 51,25        | 70,34           | 134,5                     | 2,00                             | 0,381                 |
|                 | 85,18     | 48,67        | 81,23           | 170,8                     | 1,75                             | 0,285                 |
|                 | 93,04     | 48,55        | 81,27           | 170,9                     | 1,92                             | 0,365                 |
|                 | 8,771     | 2,770        | 10,95           | 36,50                     | 0,14                             | 0,073                 |
| Média =         | 83,95     | 41,98        | 6,340           | 78,87                     | 2,00                             | 0,542                 |
| PVC+MF1 50kGy   | 80,16     | 35,63        | 11,76           | 60,80                     | 2,25                             | 0,651                 |
|                 | 88,30     | 44,15        | 10,31           | 65,63                     | 2,00                             | 0,775                 |
|                 | 84,14     | 40,58        | 9,470           | 68,43                     | 2,08                             | 0,656                 |
|                 | 4,073     | 4,429        | 2,806           | 9,353                     | 0,14                             | 0,117                 |
| Média =         | 89,40     | 44,70        | 55,34           | 84,47                     | 2,00                             | 0,583                 |
| PVC+MF2 50kGy   | 84,53     | 42,27        | 68,23           | 127,4                     | 2,00                             | 0,396                 |
|                 | 96,74     | 48,37        | 49,98           | 66,60                     | 2,00                             | 0,637                 |
|                 | 90,22     | 45,11        | 57,85           | 92,83                     | 2,00                             | 0,539                 |
|                 | 6,146     | 3,073        | 9,380           | 31,27                     | 0,00                             | 0,126                 |
| Média =         | 89,42     | 46,09        | 38,12           | 75,48                     | 1,94                             | 0,631                 |
| PVC+MF3 50kGy   | 82,94     | 39,88        | 62,93           | 92,34                     | 2,08                             | 0,541                 |
|                 | 99,42     | 52,60        | 52,25           | 74,17                     | 1,89                             | 0,529                 |
|                 | 90,59     | 46,19        | 51,10           | 80,66                     | 1,97                             | 0,567                 |
|                 | 8,302     | 6,361        | 12,44           | 10,13                     | 0,10                             | 0,056                 |
| Média =         | 88,42     | 44,21        | 39,98           | 33,27                     | 2,00                             | 0,647                 |
| PVC+MF4 50kGy   | 83,33     | 41,67        | 53,13           | 77,10                     | 2,00                             | 0,541                 |
|                 | 96,98     | 49,73        | 48,25           | 60,83                     | 1,95                             | 0,515                 |
|                 | 89,58     | 45,20        | 47,12           | 57,07                     | 1,98                             | 0,568                 |
|                 | 6,898     | 4,121        | 6,650           | 22,16                     | 0,03                             | 0,070                 |

Figura 61 - Força de tração dos filmes de PVC plastificados.

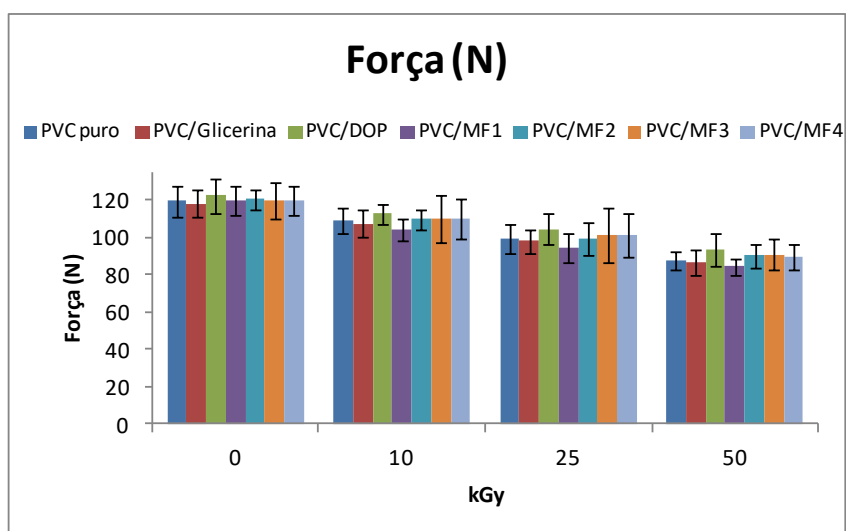


Figura 62 - Tensão dos filmes de PVC plastificados.

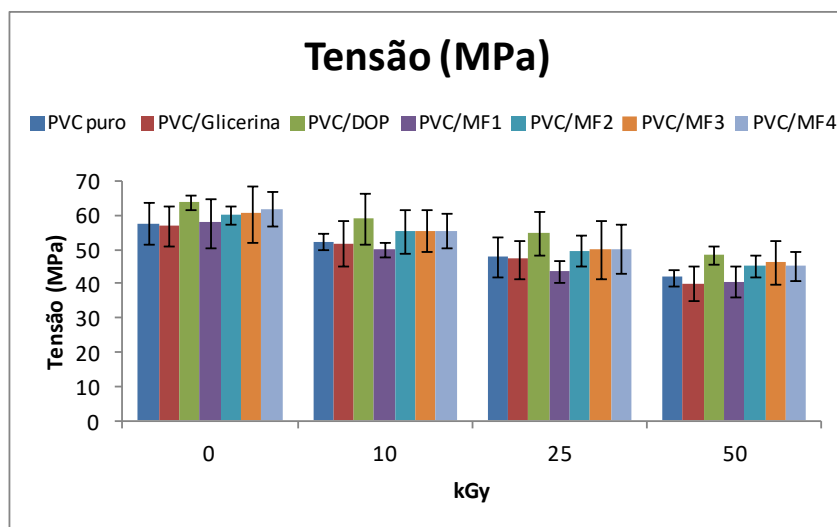


Figura 63 - Deformação dos filmes de PVC plastificados.

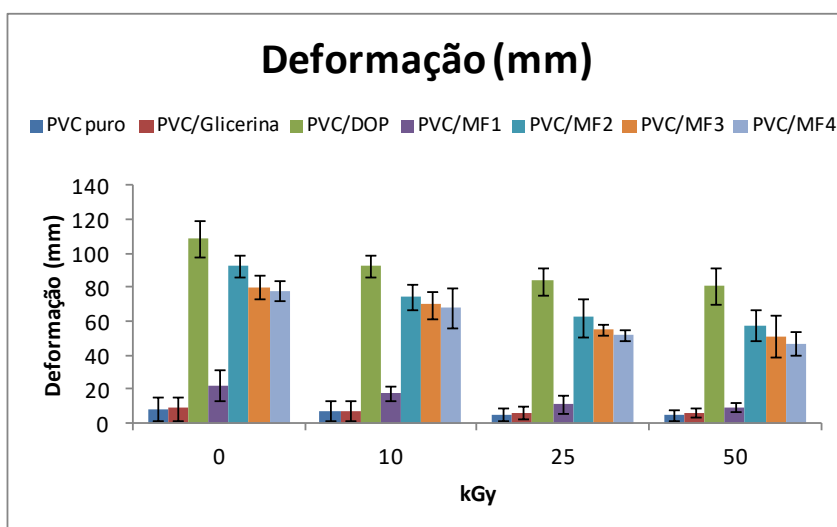


Figura 64 - Deformação específica dos filmes de PVC plastificados.

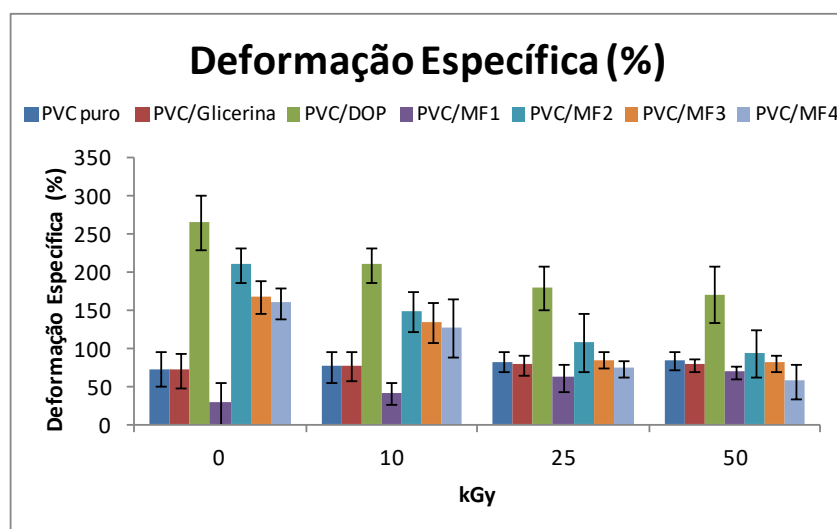
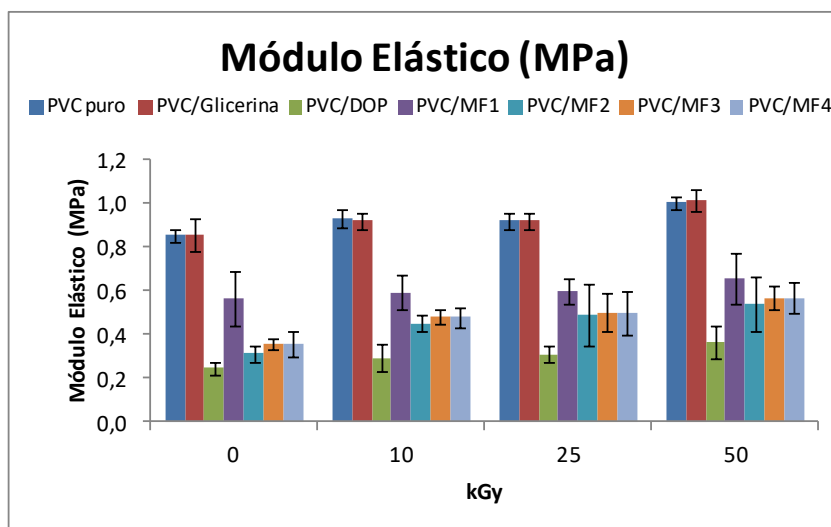


Figura 65 - Módulo elástico dos filmes de PVC plastificados.



## APÊNDICE D – EXPERIMENTOS FATORIAIS

Tabela 81 – Ordem aleatória dos experimentos fatoriais.

| Ensaio | ADITIVO PLASTIFICANTE |     |     |     |     |     |
|--------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|        | Glicerina             | MF1 | DOP | MF2 | MF3 | MF4 |
| 1      | 2°                    | 3°  | 1°  | 4°  | 4°  | 2°  |
| 2      | 3°                    | 4°  | 3°  | 2°  | 2°  | 1°  |
| 3      | 1°                    | 2°  | 4°  | 1°  | 3°  | 3°  |
| 4      | 4°                    | 1°  | 2°  | 3°  | 1°  | 4°  |