



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

PAULO FERNANDES BARBOSA DE SOUZA JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO TECNOLÓGICA DE CINZAS DE FOLHAS
DE *PACHYSTROMA LONGIFOLIUM* E *ESENBECKIA LEIOCARPA***

Recife

2019

PAULO FERNANDES BARBOSA DE SOUZA JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO TECNOLÓGICA DE CINZAS DE FOLHAS
DE *PACHYSTROMA LONGIFOLIUM* E *ESENBECKIA LEIOCARPA***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares

Área de Concentração: Análises Instrumentais.

Orientadora: Prof^o. Dr. Kátia A. Silva Aquino.

Co-orientador: Prof^o. Dr. Elvis Joacir de França.

Recife

2019

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

S729c Souza Júnior, Paulo Fernandes Barbosa de.
Caracterização e aplicação tecnológica de cinzas de folhas de *Pachystroma longifolium* e *Esenbeckia leiocarpa*. / Paulo Fernandes Barbosa de Souza Júnior. - Recife, 2019.
97 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino.
Coorientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.

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

1. Engenharia nuclear. 2. Cinzas de folha. 3. Canxim. 4. Garantã. 5. PVC. 6. Caracterização. I. Aquino, Kátia Aparecida da Silva, orientadora. II. França, Elvis Joacir de, coorientador. III. Título.

621.48 CDD (22. ed.)

UFPE/BDEN-2019/11

PAULO FERNANDES BARBOSA DE SOUZA JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO TECNOLÓGICA DE CINZAS DE FOLHAS
DE *PACHYSTROMA LONGIFOLIUM* E *ESENBECKIA LEIOCARPA***

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

Aprovada em: 11 / 02 / 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Kátia A. Silva Aquino (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof^o. Dr. Clayton Augusto Benevides (Examinador Externo)
Comissão Nacional de Energia Nuclear

Prof^a. Dr^a. Fabiana da Silva Aquino (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus por ter me concedido a oportunidade de fazer parte de um time de excelência, sob a orientação de dois pesquisadores excepcionais e muito humanos, Dr. Elvis França e Profa. Dra. Kátia Aquino, e agradecê-los por todo tempo e atenção dispensada, desde o primeiro momento, da aprovação no Programa de Tecnologias Energéticas e Nucleares, durante todo o desenvolvimento deste projeto, nos detalhes dos experimentos e nas pacientes revisões.

À minha esposa, Isabel Santana, quem tanto me ajudou com paciência em meus experimentos e na compreensão de alguns conceitos. Aos meus pais, Paulo Souza e Maria da Conceição, e a minha sogra, Janete Santana, por todo carinho, apoio e incentivo.

A Fernando Carvalho, Carlos Lucena e Lindomar Avelino, que com muita atenção e disponibilidade me acolheram, instruíram e auxiliaram em diversas etapas experimentais.

A todos os companheiros e funcionários do Serviço de Monitoramento Ambiental (SEAMB) do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE), por toda paciência, colaboração, suporte e estrutura experimental fornecida, em especial Julyanne Mélo.

Ao Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN-UFPE) pelo suporte nos ensaios de infravermelho e termogravimétricos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), pelo suporte com a irradiação e Análise por Ativação Neutrônica Instrumental das amostras de cinzas de folhas.

A Janaína, Rubens e Walter, equipe técnica do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC-UFPE), pelo suporte nos ensaios microscópicos, mecânicos e cristalográficos.

A André Luiz e todo o time do GamaLab-UFPE, por toda receptividade e atenção na irradiação das amostras.

À Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF-UFPE), pelo suporte com as metalizações de amostras para análise de microscopia.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), pelo suporte nos ensaios viscosimétricos e cristalográficos.

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

E em especial, à Ana Maria Barbosa, José Daniel e Marcelo Magalhães, que me ajudaram a dar o pontapé inicial nesta caminhada.

RESUMO

O Poli(Cloreto de Vinila) é um polímero termoplástico amplamente utilizado e versátil na recepção de aditivos, sendo empregado na fabricação de artefatos médicos, a exemplo de cânulas, cateteres e bolsas de sangue, materiais que passam pelo processo de radioesterelização. A matriz de PVC se apresenta como um material em potencial para um estudo inédito de aplicação tecnológica de um aditivo *ecofriendly*, a partir das cinzas de folhas de espécies acumuladoras de elementos terras raras (ETR), *Pachystroma longifolium* (Canxim) e *Esenbeckia leiocarpa* (Guarantã), nativas da Mata Atlântica. Por outro lado, a caracterização das cinzas é necessária para compreensão do mecanismo de ação deste potencial aditivo nos filmes de PVC. Assim, neste trabalho, técnicas de Cristalografia por Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF), Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA) e Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) foram utilizadas para tal caracterização. Após, análises viscosimétricas foram realizadas para determinar a concentração ótima das cinzas aplicadas em filmes de PVC, não-irradiados e irradiados por fonte de Co-60. Para melhor compreensão do mecanismo de ação das cinzas, nos filmes de PVC, foram utilizadas técnicas de caracterização térmica (TGA), mecânica, colorimétrica, por EDXRF, por infravermelho e análises de captura de radicais por DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil). Nas cinzas foram evidenciadas elevadas concentrações de Ca, de ETR, principalmente no Canxim, e estruturas cristalinas de Calcita e Silvita. Os resultados de análises viscosimétricas mostraram que as cinzas de canxim, na concentração de 0,7% (m/m), e as cinzas de guarantã, na concentração de 0,1% (m/m) promoveram redução nos efeitos radiolíticos nas moléculas de PVC, de 88,2% e 60,3%, respectivamente. Nos filmes não-irradiados, aditivados canxim, ocorreu maior estabilidade térmica e melhoria no desempenho mecânico. Deste modo, as cinzas de canxim e guarantã se apresentaram como um excelente aditivo, sustentável, para filmes de PVC.

Palavras-chave: Cinzas de folha. Canxim. Guarantã. PVC. Caracterização.

ABSTRACT

Poly (Vinyl Chloride) is a thermoplastic polymer widely used and versatile in the reception of additives, being used in the manufacture of medical artifacts, such as cannulas, catheters and blood bags, materials that undergoes through the process of radio-sterilization. The PVC matrix is a potential material for an unpublished study about technological application of an ecofriendly additive, from the leaf ashes from species that accumulates rare earth element (REE), *Pachystroma longifolium* (Canxim) and *Esenbeckia leiocarpa* (Guarantã), native from Mata Atlântica. On the other hand, ashes characterization is necessary to understand the mechanism of action of this potential additive in PVC films. Thus, in this work, techniques of X-Ray Diffraction Crystallography (XRD), Energy Dispersion X-Ray Fluorescence (EDXRF), Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP- MS) were used for such characterization. Afterwards, viscosimetric analysis were done to determine the optimum concentration of ashes applied to non-irradiated and irradiated PVC films, by Co-60 source. To understand better the ashes mechanism of action, in the PVC films, characterization techniques like thermal (TGA), mechanical, colorimetric, EDXRF, infrared and DPPH (2,2-diphenyl-1 -pyrilhydrazyl) were studied. It was evidenced high concentrations of Ca, REE and crystalline structures of Calcita and Silvita, mainly in the Canxim ashes. The results of viscometric analysis showed that canxim ashes, at 0.7%(w/w) concentration, and guarantã ashes at of 0.1% (w/w) promoted a reduction in radiolytic effects on the molecules of PVC, in 88.2% and 60.3%, respectively. In the non-irradiated films, with canxim, occurred higher thermal stability and improvement in mechanical performance. In this way, canxim and guarantã ashes showed an excellent performance as sustainable additive for PVC films.

Keywords: Leaf ashes. Canxim. Guarantã. PVC. Characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 - O Sistema Biológico dos Elementos (SBE)..... | 17 |
| Figura 2 - Ciclagem de elementos químicos em plantas | 19 |
| Figura 3 - <i>Esenbeckia leiocarpa</i> | 20 |
| Figura 4 - <i>Pachystroma longifolium</i> | 20 |
| Figura 5 - Espectro EDXRF da cinza do pendúnculo do caju, apresentando elevada concentração de K..... | 26 |
| Figura 6 - Difractogramas de cinzas volante e de fundo, proveniente de resíduos sólidos urbanos..... | 27 |
| Figura 7 - Processo de fabricação de PVC pelo processo balanceado (rota eteno/cloro) | 28 |
| Figura 8 - Curva típica Tensão <i>versus</i> Deformação: (A) Deformação elástica; (B) Limite de escoamento; (C) Início da deformação do pescoço; (D) Deformação plástica; (E) Ponto de Fratura..... | 31 |
| Figura 9 - Efeito do aumento da dose de radiação gama na curva tensão-deformação do sistema PVC/ 2,5% ZnO..... | 31 |
| Figura 10 - Interações da radiação gama com o PVC | 33 |
| Figura 11 - Esquema do mecanismo de degradação e estabilização de polímeros | 34 |
| Figura 12 - Processo de obtenção das cinzas de folhas | 37 |
| Figura 13 - Processo de preparação e obtenção dos filmes de PVC..... | 42 |
| Figura 14 - Espectro qualitativo EDXRF das cinzas dos elementos de baixa energia (< 5 KeV) | 48 |
| Figura 15 - Espectro qualitativo EDXRF das cinzas dos elementos de elevada energia (>5 KeV) | 48 |
| Figura 16 - Comparação entre as concentrações dos elementos químicos determinados por INAA nas cinzas de folhas de guarantã e canxim | 49 |
| Figura 17 - Espectro de absorção das cinzas no infravermelho | 50 |
| Figura 18 - Análise morfológica das cinzas de canxim, com aproximação de 1.800x (MEV), com destaque para estruturas cristalinas..... | 51 |
| Figura 19 - Análise morfológica das cinzas de guarantã, com aproximação de 1.800x (MEV) | 52 |
| Figura 20 - Análise cristalográfica do canxim..... | 53 |
| Figura 21 - Análise cristalográfica do guarantã..... | 53 |
| Figura 22 - Análise MEV da resina de PVC | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 23 - Análise MEV do filmes PVC: controle (esq.), canxim (centro) e guarantã (dir.) . | 57 |
| Figura 24 - Espectros infravermelho dos filmes de PVC (controle), PVC+C (0,7% m/m canxim), PVC+G (0,1% m/m guarantã), entre 1.000 e 580 cm^{-1} | 58 |
| Figura 25 - Espectros infravermelho MID das amostras de filmes não-irradiados e irradiados. (A) Espectro completo de filmes não-irradiados; (B) Região de 1800 a 500 cm^{-1} de filmes não-irradiados; (C) Espectro completo de filmes irradiados; (D) Região de 1800 a 500 cm^{-1} de filmes irradiados..... | 59 |
| Figura 26 - Produção de PVC aditivado com guarantã (A), com canxim (B) e filmes de PVC, após desmolde da placa de petri: PVC/guarantã (C) e PVC/canxim (D) | 60 |
| Figura 27 - Difratoograma dos filmes de PVC-controle (A), PVC/canxim (B) e PVC/guarantã (C)..... | 62 |
| Figura 28 - Análise de TGA dos filmes de PVC, não-irradiado e irradiado | 63 |
| Figura 29 - Amostras da análise de DPPH com BHT, canxim e guarantã, respectivamente ... | 66 |
| Figura 30 - Possíveis efeitos dos mecanismos de ação das cinzas na aditivação do PVC | 67 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Fração mássica média de alguns elementos terras raras em plantas | 22 |
| Tabela 2 - Aplicações de diferentes técnicas de medição e métodos de preparo da amostra para determinação de elementos majoritários, minoritário e traços em cinzas. | 25 |
| Tabela 3 - Técnicas e laboratórios para execução das análises de caracterização | 38 |
| Tabela 4: Condições operacionais do ICP-MS..... | 41 |
| Tabela 5 - Determinação dos ETR presente nas cinzas de folhas por ICP-MS em mg/kg | 50 |
| Tabela 6 - Valores de índice de degradação (ID) e proteção (P%) para os sistemas poliméricos | 55 |
| Tabela 7 - Resultado da análise de elementos químicos nos filmes de PVC por EDXRF..... | 57 |
| Tabela 8 - Resultados da análise colorimétrica dos filmes de PVC | 61 |
| Tabela 9 - Temperaturas iniciais e finais da primeira e segunda etapa de degradação do PVC | 64 |
| Tabela 10 - Resultados experimentais, de média e desvio padrão, do módulo de elasticidade dos filmes de PVC e percentuais de variação com relação ao filme PVC controle não irradiado | 65 |
| Tabela 11 - Resultados da análise de captura de radicais por DPPH | 66 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|---|
| CRCN/NE | Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste |
| DPPH | Radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil |
| DRX | Difração de Raios-X |
| EDXRF | Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia |
| EDC | 1,2-dicloroetano |
| ETR | Elementos Terras Raras |
| FAAS | Espectrometria de Absorção Atômica com Chamas |
| FT-IR | Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier |
| GF AAS | Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite |
| HG AAS | Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto |
| ICP-MS | Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado |
| INAA | Análise por Ativação Neutrônica Instrumental |
| LPN | Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MVC | Mono Cloreto de Vinila |
| OBC | Óleo da Borra do Café |
| PVC | Policloreto de Vinila |
| SBE | Sistema Biológico dos Elementos |
| SEAMB | Serviço de Monitoramento Ambiental |
| TGA | Análise Termogravimétrica |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA..... | 16 |
| 2.1 | ELEMENTOS QUÍMICOS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS | 16 |
| 2.1.1 | Ciclagem de elementos químicos e biomonitoração..... | 18 |
| 2.1.2 | Bioacumulação | 18 |
| 2.1.2.1 | Espécies arbóreas avaliadas da Mata Atlântica..... | 19 |
| 2.1.2.2 | Espécies acumuladoras de elementos terras raras..... | 21 |
| 2.2 | CINZAS | 22 |
| 2.2.1 | Aplicações de cinzas | 22 |
| 2.2.2 | Técnicas de caracterização química em cinzas | 24 |
| 2.3 | POLI(CLORETO DE VINILA) | 28 |
| 2.3.1 | Aplicações | 28 |
| 2.3.2 | Caracterização do PVC | 29 |
| 2.4 | RADIAÇÃO IONIZANTE..... | 32 |
| 2.4.1 | Efeitos da radiação ionizante no PVC..... | 32 |
| 2.4.2 | Agentes radioestabilizantes | 33 |
| 2.4.3.1 | Aditivos sustentáveis na indústria do PVC..... | 35 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS | 37 |
| 3.1 | ORIGEM DAS AMOSTRAS DE FOLHAS..... | 37 |
| 3.2 | CHARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS | 38 |
| 3.2.1 | Difração de Raios-X (DRX)..... | 38 |
| 3.2.2 | Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) | 39 |
| 3.2.3 | Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA) | 39 |
| 3.2.4 | Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) | 39 |
| 3.2.5 | Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).... | 40 |
| 3.3 | PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS FILMES DE PVC IRRADIADOS | 41 |
| 3.3.1 | Preparação, aditivação e irradiação dos filmes com cinzas | 41 |
| 3.3.2 | Avaliação dos Efeitos Radiolíticos na Estrutura Molecular da Matriz de PVC | 42 |
| 3.3.2.1 | Análise viscosimétrica | 42 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 3.3.2.2 | Espectroscopia de infravermelho por transformada em Fourier (FTIR)..... | 44 |
| 3.3.2.3 | Espectrometria de Fluorescência por dispersão de Raios-X (EDXRF) | 44 |
| 3.3.2.4 | Difração de Raios X (DRX)..... | 45 |
| 3.3.2.5 | Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) | 45 |
| 3.3.2.6 | Colorimetria | 45 |
| 3.3.2.7 | Ensaio Mecânico | 46 |
| 3.3.2.8 | Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 46 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 4.1 | RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS..... | 47 |
| 4.2 | RESULTADOS DOS FILMES ADITIVADOS | 54 |
| 4.2.1 | Análises viscosimétricas | 54 |
| 4.2.2 | Análise microscópica da resina e dos filmes produzidos | 55 |
| 4.2.3 | Análise qualitativa dos filmes aditivados com cinzas (EDXRF) | 57 |
| 4.2.4 | Interações moleculares promovidas pela adição das cinzas | 58 |
| 4.2.5 | Análises colorimétricas dos filmes aditivados | 60 |
| 4.2.6 | Cristalinidade dos filmes aditivados (DRX)..... | 61 |
| 4.2.7 | Análise térmica dos filmes (TGA)..... | 62 |
| 4.2.8 | Análises mecânicas dos filmes | 65 |
| 4.2.9 | Efeito de ação das cinzas por captura de radicais livres (DPPH) | 65 |
| 4.3 | ANÁLISE DE AÇÃO DAS CINZAS NO FILME DE PVC | 66 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 68 |
| 6 | PERSPECTIVAS..... | 70 |
| | REFERÊNCIAS | 71 |
| | APÊNDICE A - ANÁLISE QUALITATIVA DAS CINZAS DE FOLHAS POR EDXRF | 80 |
| | APÊNDICE B - ANÁLISE DAS CINZAS DE FOLHAS POR A INAA (MG/KG)..... | 96 |
| | APÊNDICE C - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA | 82 |
| | APÊNDICE D - ESPECTROS INFRAVERMELHO COMPARATIVO ENTRE AMOSTRAS, DE FILMES DE PVC, IRRADIADAS E NÃO IRRADIADAS | 92 |
| | APÊNDICE E - RESULTADO DAS ANÁLISES COLORIMÉTRICAS DOS FILMES | 95 |

| | |
|---|-----------|
| APÊNDICE F - RESULTADO DA ANÁLISE DOS ENSAIOS MECÂNICOS DOS FILMES | 96 |
| APÊNDICE G - RESULTADO DO TESTE-T PARA ENSAIOS MECÂNICOS DOS FILMES DE PVC | 97 |

1 INTRODUÇÃO

Alternativamente, os resíduos vegetais e agroindustriais são reciclados através da queima acima de 600 °C, temperatura na qual os compostos mais leves são volatilizados, restando apenas sólidos inorgânicos inertes, as cinzas, que não estão sujeitas aos efeitos de degradação. O estudo e caracterização destas cinzas permite o enobrecimento de suas aplicações (ORTIZ, 2016). Comumente, as cinzas são utilizadas como adubos e fertilizantes em solos, a exemplo de cinzas de bagaço e de castanha de caju que se apresentaram promissoras para aplicações em fertilizantes e em ração animal (SANTOS et al., 2007).

Uma outra aplicação sustentável para as cinzas, na engenharia de materiais, é por meio de sua utilização como aditivo pozolânico, para argamassas e cimentos, conferindo resistência a sulfatos e a elevadas temperaturas. Estudos realizados com folhas de bananeira, espiga de milho, palha de trigo e cinzas de folhas, misturadas com as cinzas volantes e aplicadas ao concreto, demonstraram melhor durabilidade do material utilizado na construção civil (BINICI et al., 2008; AHMARUZZAMAN, 2010; KANNING et al., 2014).

Espécies vegetais da Mata de Santa Genebra no Estado de São Paulo como o canxim [*Pachystroma longifolium* (Nees) I.M. Johnst] da Família Euphorbiaceae apresentaram elevadas concentrações de elementos químicos nas suas folhas, principalmente bromo, cobalto e elementos terras raras – ETRs. Em menores concentrações, *Esenbeckia leiocarpa*, da família *Rutaceae*, também apresentou certa propriedade de acumulação de elementos químicos (FRANÇA et al. 2002). Após calcinação, as cinzas das folhas dessas plantas concentraram grande quantidade de elementos traços que podem potencializar suas aplicações tecnológicas, constituindo um aditivo sustentável para matrizes poliméricas.

O Poli(Cloreto de Vinila), PVC, por exemplo, é um termoplástico extremamente versátil devido à possibilidade de reagir com diferentes aditivos e comumente produzido dada a sua característica de fácil modificação, além de seu baixo custo de produção (VINHAS et al., 2004a). Ainda, o PVC vem sendo amplamente utilizado na construção civil, a exemplo de tubulações rígidas, e até mesmo em filmes flexíveis, para a produção de bolsas plásticas (RODOLFO JUNIOR; MEI, 2007). Entre diversas outras aplicações, é possível destacar seu uso em embalagens alimentícias e artefatos médicos, como bolsas de sangue, cânulas e cateteres, resistentes ao processo de radioesterilização (SILVA et al., 2015a). O processo de esterilização via radiação ionizante é internacionalmente aplicado devido à sua eficiência e praticidade. Entretanto, algumas estruturas moleculares sofrem modificações, resultando em

cisão ou reticulação na cadeia principal, na dose de 25 kGy, o que retrata a necessidade de uso de aditivos estabilizantes (CHAPIRO, 1962; VINHAS et al., 2004b).

Tendo em vista a contribuição da propriedade de bioacumulação de Br, Co e elementos terras raras em folhas de *Pachystroma longifolium*, este trabalho teve como objetivo realizar a caracterização das cinzas destas espécies. Primeiramente, foi avaliada a viabilidade de aplicação destas cinzas como aditivo em filmes de PVC exposto à radiação gama, assim como a caracterização do filme aditivado. Adicionalmente, foram estudados os efeitos referentes à adição das cinzas das folhas da espécie *Esenbeckia leiocarpa*. Deste modo, neste trabalho buscou-se a utilização sustentável das cinzas de *Pachystroma longifolium* e *Esenbeckia leiocarpa* provenientes da Mata de Santa Genebra (SP), agregando valor a essa matriz ambiental pouco estudada, a partir da sua aplicação em um sistema polimérico de vasta aplicação, isto é, o PVC.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ELEMENTOS QUÍMICOS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS

Os elementos químicos acumulados em ecossistemas refletem as condições ambientais, por isso, diversos estudos têm sido realizados para a avaliação dos efeitos antropogênicos por meio da determinação dos elementos químicos contidos em solos, plantas e serapilheira (FERREIRA, 2016). Esses elementos químicos são acumulados em quantidades distintas, podendo ser classificados quanto às suas concentrações como elementos químicos majoritários, minoritários ou traços; ou quanto à sua função, tais como macronutrientes, micronutrientes e elementos químicos tóxicos; ou mesmo quanto à sua funcionalidade nos processos fisiológicos, como estruturais, eletrolíticos e enzimáticos (FRANÇA, 2006; DEPOI, 2007; FERREIRA, 2016).

O Sistema Biológico dos Elementos – SBE (Figura 1), proposto por Markert e colaboradores (2018), apresenta informações referentes às absorções de elementos químicos por organismos vivos, baseado na correlação de dados da função fisiológica dos organismos com o ambiente de desenvolvimentos. Assim, é possível classificar como macronutrientes essenciais às plantas superiores com função estrutural e parte de moléculas essenciais: Potássio (K), Cálcio (Ca), Enxofre (S), Fósforo (P), Magnésio (Mg) e Nitrogênio (N), e como micronutrientes, responsáveis por ativação e enzimas, com função regulatória: Boro (B), Cloro (Cl), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Manganês (Mn) e Molibdênio (Mo). Entretanto, alguns elementos químicos, quando em concentrações elevadas, podem se tornar tóxico, tais como: Cobalto (Co), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Selênio (Se), Zinco (Zn), enquanto outros elementos, mesmo em concentrações-traço podem ser tóxicos, a exemplo de: Alumínio (Al), Arsênio (As), Bário (Ba), Berílio (Be), Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg) e Antimônio (Sb) (FERREIRA, 2016).

2.1.1 Ciclagem de elementos químicos e biomonitoração

A ciclagem envolve troca de elementos químicos, seja entre os organismos por meio da síntese de novos compostos e do retorno de elementos químicos para o solo e atmosfera (reconhecida como ciclagem biogeoquímica), seja pelos elementos químicos oriundos de decomposição das rochas (geoquímica) (SILVA NETO, 2015). Dentre as principais fontes de entrada, estão poeiras, precipitações (seca e úmida), o emprego de fertilizantes e a poluição urbana, no caso de florestas urbanas. Vale ressaltar que, ainda, ocorre troca interna entre os compartimentos ecológicos como folha e serrapilheira para redistribuição de elementos químicos, respectivamente, reconhecida como ciclagem bioquímica (FERREIRA, 2016).

A monitoração da qualidade de um ambiente pode ser realizado a partir dos organismos de um ecossistema. Deste modo, alguns seres vivos podem ser utilizados como bioindicadores, para reportar a qualidade do ambiente, ou como biomonitores, para a quantificação desta qualidade (FRANÇA, 2006). Em 2016, Ferreira avaliou os elementos químicos em uma floresta urbana em recuperação, localizada na cidade do Paulista, em Pernambuco, analisando solos e folhas. De forma semelhante, Santos (2016) avaliou a qualidade ambiental de áreas urbanas, por meio da ciclagem em invertebrados terrestres na Região Metropolitana do Recife.

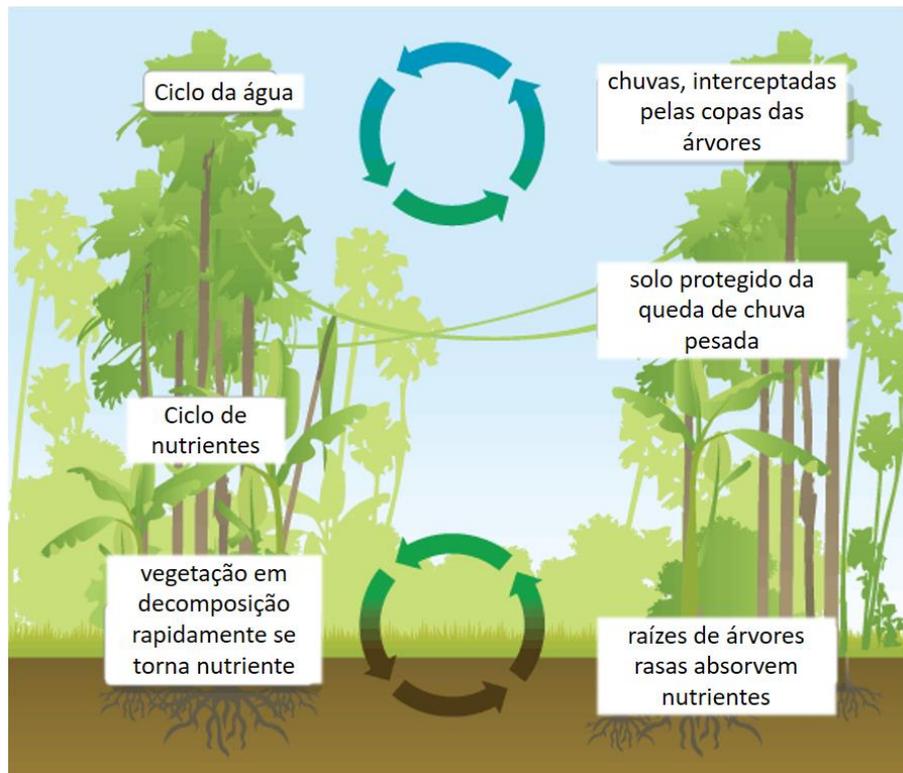
2.1.2 Bioacumulação

O acúmulo de elementos químicos em componentes biológicos, inclusive tóxicos, ocorre devido à adaptabilidade aos ambientes e às variações químicas (FRANÇA, 2006). A bioacumulação é caracterizada pela elevada concentração de elementos químicos ou substâncias químicas em organismos vivos, quando comparados ao meio que se desenvolve, sendo uma característica que pode ser definida geneticamente (genótipo) ou ambientalmente (fenótipo) (SIJM; HERMENS, 2000).

Assim, a partir da sensibilidade de algumas espécies vegetais para alguns elementos químicos, é possível detectar impactos ambientais, auxiliando na monitoração de ecossistemas, utilizando componentes biológicos como bioindicadores ou biomonitores. A vantagem de estudar plantas acumuladoras está associada à facilidade de monitoração de impactos antropogênicos, além de técnicas de fitorremediação de solos contaminados, por exemplo (FRANÇA, 2006).

A Figura 2 apresenta de forma simplificada a ciclagem de elementos químicos em plantas, por meio da representação do ciclo da água e de nutrientes, havendo também a ciclagem proveniente de efeitos antropogênicos como, por exemplo, o descarte de resíduos e emissões atmosféricas absorvidas.

Figura 2 - Ciclagem de elementos químicos em plantas



Fonte: Adaptado de Kanha National Park (2018).

2.1.2.1 Espécies arbóreas avaliadas da Mata Atlântica

Silva Neto (2015) e Ferreira (2016) avaliaram fatores de transferência solo-plantas, detectando algumas espécies bioacumuladoras, como a *Cyathea microdonta* e *Andira* cf. *fraxinifolia*. Os fatores de transferência permitem avaliar a intensidade de acumulação, por meio da razão da concentração de determinado elemento na folha, em estudo, pela concentração no substrato (SILVA NETO, 2015).

A *Esenbeckia leiocarpa*, Figura 3, da família Rutaceae, conhecida como Guarantã, possui ocorrência natural do Sul da Bahia até São Paulo e em Minas Gerais, São Paulo, Goiás e Mato Grosso do Sul, na floresta latifoliada semidecídua, apresentou fatores de transferências considerados normais para os elementos químicos avaliados em um fragmento florestal urbano. Por outro lado, o Canxim, como é popularmente conhecida a *Pachystroma longifolium* (Nees)

I.M. Johnst (Figura 4) da família Euphorbiaceae possui ocorrência nas regiões Sul e Sudeste do Brasil e apresentou características de bioacumulação de elementos químicos nas suas folhas (FRANÇA et al, 2002).

Figura 3 - *Esenbeckia leiocarpa*



Fonte: MMA (2010).

Figura 4 - *Pachystroma longifolium*



Fonte: Grasel (2014).

França et al. (2002) estudaram as folhas e serrapilheira do Guarantã e do Canxim e detectaram elevadas concentrações de elementos químicos como Bromo (Br), Cobalto (Co) e elementos terras raras nas folhas de *Pachystroma longifolium*, o que reflete características de bioacumulação. No caso da elevada concentração de Bromo (Br) e ETRs, indicou os impactos provenientes de efeitos antropogênicos sobre o modelo de distribuição de lantanóides (FRANÇA et al., 2002; FRANÇA, et al., 2003).

2.1.2.2 Espécies acumuladoras de elementos terras raras

Elementos Terras Raras (ETR) é a classificação dada aos metais lantanídeos (número atômico entre 57 e 71), além do Escândio (Sc) e Ítrio (Y). Dentre eles, Cério (Ce), Lantânio (La) e Neodímio (Nd), são elementos abundantes, mais do que Cobalto (Co), Níquel (Ni) e Chumbo (Pb). Estes elementos químicos podem indicar o nível de desenvolvimento de algumas regiões, entretanto, não garantem qualquer autonomia energética ou tecnológica, pois são os produtos finais e não suas matérias primas que realmente agregam valor. Assim, técnicas de obtenção, de purificação, o estudo das aplicações dos ETR e a confecção de produtos científico-tecnológicos nacionais são obstáculos a serem superados (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

A disponibilidade de elevadas quantidades de ETR em alguns ecossistemas se justifica devido a fontes de contaminação como fertilizantes químicos e emissões atmosféricas da indústrias, a exemplo da concentração de Lantânio (La) na *Esenbeckia leiocarpa* (FRANÇA et al., 2002), espécie que se apresentou com crescimento favorecido entre comunidades com elevada concentração de canxim, possivelmente devido à produção de alguma substância alelopática que favoreça o desenvolvimento de algumas espécies em detrimento de outras, conforme indicam estudos fitossociológicos (MMA, 2010).

Estudos realizados em folhas de samambaia, *Alsophila sternbergii*, e em algumas outras folhas de mesma espécie, indicaram elevadas concentrações de ETR, Tabela 1, o que indica ser um comportamento da divisão Pteridophyta, observado também em outros estudos. Sendo a espécie em questão considerada uma hiperacumuladora, frente aos valores de referência (SHÜÜRMAN; MARKERT, 1998; FRANÇA et al., 2002; ARAÚJO et al., 2012).

Tabela 1 - Fração mássica média de alguns elementos terras raras em plantas

| Espécie | Ce (mg kg⁻¹) | Eu (mg kg⁻¹) | La (mg kg⁻¹) | Sm (mg kg⁻¹) |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Valores de referência | 0,25-0,55 | 0,005-0,015 | 0,15-0,25 | 0,02-0,04 |
| <i>Alsophila sternbergii</i> | 64,8 | 0,72 | 28,1 | 4,95 |
| <i>Esenbeckia leiocarpa</i> | 0,476 | 0,007 | 0,542 | 0,026 |
| <i>Pachystroma longifolium</i> | 12,2 | 0,177 | 16,4 | 0,792 |

Fonte: Araújo et al. (2012), França et al., (2002) e Shuurmann & Market (1998).

2.2 CINZAS

As cinzas podem ser obtidas a partir de uma reciclagem alternativa no tratamento de resíduos sólidos urbanos, ou agroindustriais, por exemplo, pela incineração ou calcinação, a elevadas temperaturas, sendo, também, proveniente da utilização de biomassa como combustível (DEPOI, 2007; SANTOS et al., 2007; DUEÑAS GONZALEZ; GLAUCO SÁNCHEZ, 2014; COUTINHO; VIEIRA, 2016).

Devido aos impactos ambientais originados pela destinação incorreta destas cinzas, cada vez mais seu potencial vem sendo analisado para aplicações em diversos processos e setores, com o intuito de agregar valor, sendo de extrema relevância sua caracterização para a compreensão de suas aplicações, bem como seu mecanismo de ação (FERRO et al., 2007; BINICI et al., 2008; AHMARUZZAMAN, 2010; KANNING et al., 2014).

2.2.1 Aplicações de cinzas

A caracterização e a exploração das cinzas provenientes de produtos industrializados ou de resíduos de queima, seja carvão ou biomassas alternativas, tem sido instrumento de diversos projetos de pesquisa e desenvolvimento, resultando em patentes de novos produtos. Comumente, as cinzas são destinadas como adubos e fertilizantes em solos, visando o aumento da fertilidade do solo, através de melhorias químicas, como a elevação dos níveis de pH, Cálcio (Ca), Potássio (K) e Magnésio (Mg) (SANTOS et al., 2007; DUEÑAS GONZALEZ; GLAUCO SÁNCHEZ, 2014). Entretanto, o elevado volume de cinzas produzido e a oportunidade de gerar valor agregado a um resíduo, permite o enobrecimento de suas aplicações, através de pesquisas e estudos em aplicações tecnológicas (SILVA et al., 2015b).

No caso das cinzas resultantes do processo de geração de energia, devido ao elevado teor de Silício (Si), sua aplicação em cimento é uma alternativa sustentável. Esta aplicação sustentável e promissora fomenta a engenharia de materiais, na utilização como aditivo

pozolânico, em argamassas e cimentos Portland, conferindo resistência a sulfatos e a elevadas temperaturas (OLANDERS; STEENARI, 1995; VILLAR-COCIÑA et al., 2011; SILVA et al., 2015b). Estudos realizados com folhas de bananeira (KANNING et al., 2014), espiga de milho, palha de trigo e cinzas de folhas (BINICI et al., 2008), cinzas volantes e cinzas de biomassa geradas na agroindústria do cacau (SILVA et al., 2015b) como aditivos ao concreto indicaram a melhoria das características relacionadas com a durabilidade. Em alguns casos, estas cinzas podem ser adicionadas como elemento inerte em materiais cimentícios, apresentando uma alternativa para destinação destes resíduos (AHMARUZZAMAN, 2010).

De modo semelhante, as cinzas provenientes de resíduos sólidos urbanos indicam como principais componentes: a sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de cálcio (CaO), apresentando-se promissora, na aplicação de 5%, em produtos de cerâmica vermelha, para a construção civil. Não sendo prejudicial ao comportamento mecânico, evita o aparecimento de porosidade aberta excessiva (COUTINHO; VIEIRA, 2016).

Outra alternativa para aplicação tecnológica das cinzas são as zeólitas, que possuem propriedade de troca catiônica, sendo amplamente utilizadas na remoção de íons metálicos e tóxicos em águas ou efluentes. Entre tantas outras aplicações, as zeólitas são utilizadas em tratamento de solos, em peneiras moleculares, como imobilizador de resíduos e para o descoramento de óleos. No caso das cinzas de carvão, os principais compostos formadores de estruturas de zeólitas são Sílica (SiO_2) e Alumina (Al_2O_3), sendo encontrados em mais de 70% desse material (BRUNO, 2008; AHMARUZZAMAN, 2010; IZIDORO, 2013).

Ao utilizar cinzas de resíduos sólidos como aditivos em cerâmica vermelha, foi evidenciada, a temperaturas mais elevadas, modificações cristalinas tais como Quartzo em Cristobalita, Ilita para Mulita, devido à maior estabilidade das fases de Cristobalita e Mulita. No caso da Gipsita, o aumento de temperatura resultaria em diferentes formas de Anidrita (CaSO_4), chegando à dissociação do sulfato com formação de Óxido de Cálcio livre, de modo que as cinzas volantes e de fundo, proveniente de resíduos sólidos urbanos, apresentaram-se com comportamento desplastificante, reduzindo a trabalhabilidade da cerâmica e influenciando em fatores tecnológicos, a exemplo da conformação, retração de secagem, resistência mecânica e no comportamento de queima das peças (GOMES, 2012; GARCÍA-UBAQUE et al., 2013).

Além das aplicações sugeridas acima, uma outra potencial aplicação tecnológica, para as cinzas de espécies nativas como Canxim e Guarantã, é na aditivação de materiais poliméricos. Assim como as cinzas provenientes da casca de arroz, utilizadas em matrizes poliméricas de poliamidas, como cargas, e as cinzas de bagaço de cana, utilizadas no polietileno de alta densidade (PEAD) como aditivo, aprimorando características térmicas e mecânicas

(FERRO et al., 2007; ORTIZ, 2016). É de se esperar que algumas propriedades do material polimérico possam ser otimizadas com a adição de cinzas de folhas de espécie bioacumuladora às matrizes. Não foram encontrados registros sobre o uso de cinzas de folhas de *Pachystroma longifolium* (Canxim) e *Esenbeckia leiocarpa* (Guarantã) como coadjuvantes ou aditivos na indústria de polímeros.

2.2.2 Técnicas de caracterização química em cinzas

Para a avaliação e aplicação adequada das cinzas de folhas de *Esenbeckia leiocarpa* e da espécie bioacumuladora, *Pachystroma longifolium*, técnicas de análises instrumentais devem ser empregadas para a caracterização de elementos químicos, e compreensão do mecanismo de atuação.

Na Tabela 2, adaptado de Depoi (2007), algumas técnicas de preparação e quantificação de elementos em cinzas são sugeridas, baseado no elemento químico que se deseja detectar, algumas destas técnicas são brevemente descritas a seguir.

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) é amplamente empregada para identificação e quantificação de elementos químicos em maiores concentrações, em diversas matrizes, tais como poliméricas, biológicas, minerais e inclusive em cinzas provenientes de resíduos vegetais e cinzas volantes de carvão (SANTOS et al., 2007; CADORE et al., 2008; IZIDORO, 2013; MAGALHÃES, 2015; SILVA NETO, 2015; FERREIRA, 2016). Análises de cinzas do pedúnculo do caju, por EDXRF, associada a análise de microscopia eletrônica indicaram, dentre outros elementos provenientes de sais minerais presentes no pedúnculo, elevada presença de Potássio (K) conforme apresentado na Figura 5.

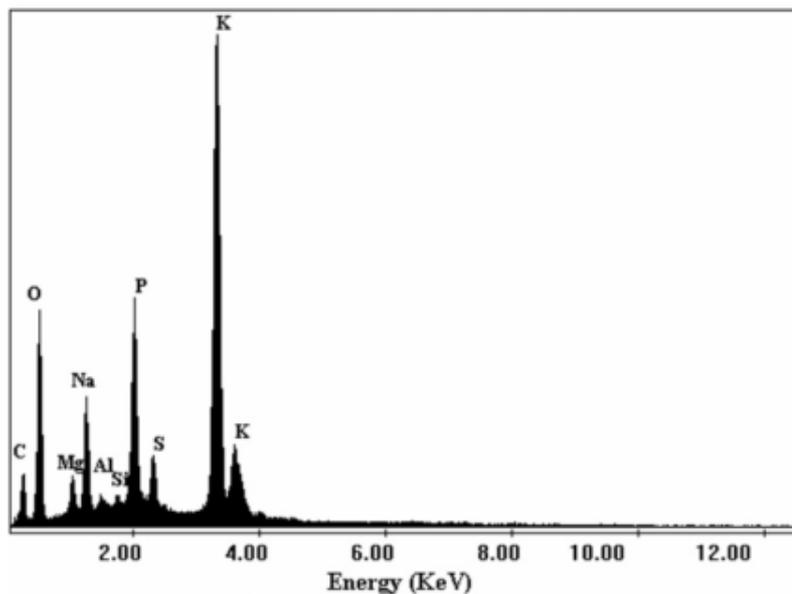
Tabela 2 - Aplicações de diferentes técnicas de medição e métodos de preparo da amostra para determinação de elementos majoritários, minoritário e traços em cinzas.

| Elemento | Preparação da amostra | Técnica |
|---|---|--|
| Cu, Ni, Co, Mn, Pb, Zn, Cr, Sr, Ba, | Decomposição em copo aberto | FAAS ¹ |
| Rb, Y, Gn, Th, Nb, Ca, Si, Al, Fe, Mg, K, Na, P e Mn | pastilha fundida | EDXRF ² |
| Al, Ca, Mg, Ti, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn | Decomposição em copo fechado assistida por microondas | ICP-OES ³ GFAAS ⁴ HGAAS ⁵ |
| As, Ba, Ce, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Gd, Hf, La, Lu, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, V, Yb e Zn | Decomposição em copo aberto, ou em sistema fechado assistida por microondas Sem tratamento químico | ICP-OES INAA ⁶ |
| Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Cd, S, Sb, Ba e Pb | Decomposição em copo aberto, ou em sistema fechado assistida por microondas | ICP-MS ⁷ |
| Cr, Ni e V | Suspensão | GFAAS |
| As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Gh, Ho, La, Li, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr | Decomposição em sistema fechado assistida por microondas | ICP-MS INAA |
| Cu, Pb, Mn e Zn | Decomposição em copo aberto e suspensão pastilha fundida | ICP OES EDXRF |

¹ FAAS: Espectrometria de Absorção atômica com Chamas² EDXRF: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersão de Energia³ ICP-OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado⁴ GFAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite⁵ HGAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto⁶ INAA: Análise por Ativação Neutrônica Instrumental⁷ ICP-MS: Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

Fonte: Adaptado de Depoi (2007).

Figura 5 - Espectro EDXRF da cinza do pendúnculo do caju, apresentando elevada concentração de K



Fonte: Santos et al. (2007).

Ao estudar matrizes ambientais, torna-se evidente que os sais minerais presentes no pedúnculo do caju podem variar de região para região, devido aos elementos químicos disponíveis como nutrientes no solo, ou às ações antropogênicas em áreas impactadas (SANTOS et al., 2007).

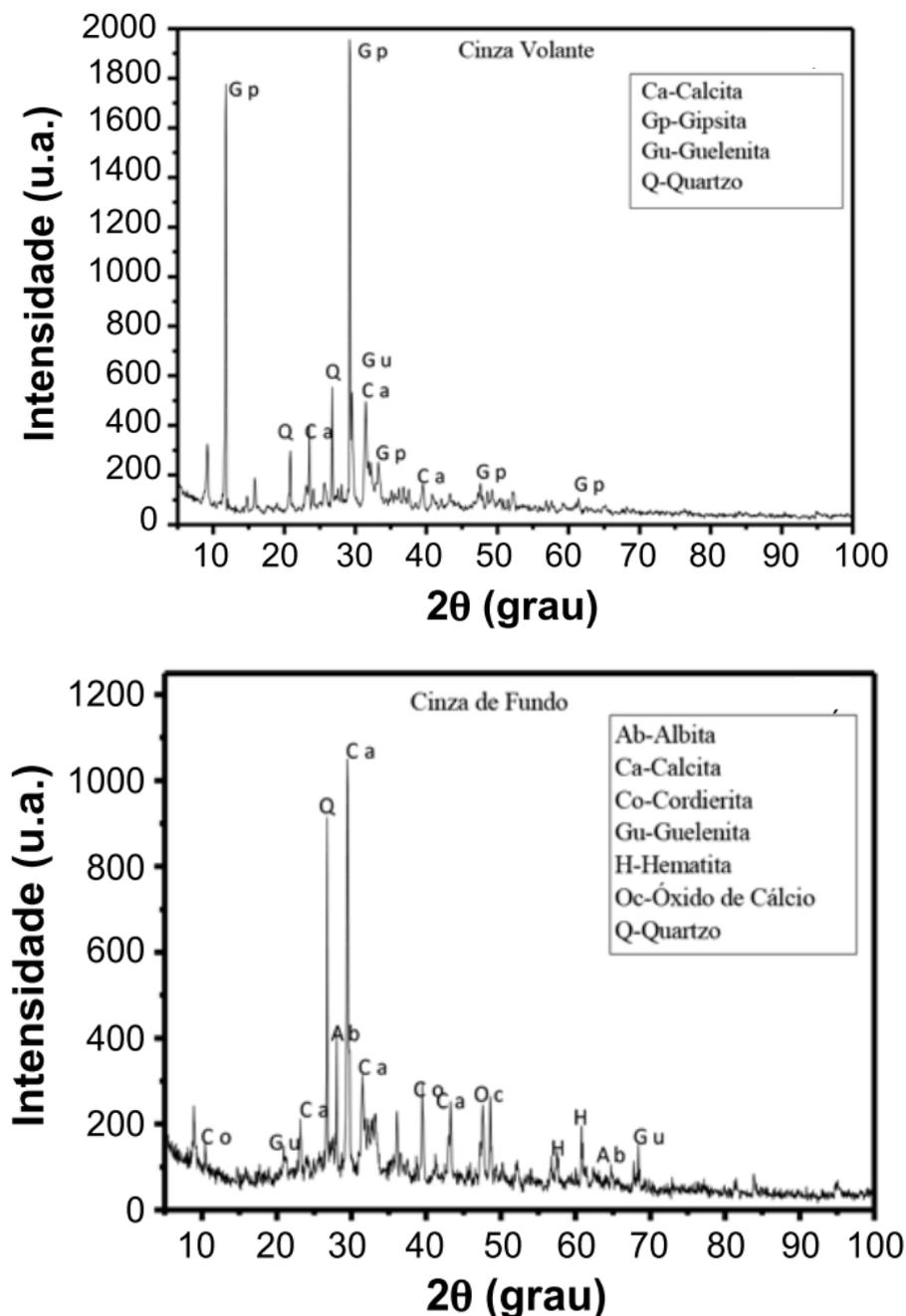
Cinzas de resíduos sólidos urbanos, também, foram analisadas por EDXRF, majoritariamente foram detectados sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de cálcio (CaO). Também foram encontrados, em menor quantidade, óxido férrico (Fe_2O_3), óxido de magnésio (MgO), óxido de titânio (TiO_2), óxido de potássio (K_2O) e óxido de sódio (Na_2O). As diferenças das composições química das cinzas podem estar associadas às diferentes composições dos resíduos sólidos que as originou (COUTINHO; VIEIRA, 2016).

Uma outra técnica empregada para caracterização é a Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), bastante utilizada para análises de elementos químicos devido ao baixo limite de detecção, podendo avaliar até o nível de partes por trilhão (ppt) (MAGALHÃES, 2015). Como exemplo de aplicação, tem-se a caracterização de elementos químicos minoritários e traços presentes em cinzas de carvão, utilizados no sul do Brasil, quantificados por ICP-MS, permitindo realizar o agrupamento de amostras baseado na origem do carvão analisado, devido ao manejo, aos tipos solos, aos sedimentos e às intempéries características das regiões de origem (DEPOI, 2007).

Por fim, a difração de Raios-X (DRX), ou cristalografia por Raios-X, também é outra técnica de destaque e utiliza o espalhamento da radiação X por estruturas organizadas (cristais),

permitindo estudos morfológicos em materiais e a avaliação de estruturas cristalinas. Coutinho e Vieira (2016) caracterizaram as cinzas volante e de fundo de resíduos sólidos urbanos, para aplicação em cerâmica vermelha, detectando a presença de Calcita (CaCO_3), Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Guelenita ($\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{SiO}_7$) e Quartzo (SiO_2), no difratograma das cinzas volantes, e Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Calcita (CaCO_3), Cordierita ($(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), Guelenita ($\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{SiO}_7$), Hematita (Fe_2O_3), Óxido de Cálcio (CaO) e Quartzo, no difratograma das cinzas de fundo, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Difratogramas de cinzas volante e de fundo, proveniente de resíduos sólidos urbanos

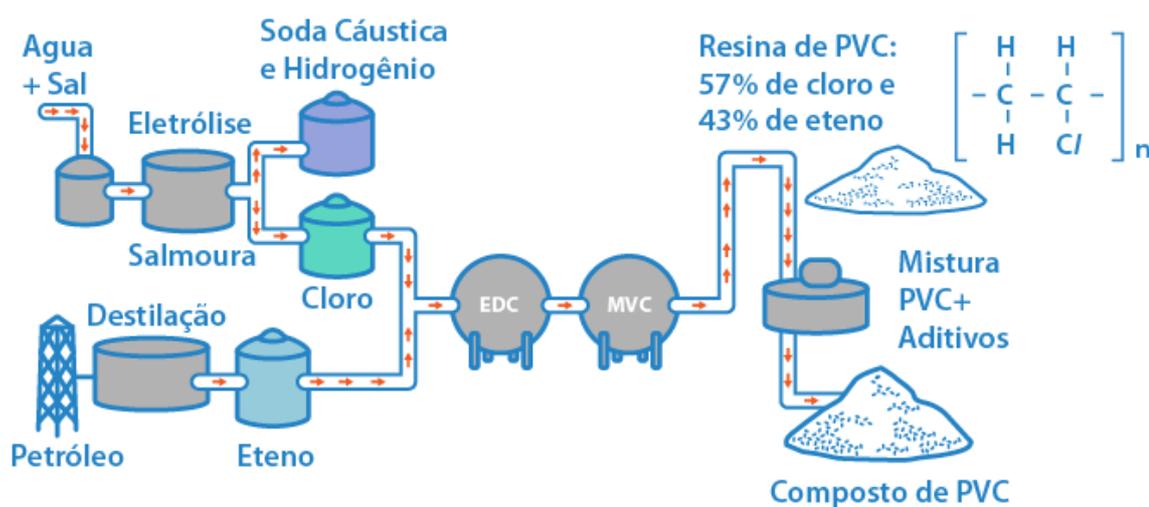


Fonte: Coutinho e Vieira (2016).

2.3 POLI(CLORETO DE VINILA)

O PVC, cujo processo produtivo é ilustrado na Figura 7, pode ser moldado em diversas formas, seja como fios, filmes, tecidos, revestimentos, tubos ou peças diversas, demonstrando sua aplicabilidade em diversos setores, desde a construção civil, indústria automotiva, produção de eletrônicos, embalagens até as indústrias mais nobres, como a indústria de artefatos médicos (CARVALHO et al., 2017). A importância destes materiais pode ser observada no cotidiano, de modo que uma vasta quantidade de produtos plásticos sustenta uma intensa atividade industrial e, conseqüentemente, um elevado quantitativo de postos de trabalho (CADORE et al., 2008; SILVA, 2015).

Figura 7 - Processo de fabricação de PVC pelo processo balanceado (rota eteno/cloro)



Fonte: IBPVC (2017).

2.3.1 Aplicações

Na construção civil, o PVC vem sendo utilizado amplamente, a exemplo de tubulações rígidas, e até mesmo na indústria de embalagens em filmes flexíveis, para bolsas plásticas. Entre diversas outras aplicações, é possível destacar seu uso em embalagens alimentícias, seja na forma de sacolas, garrafas, caixas e filmes, cada vez mais presentes nos supermercados, por atenderem às exigências do consumidor quanto ao acondicionamento e apresentação dos alimentos (CADORE et al., 2008). Além disso, o PVC pode ser utilizado em artefatos médicos, como bolsas de sangue, cânulas e cateteres, aptos ao processo de radioesterilização (SILVA, 2015).

Aditivos naturais, cada vez mais, têm sido utilizados como uma alternativa de baixo custo, pois além de características biodegradáveis ou *ecofriendly*, atuam como plastificantes ou promovem estabilidade térmica e, até mesmo, radiolítica, para a melhoria das propriedades do PVC (SABA et al., 2016; ARRIETA et al., 2017).

2.3.2 Caracterização do PVC

Avaliação de cristalinidade, microscopia, espectroscopia na região do infravermelho e ensaios mecânicos permitem caracterizar materiais poliméricos e evidenciar efeitos promovidos pelo uso de aditivos, potencializando suas aplicações.

A técnica de difração de Raios X (DRX) permite obter o grau de cristalinidade em polímeros. De modo geral, o processamento de polímeros comerciais se dá devido ao baixo grau de sindiotaticidade, o que mantém o grau de cristalinidade em níveis baixos (CANEVAROLO JR., 2003, CANEVAROLO JR., 2006; NUNES; RODOLFO JUNIOR, 2006). A partir de análises de DRX, foram evidenciados ruídos referente ao amorfismo mas, também, planos cristalinos em 2θ a 25° e 40° , em estudos de PVC e nanopartículas de Sulfeto de Cobre e Sulfeto de Zinco, que agiram promovendo a estabilização térmica e radiolítica do PVC. Não foram observadas alterações cristalinas entre as estruturas analisadas por meio dos difratogramas do PVC controle e PVC aditivado (FREITAS et al., 2017; SILVA et al., 2017).

A Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV é uma ferramenta que possibilita a caracterização da morfologia do material, composição química e determinação da estrutura atômica, inclusive em polímero, permitindo também avaliar a constituição e as fases do material em estudo. Resultados do MEV permitiram avaliar o mecanismo de atuação promovido pela adição do Sulfeto de Antimônio a filmes de Polimetil Metacrilato (PMMA), promovendo ação plastificante e estabilidade radiolítica (ALBUQUERQUE et al., 2015).

A técnica de microscopia também permitiu realizar avaliações do efeito de compósitos de fibras naturais em PVC, além comparar a aplicações de plastificantes como DOP (DioctilFtalato) e a adesão das fibras à matriz. Estudos que avaliaram os efeitos das nanopartículas de Sulfeto de Cobre (CuS) e Zinco (ZnS) no PVC também utilizaram a técnica MEV para evidenciar os efeitos da dispersão do material utilizado para aditivação do sistema polimérico (ALBUQUERQUE et al., 2015; FREITAS et al., 2017; SILVA et al., 2017).

Com relação à espectroscopia de infravermelho (IR), grande parte dos estudos na região refere-se à região média (MID), de 400 a 1800 cm^{-1} , em que se encontram as frequências vibracionais fundamentais, correspondentes às transições vibracionais entre o nível de energia

vibracional fundamental e o primeiro nível vibracional excitado, conhecida como a região da impressão digital, permitindo realizar investigação de compostos desconhecidos, empregando-se bandas de absorção (CANEVAROLO JR., 2003). Baixo custo, simplicidade e agilidade são outras vantagens da técnica utilizada no controle de processos e da qualidade (KOENIG, 2001).

A técnica de infravermelho é amplamente utilizada para avaliação de bandas de interações moleculares, e sua aplicação é comum em estudos com aditivos sustentáveis, tema de grande importância que vem cada vez mais sendo desenvolvido. Sanjay e colaboradores (2018) registraram os principais picos da região espectral do IR, estiramentos O-H, C-H, C=O, por exemplo, para uma série de fibras naturais, detectando em alguns casos a existência de interações intermoleculares de Hidrogênio. Freitas e colaboradores (2017) e Silva e colaboradores (2017) avaliaram as principais bandas de absorção do PVC e os efeitos promovidos pela adição de nanopartículas para a estabilidade do PVC.

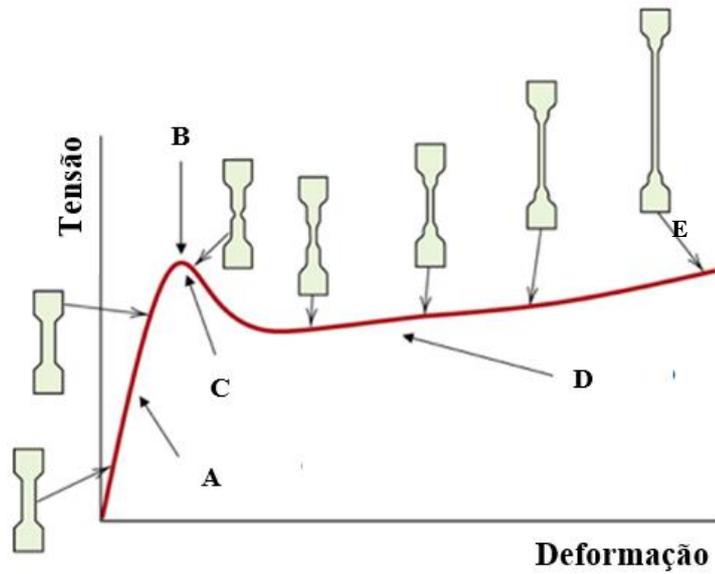
Ao serem expostos a tratamento térmico, os polímeros podem apresentar mudanças estruturais, como quebras de ligação na cadeia principal ou em seus grupos laterais, percebidas a partir da diminuição da massa molar. Assim, a termogravimetria surge como uma alternativa para determinar a temperatura de decomposição, ou em estudos mais específicos, avaliar os efeitos de estabilidade térmica, atribuído por aditivos. No caso do PVC, a baixa estabilidade térmica é sua maior limitação. Consequentemente, grandes quantidades de estabilizantes devem ser adicionados para minimizar os efeitos da degradação do PVC, durante seu processamento térmico (NUNES; RODOLFO JUNIOR, 2006). Entretanto, a indústria tem gradualmente alternado seu foco para o uso de carboxilatos de zinco e cálcio como estabilizantes, ao invés de aditivos tradicionais como o chumbo e de alguns sais orgânicos por não serem tóxicos e serem mais econômicos, além do perigo potencial do chumbo e de outros elementos químicos tóxicos para a saúde humana e para o ambiente (LI et al., 2017; ZHANHONG et al., 2017).

Propriedades mecânicas, assim como as características térmicas, também restringem as aplicações e usos dos materiais. As curvas de tensão *versus* deformação permitem distinguir propriedades como elasticidade, tenacidade e ductibilidade. No Brasil, a NBR 9622 fornece diretrizes para determinação de propriedades mecânicas em plásticos. Outras referências para o ensaio são contempladas pela norma europeia (ASTM D638) e americana (ISO 527-1).

Durante a análise mecânica na curva de tensão *versus* deformação, conforme mostrada na Figura 8, é possível observar: a região elástica (A), onde as deformações não são permanentes, ou seja, uma vez que a carga é aplicada e quando retirada o material volta à sua forma normal; o limite de escoamento (B), que neste caso coincide com o limite de resistência à tração; início do empescoamento (C), onde ocorre a redução da secção transversal do corpo

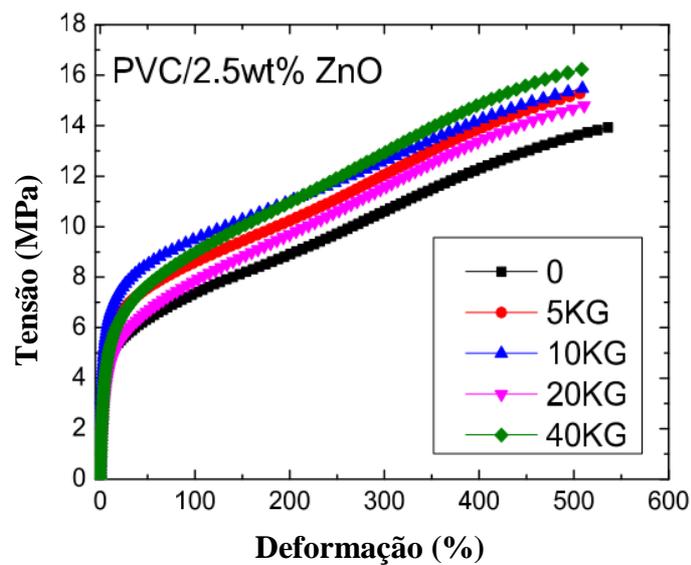
de prova; a região plástica (D), onde ocorre deformação permanente, ou seja, após aplicar e retirar um determinada carga o material não retorna à forma original, onde haverá, também, o limite de ruptura, ponto de máximo da região, e o ponto de fratura (E) (BARBOSA et al., 2017).

Figura 8 - Curva típica Tensão *versus* Deformação: (A) Deformação elástica; (B) Limite de escoamento; (C) Início da deformação do pescoço; (D) Deformação plástica; (E) Ponto de Fratura



Fonte: Adaptado de Barbosa et al. (2017).

Figura 9 - Efeito do aumento da dose de radiação gama na curva tensão-deformação do sistema PVC/ 2,5% ZnO



Fonte: Naim et al. (2017).

2.4 RADIAÇÃO IONIZANTE

Um das aplicações da radiação ionizante em materiais poliméricos é no processo de esterilização. Esta técnica é amplamente aplicada devido à sua eficiência e praticidade. Entretanto, são observadas modificações nas estruturas moleculares de materiais poliméricos quando expostos à radiação gama, principalmente quebra de cadeia (cisão), ocasionando redução de massa molar e reticulação, que provoca aumento de massa molar e redução de solubilidade, dependendo da dose e condições de radiação. Estas modificações estruturais causam alterações nas propriedades mecânicas do material (CHAPIRO, 1962; YAGOUBI et al., 1995; VINHAS et al., 2003).

2.4.1 Efeitos da radiação ionizante no PVC

O PVC é bastante utilizado em materiais médicos descartáveis, tais como cateteres, cânulas, bolsas de sangue, e tubos flexíveis. A esterilização destes produtos é realizada por meio da irradiação gama, ou de feixe de elétrons, havendo a degradação do PVC em três etapas (WANG; NAGY, 1999; BACCARO et al., 2003; SILVA et al., 2008):

- (1-3) Iniciação: formação de centros ativos;
- (4) Propagação: produção de HCl;
- (5) Terminação: desativação dos centros ativos.

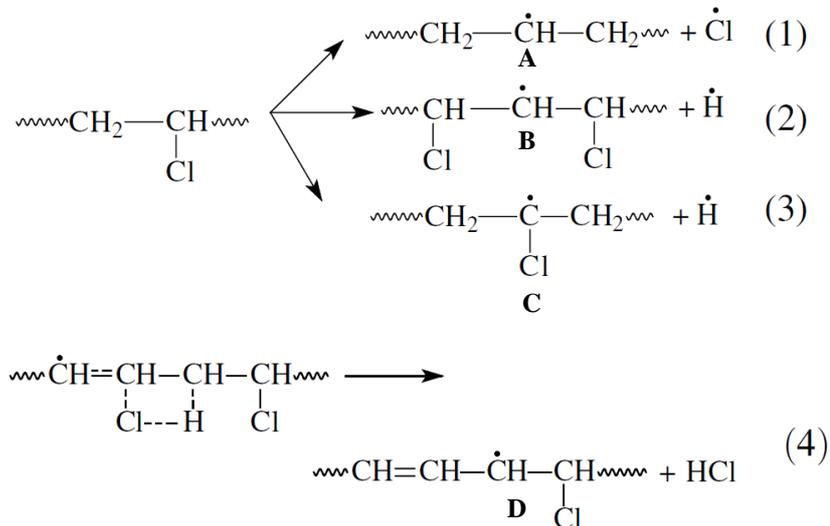
A interação da radiação com o material dá origem a macrorradicais (H^* e Cl^*) provenientes da quebra de ligações C-Cl e C-H, conforme estruturas A, B C, apresentadas na Figura 10. Também ocorrem quebras de ligações C-C, entretanto ocorrem recombinações, devido à restrição de mobilidade de macrorradicais no estado sólido. É importante destacar que, em presença de oxigênio, outras reações podem acontecer, devido à elevada reatividade dos radicais com oxigênio, havendo produção de macrorradicais peróxil (ROO^*), que se decompõe em cetonas e álcoois e formação de diversos produtos oxidados (BACCARO et al., 2003; SILVA et al., 2008).

Os efeitos causados pela interação da radiação gama com sistemas poliméricos podem ser observados a partir das análises de caracterização, discutidas no item anterior. Espectros infravermelho, TGA, ensaios mecânicos e de colorimetria são capazes de detectar as alterações de cisão e reticulação.

Por FT-IR, Silva (2015) pôde avaliar as interações entre os grupos químicos do óleo da borra do café (OBC) e o filme de PVC, principalmente na região de ligação C-Cl, permitindo

evidenciar que as interações intermoleculares acontecem preferencialmente entre o grupo carbonila do OBC e o grupo cloro do PVC.

Figura 10 - Interações da radiação gama com o PVC



Fonte: Adaptado de Baccaro et al. (2003).

Além do processo de esterilização, comumente utilizado em materiais médicos descartáveis, o uso de radiação ionizante também se destina ao processamento de alimentos, embalagens alimentares e na reticulação de polímeros utilizados como cabos elétricos (CASTAÑEDA-FACIO et al., 2014).

2.4.2 Agentes radioestabilizantes

Buscando minimizar os efeitos indesejados promovidos pela interação da radiação ionizante com o PVC, estudos sugerem a melhoria no processo de polimerização, seja por copolimerização ou tratamentos pós-polimerização e/ou a utilização de aditivos, a exemplo de plastificantes, estabilizantes térmicos, lubrificantes ou *fillers* inorgânicos, como zeólitas ou sais inorgânicos (WANG; NAGY, 1999).

Os estabilizantes são classificados conforme atuação, mostrado na Figura 11. E a estabilização pode ser realizada em diferentes etapas por meio da adição de pequenas quantidades de estabilizantes, podendo classificar estes aditivos como:

- a) Antioxidantes primários: sequestradores de radicais (*scavengers*);
- b) Antioxidantes secundário: decompositores de hidroperóxidos;

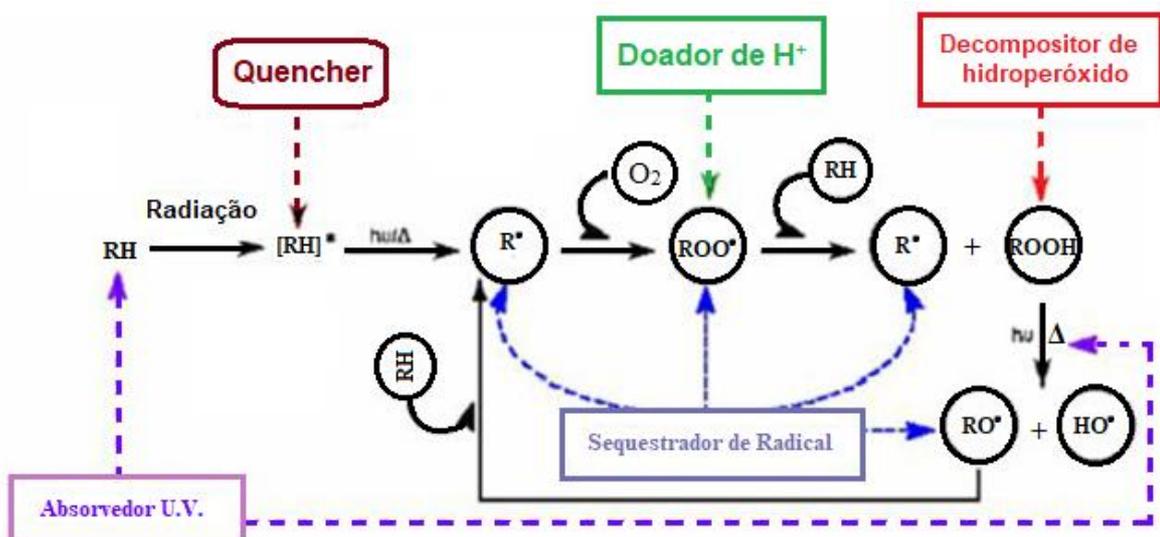
- c) Desativadores de metais;
- d) Absorvedores de radiação UV;
- e) Bloqueadores de estados excitados (*quenchers*).

Os *scavengers*, sequestradores de radical, são compostos que interrompem o ciclo de propagação mediante a produção de radicais, enquanto os *quenchers* atuam desativando o estado excitado, de modo que a molécula retorne ao seu estado fundamental. Essas substâncias absorvem a energia de forma luminosa a partir de reações fotoquímicas, formando um estado excitado e decaindo por um processo não radiativo (FERREIRA, 2010).

Estudos avaliando o efeito de estabilidade térmica promovido pelo Óleo da Borra do Café, por meio do sequestrador de radicais DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), indicam que esse composto natural se comporta como um estabilizante do tipo *quencher*, devido à possível desestabilização de estados excitados, tendo em vista que não houve sequestro de radicais, assim como observado na adição de nanocristais de sulfeto de zinco ao PVC (SILVA, 2015; SILVA et al., 2017).

Por outro lado, estudos com nanopartículas de sulfeto de chumbo (II) indicaram comportamento de radical *scavenger*, evidenciado conforme teste de captura de radicais com DPPH, o uso do PbS promoveu a proteção radiolítica do PMMA, exposto à radiação gama, por meio dos resultados demonstrados de viscosidade intrínseca e espectros FT-IR de filmes de PMMA aditivado. Assim como efeito evidenciado pela adição de nanopartículas de sulfeto de cobre ao PVC (GARCIA et al., 2015; FREITAS et al., 2017).

Figura 11 - Esquema do mecanismo de degradação e estabilização de polímeros



Fonte: Alariqi et al. (2006).

Em um outro caso, a incorporação das cinzas provenientes do bagaço de cana-de-açúcar ao polietileno de alta densidade (HDPE), mostraram ganhos em propriedades mecânicas na fabricação de filmes para artigos de higiene. Nos filmes aditivados irradiados, houve aumento da resistência à tração e à flexão, permitindo a redução de sua espessura (ORTIZ, 2016).

A estabilidade térmica e mecânica também foi evidenciada em matrizes poliamidas aditivadas com cinzas de casca de arroz, por possuírem uma elevada concentração de sílica, que em seu estado amorfo é de fácil moagem e altamente reagente. Os sistemas apresentaram ainda baixa condutividade térmica e elevada resistência ao choque térmico, propriedades de interesse em produtos termicamente isolantes. As cinzas apresentaram melhor desempenho que os aditivos atualmente utilizados na produção de conectores elétricos automotivos, além de ser um resíduo proveniente das indústrias termoelétricas, mostrando possuir uma aplicação sustentável (FERRO et al., 2007).

2.4.3.1 Aditivos sustentáveis na indústria do PVC

Além de aperfeiçoar as características de processamento, os aditivos proporcionam modificações nas propriedades dos polímeros, de acordo com a aplicação desejada. A escolha dos aditivos para a produção de compostos é baseada nas restrições do processo produtivo e na utilização do produto final. De modo geral, podem ser classificados em: antioxidantes, estabilizantes, plastificantes, cargas, pigmentos e corantes, retardantes de chama, lubrificantes, modificadores de impacto, por exemplo (CADORE et al., 2008).

Aditivos e estabilizantes a base de ETR, por exemplo, tem sido, cada vez mais, objeto de interesse e estudo para pesquisa devido às características não tóxicas e ambientalmente amigáveis (ZHANHONG et al., 2017). Um exemplo são os estudos realizados com estearatos de cálcio, zinco e de elementos terras raras, a exemplo do cério e lantânio (FAN et al., 2010).

Os óleos de origem vegetal, também, apresentaram-se como alternativa na aditivação do PVC. O óleo da borra de café atuou como estabilizante, promovendo a proteção térmica (SILVA et al., 2015a). Enquanto que o óleo de milho epoxidado apresentou bom desempenho como plastificante, assim como o de soja, que é amplamente utilizado na indústria do PVC devido ao efeito sinérgico com os protetores térmicos e o de linhaça, alinhando a inovação tecnológica à preservação ambiental (NUNES; RODOLFO JUNIOR, 2006; PEDROZO et al., 2007; ARRIETA et al., 2017).

De forma semelhante, foram realizados estudos com quitosana, um polissacarídeo que pode ser obtido a partir do exoesqueleto de crustáceos. A partir de avaliações da estabilidade de filmes de PVC, foi possível evidenciar o efeito de proteção térmica e radiolítica nos filmes aditivados com quitosana (SANTOS, 2015).

Bellili e colaboradores (2016) estudaram o efeito da irradiação gama em propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de uma mistura de PVC com farelo de resíduos de azeitona. O tratamento com radiação gama em doses baixas melhorou o comportamento mecânico e térmico e a morfologia da mistura. Enquanto, Hoang e colaboradores (2016) estudaram a inflamabilidade, a degradação térmica e as propriedades mecânicas do composto de PVC com pó de madeira, alcançando o sucesso em seus resultados.

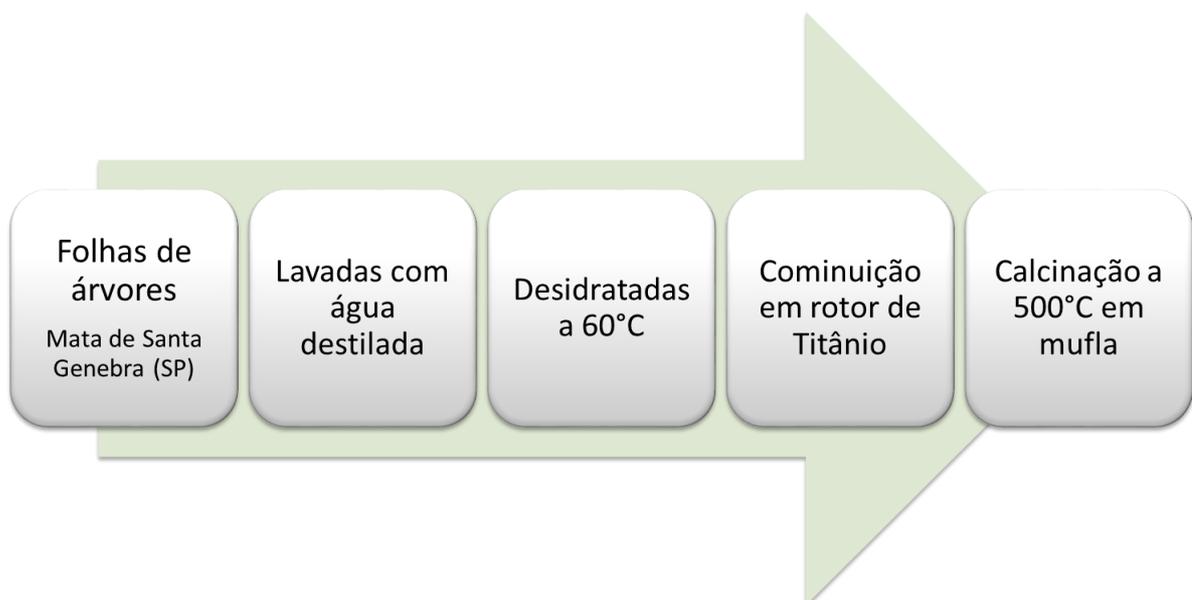
3 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi dividido em três etapas, conforme apresentado neste capítulo, inicialmente foi realizada a obtenção das folhas, posteriormente foi realizada a preparação e caracterização das cinzas. E finalmente, foi realizada a preparação e caracterização dos filmes de PVC, para avaliação, e compreensão, dos efeitos promovidos a partir da adição de cinzas de folhas na matriz polimérica.

3.1 ORIGEM DAS AMOSTRAS DE FOLHAS

Folhas maduras de *Pachystroma longifolium* (Canxim) e *Esenbeckia leiocarpa* (Guarantã) foram coletadas no Fragmento Florestal Mata de Santa Genebra, localizada em Campinas, São Paulo, foram lavadas com água destilada e secas à 60 °C em estufa de circulação forçada de ar até peso constante. As amostras foram cominuídas em moinho de rotor de titânio para evitar a contaminação com elementos químicos metálicos do material de moagem (FRANÇA et al., 2003). Para a obtenção das cinzas, foi utilizado um forno mufla para a calcinação das amostras na temperatura máxima de 500 °C, conforme apresentado na Figura 12. O acondicionamento das amostras foi realizado em embalagens plásticas seladas para evitar o contato e absorção de água (COSTA et al., 2008).

Figura 12 - Processo de obtenção das cinzas de folhas



Fonte: O autor.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

Para a aplicação tecnológica das cinzas de folhas, ou seja, das folhas tratadas termicamente, a compreensão dos efeitos promovidos se fez necessária através da caracterização físico-química e do comportamento cristalino, conforme descrito a seguir. Para avaliar em que forma se combinam os elementos químicos nas cinzas, foram realizadas análises de difração de Raios-X (DRX), análise de Raios-X por energia dispersiva (EDXRF), espectrometria de massa por plasma acoplado (ICP-MS) e análise de instrumental por ativação neutrônica (INAA), conforme apresentado na Tabela 3 abaixo e ao longo da sessão 3.2 deste trabalho (ETIÉGNI; CAMPBELL, 1991; SERAFIMOVA et al., 2011).

Tabela 3 - Técnicas e laboratórios para execução das análises de caracterização

| Material | Caracterização | Laboratório | Técnica |
|-----------------|------------------------|--------------------|--|
| Cinzas/Filme | Elementos majoritários | SEAMB LPN | EDX-RF FT-IR |
| Cinza | Elementos minoritários | CENA/USP | INAA |
| Cinza | Elementos traços | SEAMB | ICP-MS |
| Cinzas Filme | Cristalina | COMPOLAB CETENE | DRX DRX |
| Cinzas/Filme | Morfológica | DEMEC | MEV |
| Cinza | Mecanismo de ação | LPN | DPPH |
| Filme | Estrutural | CETENE | Viscosimétrica |
| Filme | Colorimétrica | LPN | Colorimetria |
| Filme | Térmica | LPN | TGA |
| Filme | Mecânica | DEMEC | Módulo de elasticidade Resistência à tração Alongamento na ruptura |

Fonte: O autor.

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Neste trabalho, as análises de DRX foram realizadas no COMPOLAB, no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco (DEMEC-UFPE). Os difratogramas de Raios X foram obtidos em um difratômetro, marca Shimadzu, modelo XRD 7000, utilizando como fonte de radiação o $\text{CuK}\alpha$ (1,537 Å). E a região analisada no ângulo de

2 θ com intervalo de 5 a 120°, em uma velocidade entre 2,0 °.min⁻¹, com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, para a avaliação das principais estruturas cristalinas presentes nas cinzas das folhas de *Pachystroma longifolium* (Canxim) e de *Esenbeckia leiocarpa* (Guarantã).

3.2.2 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia das cinzas utilizadas, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), utilizando o Tabletop Microscope – TM3000, disponível no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco (DEMEC-UFPE), com a detecção de elétron retro-espalhado, com aproximações de 300, 1.000, 1.800 e 2.500 vezes, com amostras devidamente metalizadas com cobertura de ouro de 20 nanômetro, em um equipamento de Íon Sputer, modelo JFC 1100, disponível na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF-UFPE).

3.2.3 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

Porções analíticas de aproximadamente 200 mg das amostras de cinzas de folhas de canxim e guarantã foram transferidas para cápsulas de polietileno de elevada pureza utilizadas para irradiação com nêutrons. Fragmentos de 10 mg de uma liga de Ni-Cr (Cr: 19,72±0,07% e Ni: 80,62±1,1%) foram intercalados entre as cápsulas para monitoração da fluência de nêutrons durante a irradiação, realizada sob fluência de nêutrons de 10¹³ cm⁻².s⁻¹, por cerca de 8 horas, no Reator Nuclear de Pesquisas IEA-R1m do Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN, São Paulo.

A detecção da radioatividade induzida realizou-se por meio de detectores de germânio, no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), em quatro ocasiões para a amostra (4, 6, 10 e 20 dias de decaimento) e duas ocasiões para os monitores de fluência (10 e 15 dias de decaimento radioativo). As concentrações dos elementos químicos foram obtidas a partir do método k₀, utilizando o pacote computacional Quantu (FRANÇA, 2006).

3.2.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)

Porções analíticas de até 1 g de folhas e solos foram transferidas para tubos de polietileno vedados com filme de polipropileno específico para a análise por EDXRF. O equipamento utilizado, EDX-720 da Shimadzu, consiste de tubo de raios-X de ródio e detector

de Si(Li) para a quantificação dos raios-X característicos, no SEAMB-CRCN/NE. Foi realizada calibração do equipamento em energia e resolução utilizando o padrão interno A-750, fornecido pela Shimadzu, seguido pela checagem do procedimento empregando o padrão interno SUS, também fornecido pela Shimadzu, sob atmosfera a vácuo (< 30 Pa), com tempo morto de até 35 % para cada um dos elementos químicos analisados. A voltagem utilizada foi 15 kV para a determinação de elementos químicos de número atômico menor que 22 e 50 kV para os demais elementos químicos. E o cálculo de concentração foi realizado no software, fornecido pelo fabricante do equipamento, após a obtenção dos espectros (MÉLO, 2014)

3.2.5 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A partir das amostras de cinzas de folhas, quimicamente tratadas, e de material de referência, foi utilizado para a determinação dos lantanídeos presentes o equipamento NexION 300 ICP-MS, Perkin Elmer SCIEX, no SEAMB-CRCN/NE.

Para o tratamento químico, foram utilizadas, aproximadamente 0,2 g das amostras de cinzas e adição de 9 mL de ácido nítrico concentrado, previamente destilado, com repouso por 24 h em capela de fluxo laminar para a pré-digestão ácida. Posteriormente, foi utilizado tratamento térmico com ultrassom e micro-ondas. O material, anteriormente pré-digerido, foi aquecido por 1 h por um banho ultrassom à 70 °C. E finalmente, foi transferido para tubos de teflon, agitados manualmente, para evitar adesão da mistura às paredes do frasco e foi realizado o aquecimento da solução em forno digestor, em copo fechado, com uma rampa de pré-aquecimento de 15 min até atingir 150 °C e mais 15 min à 150 °C (MÉLO, 2014).

Após evidenciar a digestão parcial, a solução foi filtrada e os volumes completados com água deionizada, Mili-Q, até 25 mL. A filtração da solução e acondicionamento foi realizada em tubos Falcon, sob temperatura refrigerada. O branco analítico e o material de referência NIST SRM 1515 *Apple leaves* foram analisados junto às amostras de cinzas tratadas quimicamente. Sendo realizada a preparação de curva analítica, a partir do branco e da solução-padrão multielementar Merk, nas concentrações conhecidas para cada elemento analisado, visando a determinação de Eu, Sm, Tb, Yb, Nd, Pr, Dy, Y, Gd, La e Ce.

Os parâmetros potência, fluxo do gás de nebulização, fluxo do gás refrigerante, temperatura de aquecimento, potencial de viés do quadrupolo, voltagem do multiplicador, fluxo do gás argônio e tempo de retenção foram determinados por esse procedimento, conforme apresentado na Tabela 4. Juntamente, o equipamento verifica a razão de CeO/Ce para limitar o

valor em 2,5%. Caso este parâmetro não tenha sido aprovado, foi novamente ajustada as configurações relacionadas com a nebulização e o vácuo durante as análises.

Tabela 4: Condições operacionais do ICP-MS

| Parâmetros | Valores |
|-----------------------------|---------------------------|
| <i>Nebulizer gas flow</i> | 0,97 L.min ⁻¹ |
| <i>Auxiliary gas flow</i> | 1,00 L.min ⁻¹ |
| <i>Plasma gas</i> | 18,00 L.min ⁻¹ |
| <i>ICP RF Power</i> | 1470 W |
| <i>Analog stage voltage</i> | -1650 W |
| <i>Pulse stage voltage</i> | 1000 V |
| <i>Detector mode</i> | Pulse |
| <i>Dead time</i> | 35 ns |

Fonte: O autor

3.3 PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS FILMES DE PVC IRRADIADOS

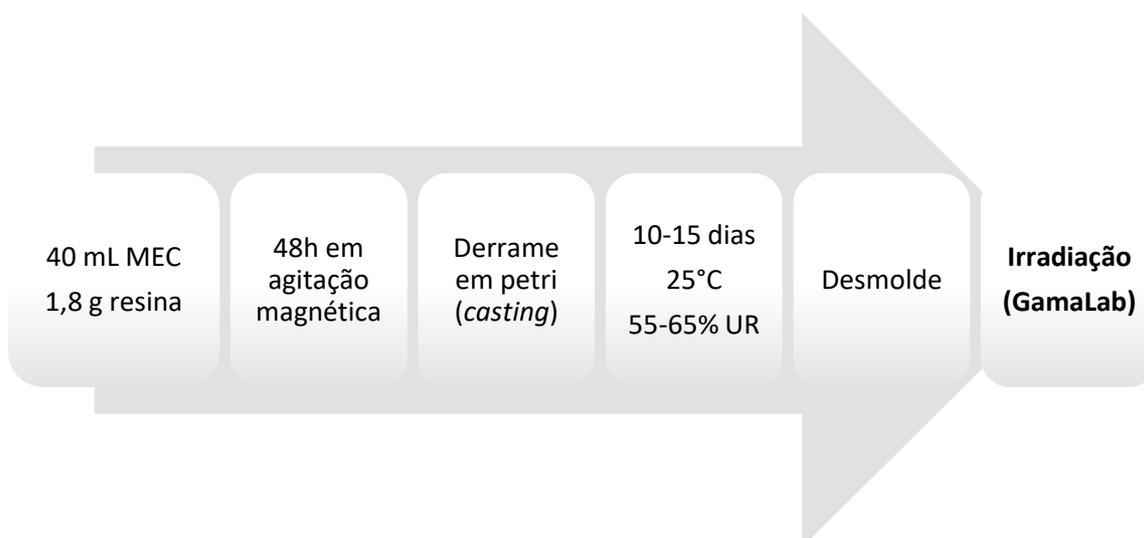
O PVC comercial, em forma de pó, cedido pela Braskem é da grade HP e segundo o fabricante não tem nenhum aditivo de processamento, pois o objetivo deste trabalho foi verificar apenas a ação das cinzas das folhas de Canxim e Guarantã sem qualquer interferência de outros aditivos.

3.3.1 Preparação, aditivção e irradiação dos filmes com cinzas

Foram preparadas soluções de PVC puro (chamado também de PVC controle), PVC-Canxim e PVC-Guarantã. As concentrações de cinzas estudadas foram de 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; e 1,0 % com relação à massa de PVC. A massa de PVC utilizada para preparação do filme foi de aproximadamente 1,80 g em 40,0 ml de butanona (sob agitação magnética por 48 h) e os filmes foram produzidos pela técnica de derrame em placa de Petri com diâmetro de 10 cm, *casting*, a 25 °C e umidade relativa entre 55-65 % durante 10 a 15 dias até evaporação do solvente, Figura 13, conforme metodologia adaptada de AKTER et al. (2012), no SEAMB-CRCN/NE. O acondicionamento dos filmes foi realizado em embalagens plásticas de ziplock (OKUNO et al., 1993; CHOI; RUDIN, 2015).

Os filmes foram irradiados em um intervalo nas doses de radiação gama (fonte de ^{60}Co , $E_\gamma \sim 1,25 \text{ MeV}$) de 25 kGy (que é a dose de esterilização), no irradiador *Gammacell* do GamaLab da Universidade Federal de Pernambuco (GamaLab-UFPE). As irradiações das amostras foram realizadas no ar a temperatura ambiente.

Figura 13 - Processo de preparação e obtenção dos filmes de PVC



Fonte: O autor.

3.3.2 Avaliação dos Efeitos Radiolíticos na Estrutura Molecular da Matriz de PVC

3.3.2.1 Análise viscosimétrica

Tendo em vista que na irradiação dos filmes existe a possibilidade de ocorrer degradação molecular induzida pela radiação gama, foram investigados os efeitos radiolíticos na estrutura molecular da matriz polimérica do PVC, usando técnicas de viscosimetria, com o auxílio de um equipamento Anton Paar SVM 3000 Stabinger Viscometer, para a obtenção da viscosidade cinemática das soluções.

A viscosidade intrínseca das amostras ($[\eta]$) foi calculada a partir da viscosidade reativa (1):

$$\eta_{rel} = \frac{v}{v_0} \quad (1)$$

em que v e v_0 são as viscosidades cinemáticas da solução do polímero e do solvente, respectivamente. A viscosidade específica (2):

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (2)$$

e a viscosidade reduzida (3):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad (3)$$

onde C é a concentração da solução (0,6 g/dL), também foram calculadas. Nesta técnica, é possível determinar a massa molar viscosimétrica média, M_v , do polímero matriz por meio da determinação da viscosidade intrínseca, $[\eta]$, de uma solução polimérica. A massa molar é calculada usando a tradicional relação de Solomon-Ciuta conforme a Equação (4) (SOLOMON; CIUTĂ, 1962; GUILLET, 1985).

$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{esp} - \ln \eta_{rel})} \quad (4)$$

Assim, a massa molar viscosimétrica, M_v , foi obtida pela relação de Mark-Houwink (Eq. 5):

$$[\eta] = K M_v^a \quad (5)$$

Onde K e a são constantes que dependem do polímero, solvente e da temperatura. Nesta etapa da pesquisa foi utilizado o tetrahidrofurano (THF), como solvente, a 25 °C, logo K e a são $1,5 \cdot 10^{-4}$ dL/g e 0,766, respectivamente (BRANDRUP et al., 1989). A ação radioestabilizante das cinzas foi avaliada a partir da comparação entre os valores do parâmetro do índice de degradação (ID), para uma dose de radiação específica, conforme Equação 6 (GUILLET, 1985):

$$ID = \left(\frac{M_{v0}}{M_v} \right) - 1 \quad (6)$$

em que M_{v0} e M_v são, respectivamente, a massa molar viscosimétrica média do polímero antes e depois da irradiação. O interesse na realização desta etapa da pesquisa foi observar se as

cinzas de folhas de canxim e guarantã presentes no filme conferem propriedades de radioestabilização às moléculas da matriz polimérica quando há exposição à radiação gama, uma vez que a irradiação pode causar mudanças na sua massa molar.

Para os valores de M_v , é possível calcular o fator de proteção (P), o qual indica a redução de produtos de cisão da cadeia principal em sistemas poliméricos de PVC contendo cinzas (Equação 7).

$$P(\%) = \left[\frac{(DI_{PVC-Controle} - DI_{PVC/Canxim})}{DI_{PVC-Controle}} \right] \times 100 \quad (7)$$

em que $DI_{PVC-controle}$ e $DI_{PVC/Cinzas}$ são o índice de degradação calculados para o PVC com e sem cinzas, respectivamente.

3.3.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada em Fourier (FTIR)

Para observação das possíveis interações químicas entre PVC-Canxim e PVC-Guarantã, foram realizadas análises de FT-IR, utilizando um equipamento Bruker-IFS66, com um acessório atenuador de reflexão total, ATR, no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas da Universidade Federal de Pernambuco (LPN-UFPE), para a comparação dos espectros de filmes de PVC puro (controle) e PVC + aditivo. Os espectros foram adquiridos em transmitância, no intervalo de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 spectros/scan.

3.3.2.3 Espectrometria de Fluorescência por dispersão de Raios-X (EDXRF)

Para avaliação da homogeneidade e composição dos elementos químicos no sistema polimérico foram realizadas análises, nos filmes produzidos e irradiados, por espectroscopia de dispersão de Raios-X (EDXRF) para as concentrações ótimas, para o efeito de radioproteção promovido ao PVC por meio das cinzas de canxim e guarantã, e para o PVC-controle, utilizando um Espectrômetro de Raios X de Energia Dispersiva, da marca Shimadzu, modelo EDX-720, SEAM-CRCN/NE. Fitas de filme de PVC foram fixadas diretamente no porta-amostra do equipamento e analisadas sob atmosfera a vácuo, semelhantemente às condições anteriormente descritas para análise das cinzas.

3.3.2.4 Difração de Raios X (DRX)

Análises de Difração de Raios X (DRX) foi realizada nos filmes produzidos e irradiados, a fim de avaliar os efeitos das cinzas na cristalização do sistema polimérico, utilizando um difratômetro Bruker modelo D8 *Advance*, com taxa de varredura de $1,0 \text{ }^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, com ângulo de 2θ na faixa de 5° a 85° , por meio de uma fonte de radiação de Cu-Ka com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As amostras utilizadas para análise foram de filmes PVC picotados, em pequenas partes para que fossem inseridos no porta-amostra do equipamento, do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.3.2.5 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Para avaliar a homogeneidade da dispersão das cinzas no sistema polimérico foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV). Assim, foi utilizado o Tabletop Microscope – TM3000, disponível no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco (DEMEC-UFPE), com a detecção de elétron retro-espalhado, com aproximações de 2.500 e 5.000 vezes. Para a análise, as amostras foram metalizadas com cobertura de ouro de 20 nanômetro, em um equipamento de Íon Sputer, modelo JFC 1100, na Central Analítica do DQF-UFPE .

3.3.2.6 Colorimetria

Para a avaliação dos efeitos ópticos ocasionados pela adição das cinzas e doses de radiação gama, nos filmes de PVC. Para obter os resultados ópticos das amostras utilizou-se a colorimetria de triestímulos, no sistema CLAB, utilizando iluminação difusa, iluminante C (tipo de fonte de luz que representa a média da luz de dia, com temperatura de cor de 6740° K) e os ângulos de 0° e de 2° , referentes aos ângulos de detecção e do observador, respectivamente. Os dados foram obtidos em triplicata. No sistema de cores $CL^*A^*B^*$ utiliza-se de três coordenadas do croma (L^* , a^* e b^*) para descrever o padrão cromático da gema. O valor de L^* define os valores de luminosidade, que varia do preto ($L=0$) ao branco ($L=100$); a^* indica a região do vermelho (+a) ao verde (-a) e o b^* do amarelo (+b) ao azul (-b). Para a obtenção dos espectros UV-VIS e do sistema de cores CLAB, foram realizadas análises colorimétricas e na região espectral do UV-VIS, no modo reflectância, com o auxílio de um UV-VIS da marca Jasco V-750, do LPN-UFPE.

Com os dados obtidos foi calculado o índice de amarelecimento (IY) por meio da Equação 8 (RHIM et al., 1999), o Índice de escurecimento (IE) utilizando a Equação 9 (PALOU et al., 1999) e a diferença total de cor (DE), Equação 10, de acordo com a norma D2244 da ASTM.

$$IY = 142,86b^* / L^* \quad (8)$$

$$IE = [100(X - 0,31)]/0,172 \quad (9)$$

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

$$DE = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \quad (10)$$

3.3.2.7 Ensaios Mecânicos

Ensaios mecânicos dos filmes de PVC, PVC/Canxim e PVC/Guarantã, irradiados e não irradiados foram realizados conforme a norma ASTM D-882 utilizando uma EMIC, DL-60000, no Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC-UFPE), com velocidade de 3 mm/s e carga de 500 N, à temperatura de aproximadamente de 27 °C, em triplicata, com corpos de prova de 20 por 70 mm. As propriedades mecânicas avaliadas foram módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura.

3.3.2.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas, nos filmes PVC-controle, PVC/canxim e PVC/guarantã, irradiados e não-irradiados, com o auxílio de um termoanalisador TGA-50 da Shimadzu, do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas da Universidade Federal de Pernambuco (LPN-UFPE), com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min, na faixa de temperatura de 25 a 700°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, estão contemplados os resultados obtidos das caracterizações das cinzas de canxim e guarantã baseados no referencial teórico descrito no capítulo 2 e conforme técnicas e metodologias apresentadas no capítulo 3 deste trabalho. Além disso, foram apresentados os resultados dos filmes aditivados com as cinzas comparados ao filme de PVC puro (PVC-controle), discorrendo sobre as explicações plausíveis para os resultados obtidos, baseados em resultados semelhantes encontrados na literatura. Vale destacar que não foram encontrados trabalhos que indicassem o uso de plantas nativas da Mata Atlântica, ou cinza de plantas, para a aditivação de sistemas poliméricos, confirmando a originalidade do presente trabalho.

4.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

Os resultados qualitativos apresentados abaixo, nas Figura 14 e Figura 15, referentes aos espectros EDXRF das cinzas de canxim e guarantã, indicaram elevadas concentrações de Cálcio (Ca) e Potássio (K) nas cinzas de *Pachystroma longifolium* (caxim) e *Esenbeckia leiocarpa* (guarantã). Os resultados também indicaram concentrações acima de 3% para Magnésio (Mg), Silício (Si) Alumínio (Al) e Manganês (Mn), no caso do canxim, e de Cloro (Cl) e Magnésio (Mg), no caso do guarantã, conforme apresentado nos espectros EDXRF. No Apêndice 1, é possível consultar os dados das análises quali-quantitativas realizadas por EDXRF.

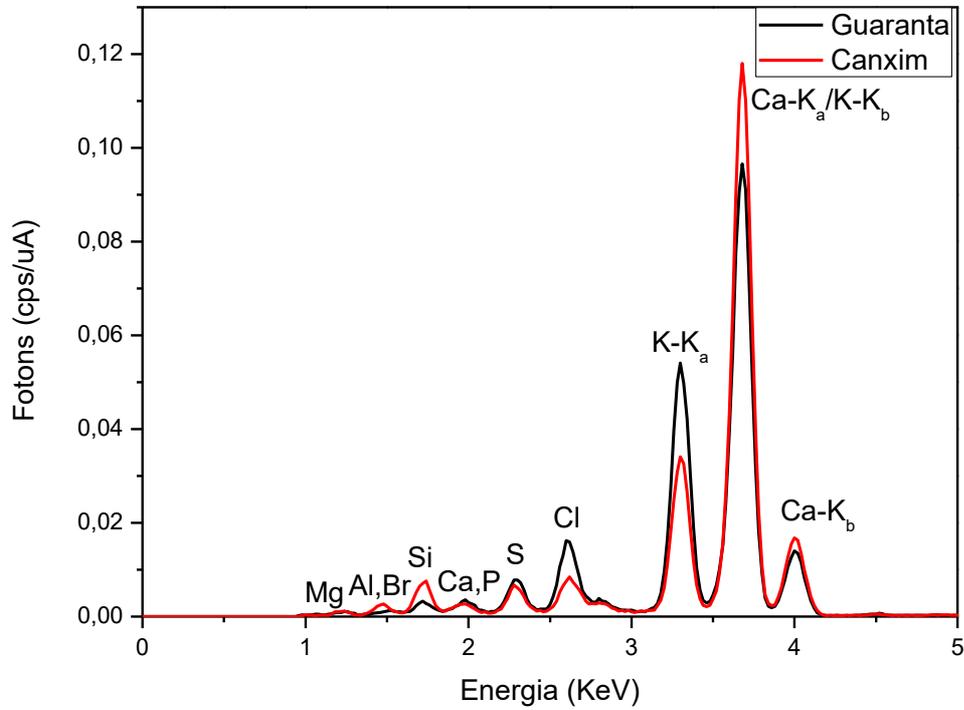
Além disso, os resultados obtidos por INAA permitem realizar uma avaliação comparativa das concentrações de elementos químicos presentes nas cinzas de canxim e de guarantã, conforme apresentado na

Figura 16. Sendo assim possível evidenciar maior concentração de Cobalto (Co) e ETRs, tais como Lantânio (La), Samário (Sm), Cério (Ce), Európio (Eu), Lutécio (Lu), Neodímio (Nd), Térbio (Tb) e Itérbio (Yb), nas cinzas de canxim, enquanto que as cinzas de guarantã indicaram maior concentração de metais alcalinos terrosos (família 1A), Bromo (Br), Césio (Cs), Ferro (Fe), Tório (Th) e Cromo (Cr). Dados complementares da análise de amostras por INAA podem ser evidenciados no Apêndice 2.

Com relação aos resultados obtidos por EDXRF e INAA, as elevadas concentrações de Cálcio (Ca) e Potássio (K) observadas estão relacionadas com suas contribuições para a planta,

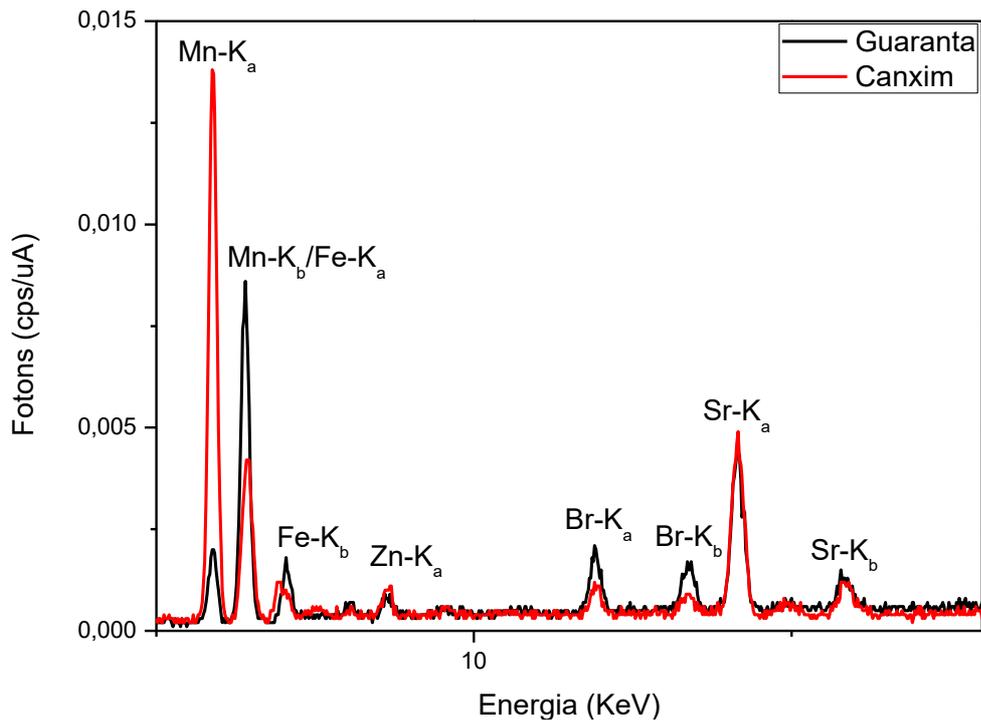
devido ao papel eletrolítico, enquanto que o Silício (Si) é acumulado nas folhas devido ao seu papel estrutural, por fazer parte de paredes celulares (SILVA NETO, 2015).

Figura 14 - Espectro qualitativo EDXRF das cinzas dos elementos de baixa energia (< 5 KeV)



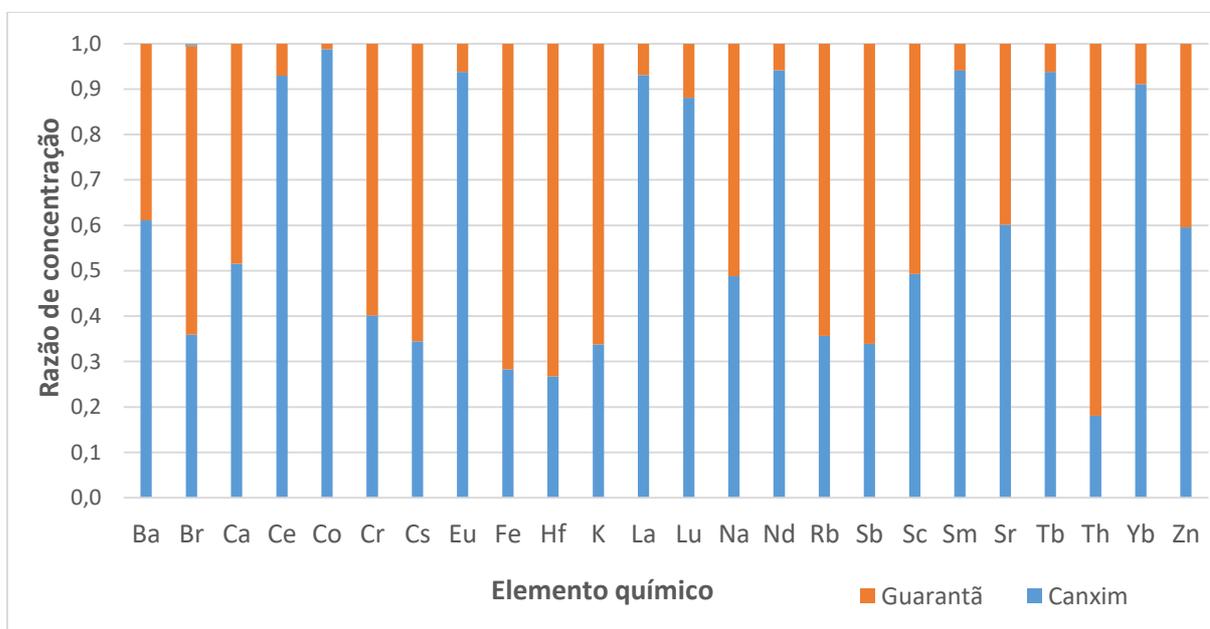
Fonte: O autor.

Figura 15 - Espectro qualitativo EDXRF das cinzas dos elementos de elevada energia (>5 KeV)



Fonte: O autor.

Figura 16 - Comparação entre as concentrações dos elementos químicos determinados por INAA nas cinzas de folhas de guarantã e canxim

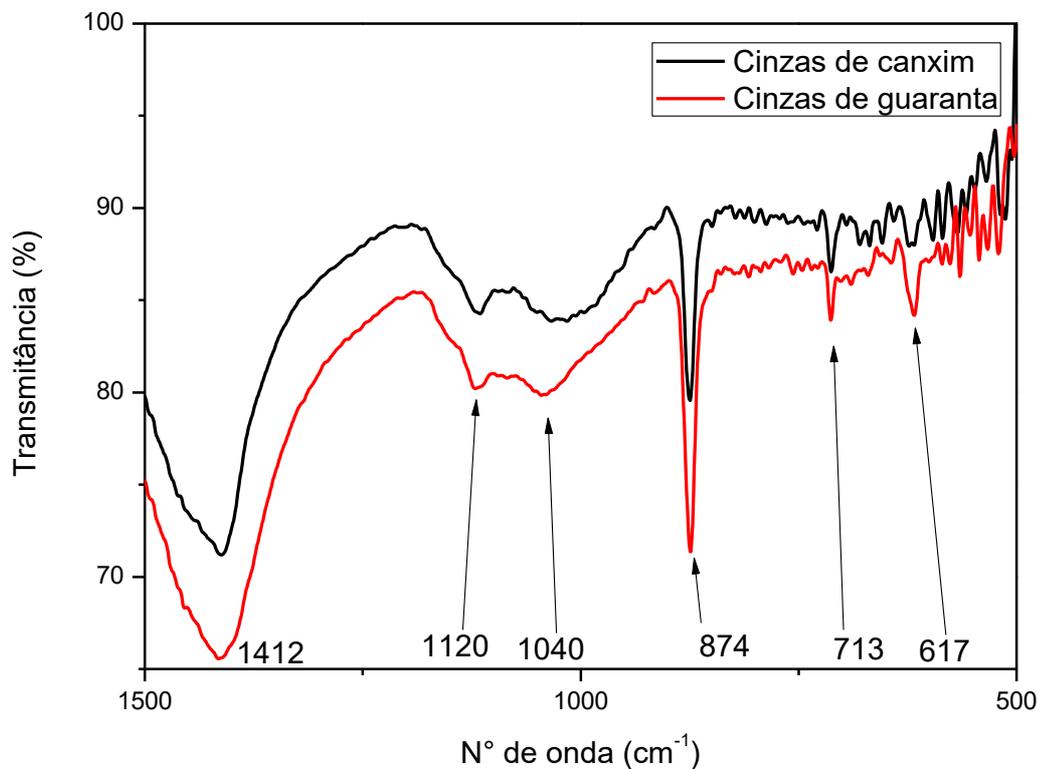


Fonte: O autor.

Conforme apresentado na Figura 17, também foi realizada análise do espectro de infravermelho das cinzas. As bandas de absorção entre $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ registram a presença de Sílica (SiO_2), assim como as bandas em 706, 879 e entre $1429-1492\text{ cm}^{-1}$ que indicam referentes às absorções de Calcita (CaCO_3), conforme observado em resultados semelhantes obtidos por Leite e colaboradores (2008), ao estudar a composição de minerais utilizando a mesma técnica.

Os elementos terras raras (ETR) identificados por França et al. (2002) em amostras de folhas *Pachystroma longifolium*, a partir de análises por ativação neutrônica (INAA), evidenciaram a presença de Lantânio (La), Cério (Ce), Neodímio (Nd), Samário (Sm), Európio (Eu), Térbio (Tb) e Itérbio (Yb). Também foram identificados os elementos terras raras presentes nas amostras de cinzas, o resultado das análises de ICP-MS, de canxim e guarantã, para os ETR são apresentados na Tabela 5, assim como o resultado obtido na análise do material de referências (NIST 1515).

Figura 17 - Espectro de absorção das cinzas no infravermelho



Fonte: O autor.

Tabela 5 - Determinação dos ETR presente nas cinzas de folhas por ICP-MS em mg/kg

| Elemento químico | Certificado do material de referência | Material de referência (NIST SRM 1515) | Canxim | Guarantã |
|------------------|---------------------------------------|--|--------------------|---------------|
| Y* | - | 10,2 | 29,7 ± 7,71 | 1,48 ± 0,202 |
| La | 20 | 18,0 | 99,4 ± 21,9 | 6,66 ± 0,692 |
| Ce | 3 | 2,88 | 95,9 ± 19,6 | 6,55 ± 0,643 |
| Pr* | - | 3,94 | 15,4 ± 3,36 | 0,786 ± 0,079 |
| Nd | 17 | 15,4 | 54,2 ± 11,6 | 2,65 ± 0,302 |
| Sm | 3 | 2,81 | 8,04 ± 1,83 | 0,424 ± 0,050 |
| Eu | 0,2 | 0,260 | 2,61 ± 0,463 | 0,158 ± 0,011 |
| Gd | 3 | 3,10 | 11,6 ± 2,20 | 0,586 ± 0,043 |
| Tb | 0,4 | 0,392 | 1,09 ± 0,186 | 0,064 ± 0,004 |
| Dy* | - | 1,77 | 4,82 ± 0,889 | 0,313 ± 0,017 |
| Yb | 0,3 | 0,206 | 1,28 ± 0,241 | 0,103 ± 0,006 |
| ETR** | - | 58,9 | 324,1 | 19,77 |

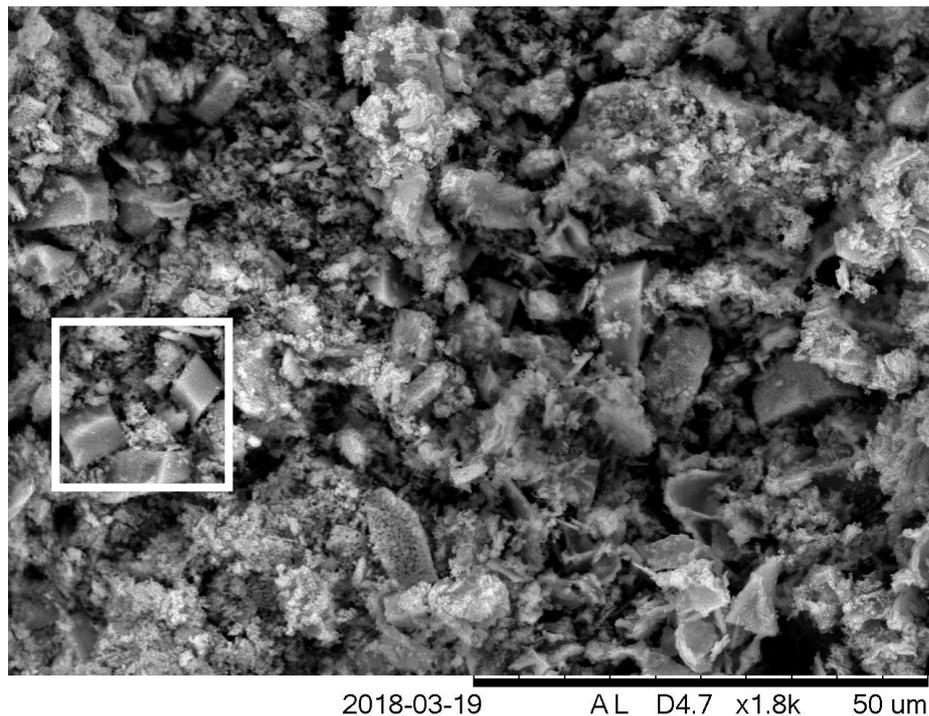
*Elemento químico não contemplado pelo certificado do material de referência. ** Total aproximado de terras raras presentes na amostra.

Fonte: O autor.

Os resultados de média e desvio padrão do ICP-MS, obtidos em triplicata, também confirmam os resultados obtidos anteriormente por INAA, indicando maior concentração de ETRs nas cinzas de canxim por ser uma espécie bioacumuladora, quando comparada com o guarantã que apresenta-se dentro dos valores de referência para a concentração de ETRs, apresentado na Tabela 1.

Por outro lado, a análise de microscopia (MEV), realizada para avaliação da uniformidade e morfologia das cinzas, indicou a presença de estruturas cristalinas, mais claramente nas cinzas de canxim, conforme apresentado na Figura 18. Além disso, as cinzas analisadas, se apresentam de forma irregular e elevada rugosidade superficial, no caso do guarantã, Figura 19. Outras aproximações de MEV das cinzas encontram-se disponíveis no Apêndice 3.

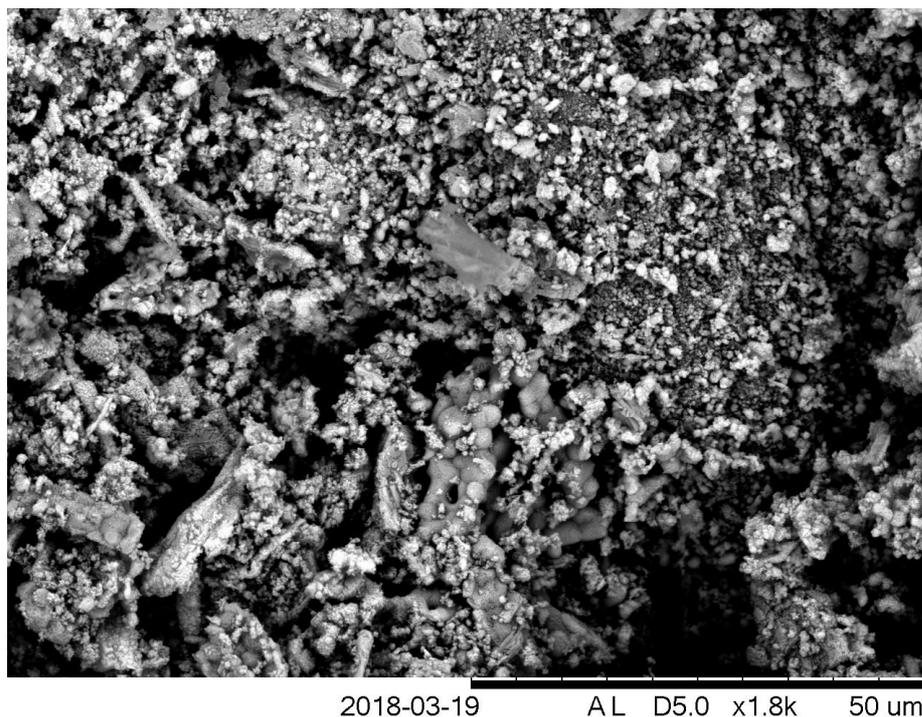
Figura 18 - Análise morfológica das cinzas de canxim, com aproximação de 1.800x (MEV), com destaque para estruturas cristalinas



DEMEC \ CTG

Fonte: O autor.

Figura 19 - Análise morfológica das cinzas de guarantã, com aproximação de 1.800x (MEV)



DEMEC \ CTG

Fonte: O autor.

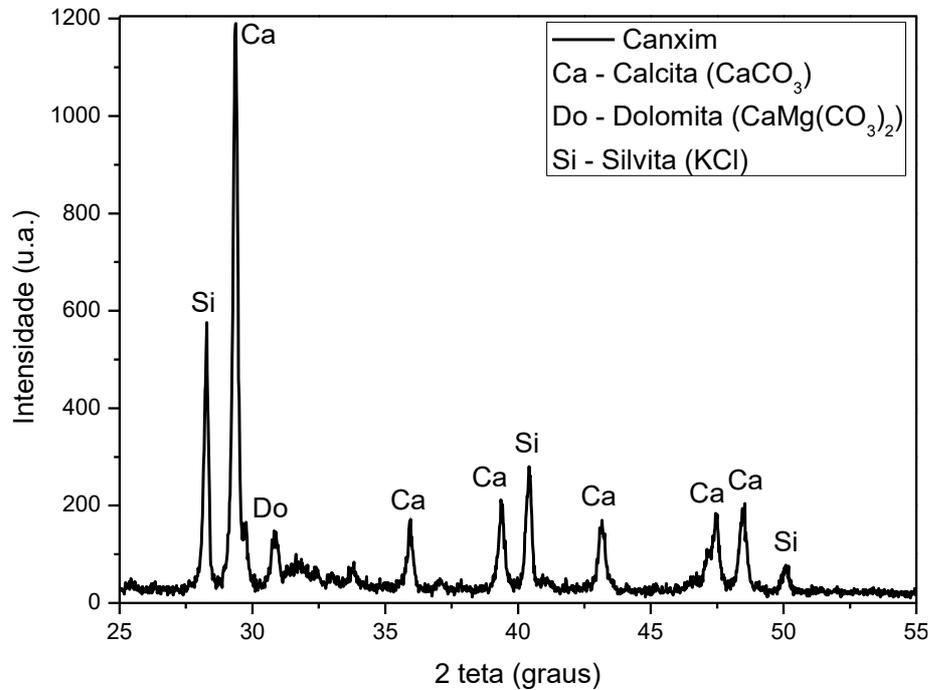
Com relação aos difratogramas obtidos a partir das cinzas, apresentados na Figura 20 e Figura 21, os principais planos cristalinos evidenciados foram referentes à Silvita (KCl) que se encontram nas regiões de 28,3°; 40,4° e 50,0° e à Calcita (CaCO₃), nas regiões de 29,4°; 35,9°; 39,3°; 43,0°; 47,5° e 48,5°, em 2θ, conforme esperado e corroborando com os resultados obtidos a partir dos espectros de EDXRF dos materiais em estudo e concordando, também, com os resultados obtidos por FTIR.

Com o auxílio do software *Match!*, foi realizada a avaliação e o tratamento de dados obtidos com a técnica de DRX, observou-se para as cinzas do guarantã que a proporção de calcita e silvita é semelhante, cerca de 1:1. Entretanto, para as cinzas de canxim, a proporção de calcita e silvita encontrada foi muito superior, cerca de 4:1, um reflexo da elevada concentração de potássio nas cinzas de guarantã, confirmando com os resultados obtidos nas análises de determinação dos elementos químicos presentes nas amostras de cinzas.

Estudos utilizando calcita como carga, em compósitos de PVC, indicaram que sistemas PVC/CaCO₃ irradiados com diferentes doses de radiação gama e feixe de elétrons apresentaram melhoria significativa nos resultados de resistência à tração, estabilidade mecânica e térmica a longo prazo (ALJOURMAA; AJJI, 2017). Sendo assim, baseado nos resultados obtidos por DRX

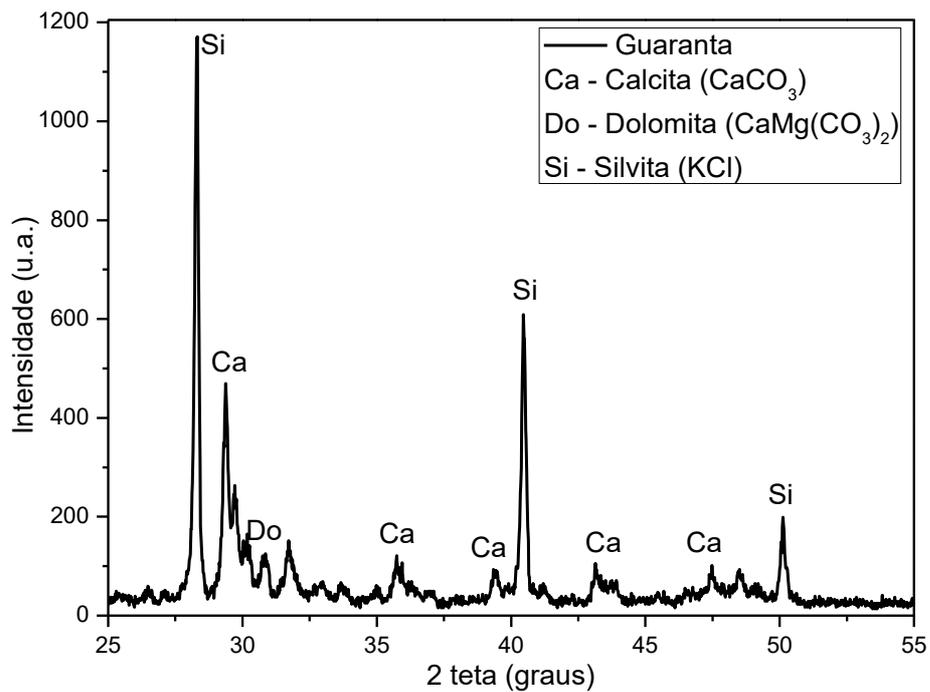
e FTIR, as cinzas em estudo apresentaram-se como promissoras na ativação do PVC como estabilizante termo-mecânico.

Figura 20 - Análise cristalográfica do canxim



Fonte: O autor.

Figura 21 - Análise cristalográfica do guarantã



Fonte: O autor.

Tendo em vista, também, a aplicação de carboxilatos de cálcio e zinco como estabilizantes térmicos, na aplicação de materiais biomédicos descartáveis à base de PVC, conforme práticas nacionais e internacionais, adotadas pela de farmacopeia europeia. As cinzas de canxim e guarantã apresentam-se como potencial aditivo, de sucesso, para a matriz de PVC, uma vez que estes estabilizantes térmicos atuam absorvendo e neutralizando o HCl produzido durante a degradação do PVC (BODECCHI et al., 2011; FOLARIN; SADIKU, 2011). Além de apresentar a presença considerável de elementos terras raras, que tem sido objeto de estudos para o aprimoramento da matrizes poliméricas (ZHANHONG et al., 2017).

4.2 RESULTADOS DOS FILMES ADITIVADOS

Para avaliação dos efeitos promovidos pela adição de cinzas, no PVC, foram produzidos filmes de PVC-controle, sem aditivos; PVC/canxim, com concentração de 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0%; e PVC/guarantã, com concentração de 0,1; 0,3; 0,5 e 0,7%, uma vez que a concentração de 1,0% de guarantã o filme apresentou-se quebradiço.

Assim, a partir do sistema polimérico aditivado com melhor resposta nos ensaios viscosimétricos, foram realizadas as demais caracterizações para uma concentração para cada um dos tipos de cinzas utilizadas.

4.2.1 Análises viscosimétricas

Para a avaliação dos efeitos da radiação na estrutura molecular dos filmes de PVC foram utilizados os resultados obtidos nas análises viscosimétricas, com auxílio das equações apresentadas na seção 3.3.2.

As mudanças nos parâmetros de Índice de Degradação (ID) e nos valores de proteção (%P) foram os critérios utilizados para avaliação e seleção do melhor efeito radioestabilizante de ação das cinzas de canxim e guarantã na matriz polimérica de PVC. A Tabela 6 apresenta os resultados de índice de degradação (ID) e do fator percentual de proteção (%P), obtidos a partir das análises de viscosidade realizadas para as amostras de filmes de PVC-controle, PVC/canxim e PVC/guarantã em diferentes concentrações de cinzas.

Tabela 6 - Valores de índice de degradação (ID) e proteção (P%) para os sistemas poliméricos

| Sistema polimérico | Canxim | | Guarantã | |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | ID | Proteção (%) | ID | Proteção (%) |
| PVC Controle | 0,187 | - | 0,187 | - |
| PVC/Cinza 0,1% | 0,118 | 36,9 | 0,074 | 60,3 |
| PVC/Cinza 0,3% | 0,129 | 31,0 | 0,151 | 19,3 |
| PVC/ Cinza 0,5% | 0,126 | 32,6 | 0,184 | 1,57 |
| PVC/ Cinza 0,7% | 0,022 | 88,2 | 0,174 | 6,68 |
| PVC/ Cinza 1,0% | 0,134 | 28,3 | - | - |

Fonte: O autor.

Baseado no sistema PVC-controle, o índice de degradação observado foi de 0,187 e os resultados indicam que os sistemas poliméricos aditivados com cinzas sofreram menor degradação radiolítica, o que indica uma ação efetiva nos efeitos de cisão promovidos pela radiação, na cadeia polimérica. No caso do canxim a concentração ótima de cinzas, para o melhor efeito de radioproteção do PVC, foi a 0,7%. Esta concentração proporcionou quase 90% de estabilização ao sistema, irradiado a 25 KGy.

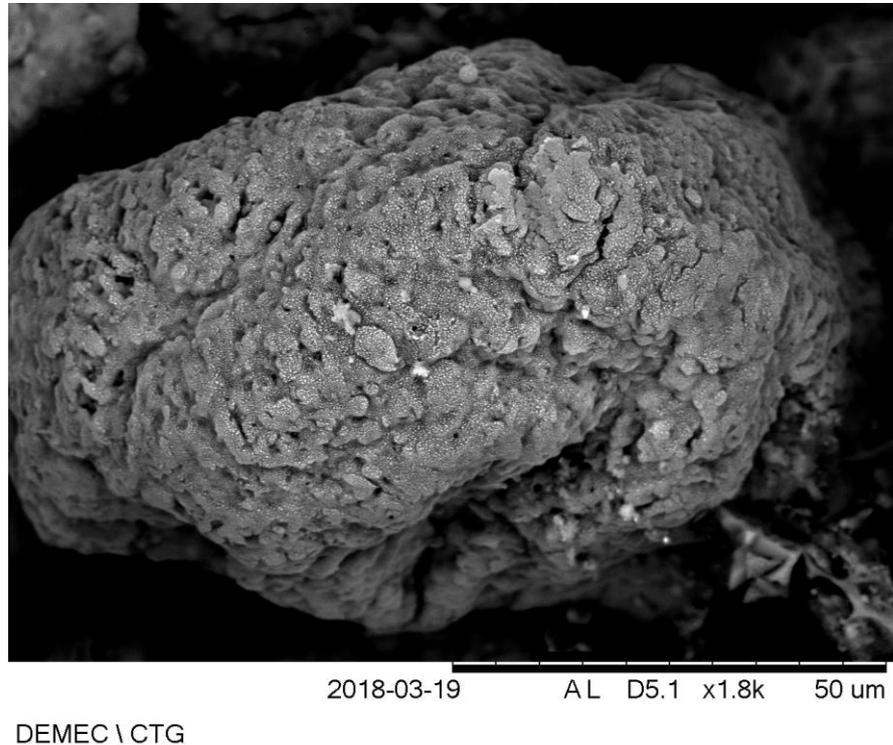
Por outro lado, no sistema aditivado com guarantã, o melhor resultado promovido foi com menor concentração de cinzas, a 0,1%. E o efeito observado não foi tão eficaz, uma vez que o percentual de proteção promovido pela adição das cinzas foi de 60,3%.

Estes resultados indicam que as cinzas de folhas de canxim e guarantã podem ser aplicadas como aditivos sustentáveis de radioproteção para o PVC, uma vez exposto a doses de 25 kGy. Além disso, também foi evidenciada uma redução do efeito estabilizante para a concentração de 1,00% de canxim, e a partir de 0,3% no caso do guarantã, no sistema polimérico, um comportamento comumente observado em sistemas aditivo-polímero, uma vez que a concentração ideal é excedida (RODOLFO JUNIOR; MEI, 2007).

4.2.2 Análise microscópica da resina e dos filmes produzidos

Inicialmente, para a análise da resina utilizada, foi possível evidenciar através da microscopia eletrônica por varredura (MEV) o aspecto geral da partícula, apresentada na Figura 22, com elevada rugosidade, característica escamosa e homogeneidade, conforme esperado de uma resina pura e sem aditivos. Também é possível evidenciar a que a partícula em análise é formada por partículas menores, característica comum às partículas de PVC obtidas pelo processo de suspensão. A partir da escala de medição, apresentada na figura, é possível estimar um tamanho médio de partícula de cerca de 95 μm .

Figura 22 - Análise MEV da resina de PVC

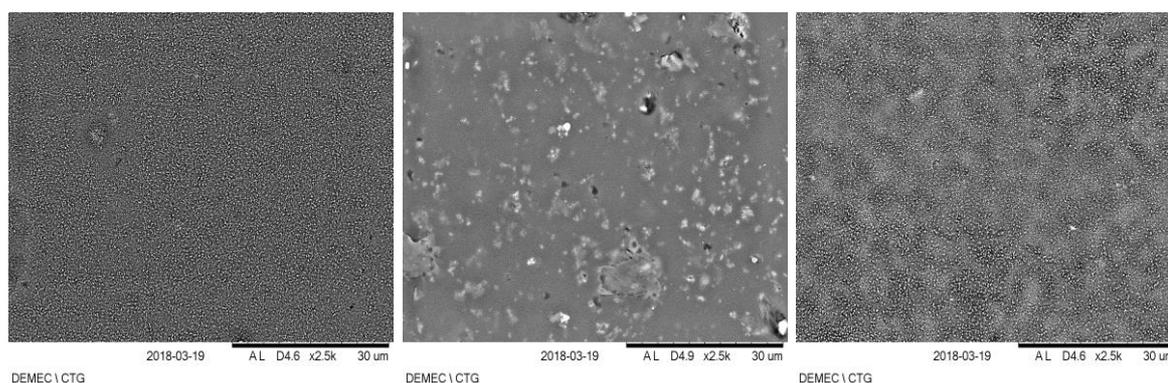


Fonte: O autor.

Com relação aos filmes produzidos, são apresentadas abaixo aproximações de x2,5K dos filmes de PVC-controle, PVC/canxim e PVC/guarantã, Figura 23. Nos três casos, foi possível evidenciar homogeneidade do sistema, além da presença de agrupamentos (*clusters*), característica comum nos filmes de PVC, que é a junção de pequenas ilhas de polímeros que não foram dissolvidos, que se apresenta de forma esbranquiçada nas imagens capturadas (FREITAS et al., 2017).

No caso do filme do PVC/canxim (Figura 23, centro) foi possível perceber uma distribuição homogênea das cinzas, uma vez que possuiu uma concentração maior. Também houve indícios de que o material ficou bem aderido e preso à matriz, pois não houve porosidade, de modo que não ocorreu fuga de material.

Figura 23 - Análise MEV do filmes PVC: controle (esq.), canxim (centro) e guarantã (dir.)



Fonte: O autor.

4.2.3 Análise qualitativa dos filmes aditivados com cinzas (EDXRF)

Análises qualitativas realizadas por EDXRF, nos filmes aditivados com cinzas de canxim e guarantã indicam elevadas concentrações de cálcio, principalmente nos filmes aditivados com canxim, devido à maior concentração de cinzas à matriz polimétrica, ou seja, de 0,7%, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7 - Resultado da análise de elementos químicos nos filmes de PVC por EDXRF

| Elemento químico (%) | PVC controle | | PVC/canxim (0,7%) | | PVC/guarantã (0,1%) | |
|----------------------|---------------|-----------|-------------------|-----------|---------------------|-----------|
| | Não irradiado | Irradiado | Não irradiado | Irradiado | Não irradiado | Irradiado |
| Ca | - | - | 0,325 | 0,210 | 0,065 | - |
| Cl | 99,60 | 99,63 | 99,00 | 99,36 | 99,55 | 99,59 |
| S | 0,389 | 0,367 | 0,447 | 0,374 | 0,389 | 0,405 |

Fonte: O autor.

Os resultados qualitativos de EDXRF também indicaram a presença de outros elementos nas cinzas de canxim e guarantã, tais como Potássio (K), Magnésio (Mg), Silício (Si), com concentrações acima de 5%, entretanto, devido à baixa concentração de cinzas nos filmes de PVC aditivado e devido à baixa sensibilidade,

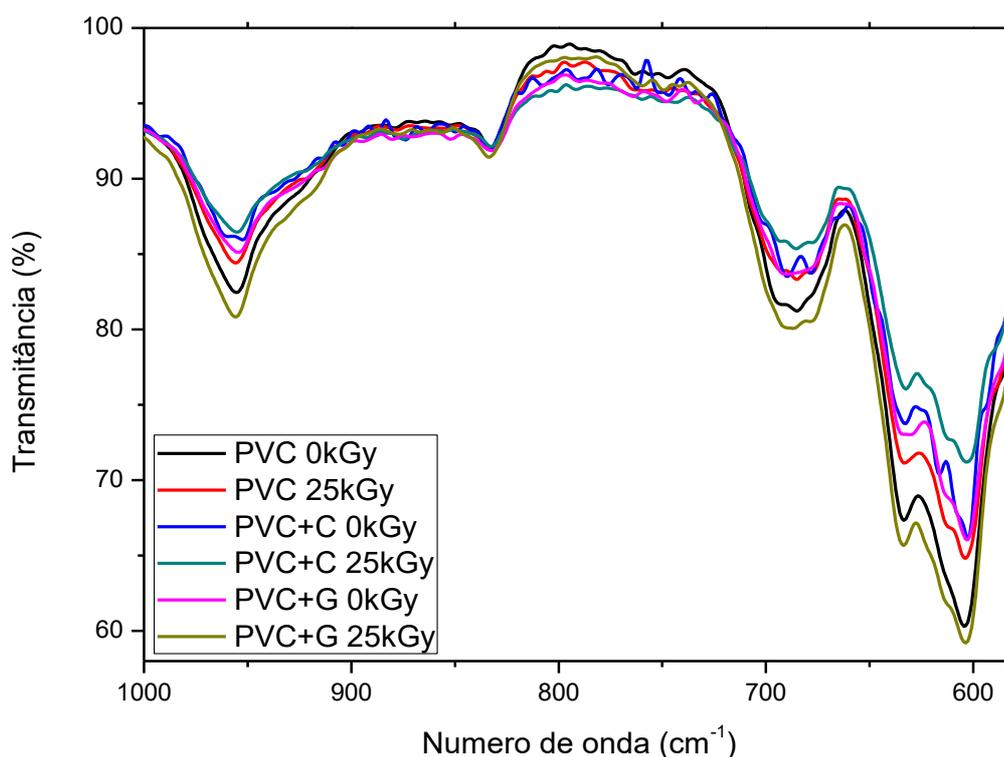
Nos filmes, também foram evidenciadas elevadas concentrações de Cloro (Cl), devido à sua presença na estrutura molecular do PVC. Além disso, foi encontrada uma baixa concentração de Enxofre (S) em todas as amostras de filme, possivelmente, algum agente residual proveniente do processo produtivo de fabricação do PVC.

Por fim, também foi observada uma redução na concentração do Ca disponível nos filmes de PVC, após interação com a dose de radiação esterilizante. Na literatura, não foram encontrados estudos, ou mecanismos de reação, que justificassem a redução da concentração de elementos químicos após a absorção de doses de radiação.

4.2.4 Interações moleculares promovidas pela adição das cinzas

A caracterização dos sistemas PVC/canxim e PVC/guarantã foi realizada com base nas concentrações ótimas de efeito de radioproteção, ou seja, a 0,7% e 0,1%, respectivamente. A Figura 24 apresenta o espectro FTIR-ATR dos sistemas poliméricos em questão, irradiados e não irradiados, na região de 1.000 a 580 cm^{-1} .

Figura 24 - Espectros infravermelho dos filmes de PVC (controle), PVC+C (0,7% m/m canxim), PVC+G (0,1% m/m guarantã), entre 1.000 e 580 cm^{-1}

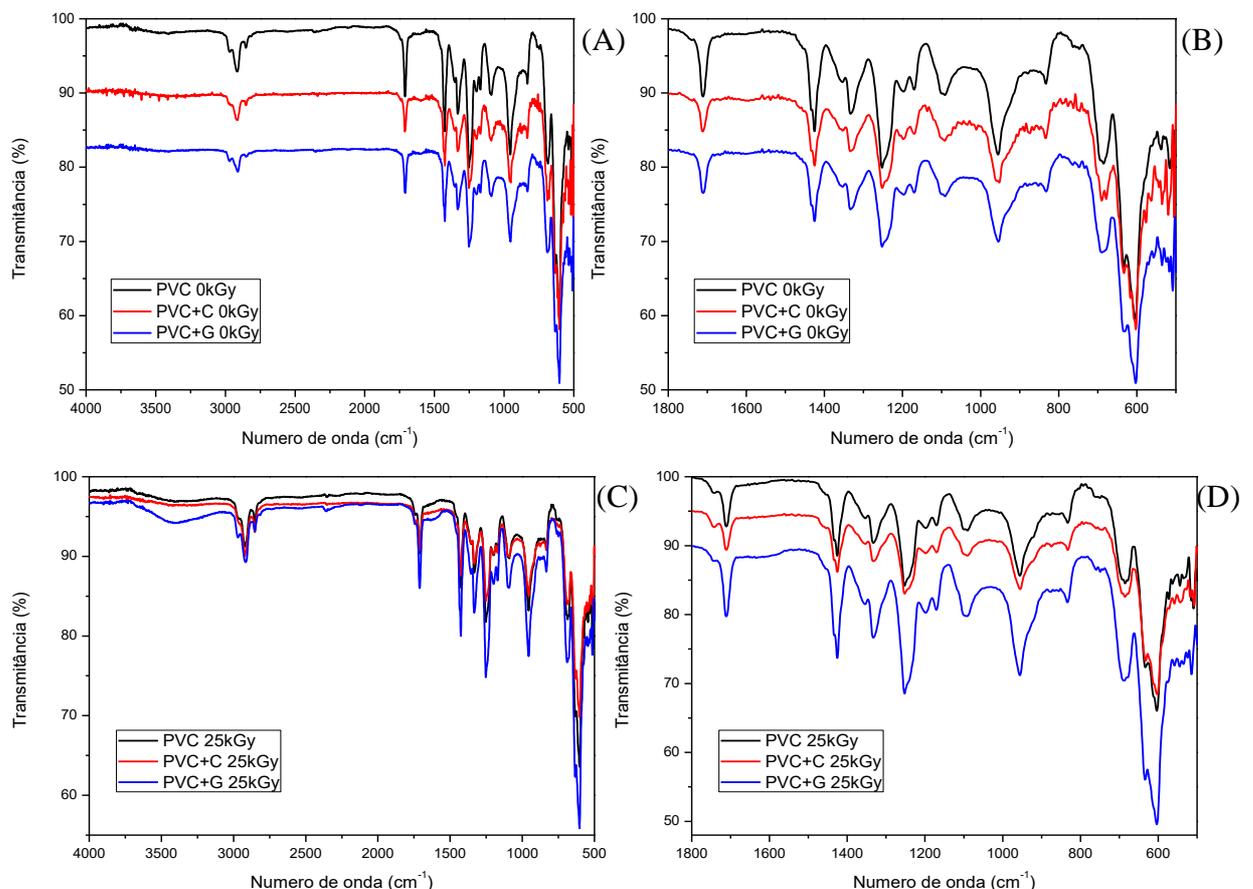


Fonte: O autor.

Na figura 25, é possível evidenciar a região 700-600 cm^{-1} , atribuída a vibração de estiramento C-Cl na molécula do PVC (SILVERSTEIN et al., 2006) e utilizada para avaliação de interações específicas entre o PVC e as cinzas empregadas como aditivos. Os radicais de Cl podem interagir com outras moléculas por meio de interações dipolo-dipolo ao longo da cadeia

polimérica, tendo em vista a sua elevada densidade eletrônica. Nos espectros PVC/canxim é possível perceber o deslocamento da banda de estiramento C-Cl, quando comparado aos dados espectrais do PVC controle, com pico em 679 cm^{-1} , deslocado para 684 cm^{-1} , no caso do PVC/canxim. Além disso, picos mais intensos dos estiramentos vibracionais da ligação C-C foram observados na região de $876\text{-}832\text{ cm}^{-1}$, região na qual são atribuídas ligações às cinzas. Estes resultados indicam interações intermoleculares específicas entre os componentes do PVC e as cinzas, resultados similares foram obtidos por Freitas et al. (2017) e Silva et al. (2017). Os espectros das amostras irradiadas apresentaram comportamento semelhante. Espectros FT-IR comparativos entre amostras não-irradiadas e amostras irradiadas podem ser observados no Apêndice 4. Não houveram alterações significativas no sistema PVC/guarantã como ocorrido no sistema PVC/canxim, possivelmente devido à baixa concentração de aditivo.

Figura 25 - Espectros infravermelho MID das amostras de filmes não-irradiados e irradiados. (A) Espectro completo de filmes não-irradiados; (B) Região de $1800\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ de filmes não-irradiados; (C) Espectro completo de filmes irradiados; (D) Região de $1800\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ de filmes irradiados

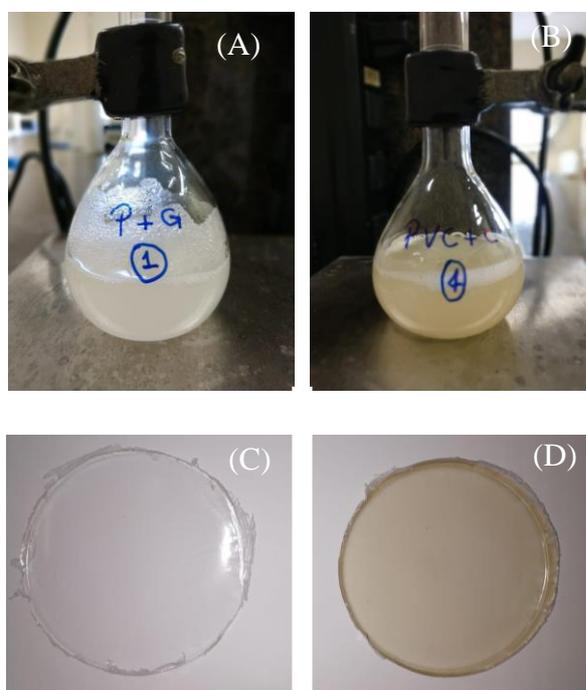


Fonte: O autor.

4.2.5 Análises colorimétricas dos filmes aditivados

Devido à própria composição das cinzas, foi evidenciado durante a produção de filmes de PVC que os filmes de PVC/canxim apresentaram uma coloração mais amarelada que os filmes de PVC/guarantã, conforme apresentado na Figura 26. Esses filmes aparentemente não apresentaram diferenças da amostra de controle (sem aditivo), mesmo não expostos à radiação gama.

Figura 26 - Produção de PVC aditivado com guarantã (A), com canxim (B) e filmes de PVC, após desmolde da placa de petri: PVC/guarantã (C) e PVC/canxim (D)



Fonte: O autor.

Nos resultados obtidos por colorimetria, disponíveis no Apêndice 5, foi possível evidenciar de modo geral, aumento na transparência, em todos os casos após irradiação gama, além do aumento da tonalidade verde para o PVC-controle e PVC/guarantã, conforme cálculos apresentados na Tabela 8.

Os filmes de canxim apresentaram comportamento mais transparente, após a dose de esterilização e menor tonalidade amarelada, enquanto que os filmes PVC-controle e PVC/guarantã se apresentaram mais amarelados, numa intensidade menor que o filme de

PVC/canxim, mesmo depois de irradiados, conforme evidenciado no índice de amarelecimento (IY) da Tabela 8.

De modo geral, foi evidenciado uma maior alteração, na diferença total de cor, entre as amostras de filmes de PVC-controle e PVC/canxim não-irradiados, coluna DE da Tabela 8. Essa diferença é reduzida drasticamente, em mais de 50%, após a dose de esterilização, que toma como referência o filme de PVC-controle não irradiado. Com relação ao índice de escurecimento (IE), foi possível perceber que todas amostras aumentaram seu valor de escurecimento, após dose de esterilização, com exceção do filme aditivado com canxim.

Tabela 8 - Resultados da análise colorimétrica dos filmes de PVC

| Dose | Composição | Média | IY | X | IE | DE | |
|---------------|------------|-------|-------|--------------|------|--------|--------------|
| Não irradiado | Controle | L* | 94,27 | | | | |
| | | a* | 0,02 | 1,02 | 0,26 | -30,31 | - |
| | | b* | 0,67 | | | | |
| | Canxim | L* | 88,30 | | | | |
| | | a* | -1,09 | 16,92 | 0,27 | -21,78 | 11,52 |
| | | b* | 10,46 | | | | |
| | Guarantã | L* | 94,74 | | | | |
| | | a* | -0,07 | 1,64 | 0,26 | -30,02 | 0,64 |
| | | b* | 1,09 | | | | |
| Irradiado | Controle | L* | 94,38 | | | | |
| | | a* | -0,48 | 3,16 | 0,26 | -29,49 | 1,51 |
| | | b* | 2,09 | | | | |
| | Canxim | L* | 90,17 | | | | |
| | | a* | -0,62 | 10,81 | 0,27 | -25,14 | 6,33 |
| | | b* | 6,82 | | | | |
| | Guarantã | L* | 94,84 | | | | |
| | | a* | -0,23 | 1,94 | 0,26 | -29,98 | 0,96 |
| | | b* | 1,29 | | | | |

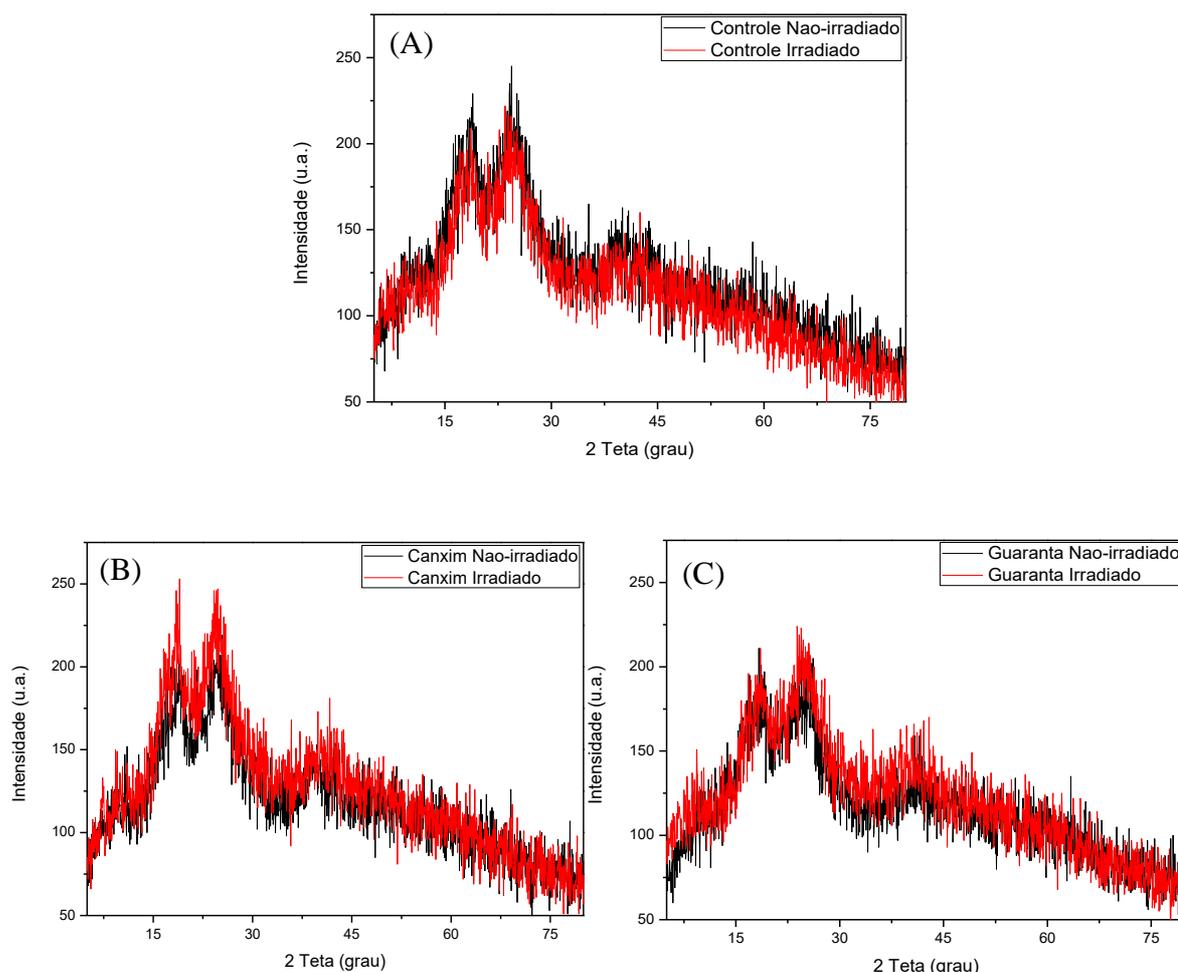
Fonte: O autor.

4.2.6 Cristalinidade dos filmes aditivados (DRX)

Devido à característica amorfa, de baixa cristalinidade, predominante nos sistemas poliméricos analisados, foram evidenciados muitos ruídos nos difratogramas obtidos a partir dos filmes de PVC como pode ser visualizado na Figura 27. De modo geral, as difrações apresentaram muito ruído, conforme esperado, devido ao baixo grau de cristalinidade do material polimérico, mas é possível verificar que não existem diferenças significativas nos

difratogramas destas amostras, provavelmente devido à baixa concentração de cinzas, uma vez que os picos se sobrepõem perfeitamente. Resultados similares foram obtidos por Freitas et al. (2017) e por Silva et al. (2017), por meio da adição de materiais cristalinos, tais como ZnS e CuS, em filmes de PVC, não havendo alteração significativa nas características cristalinas do sistema polimérico estudados por esses autores.

Figura 27 - Difratograma dos filmes de PVC-controle (A), PVC/canxim (B) e PVC/guarantã (C)



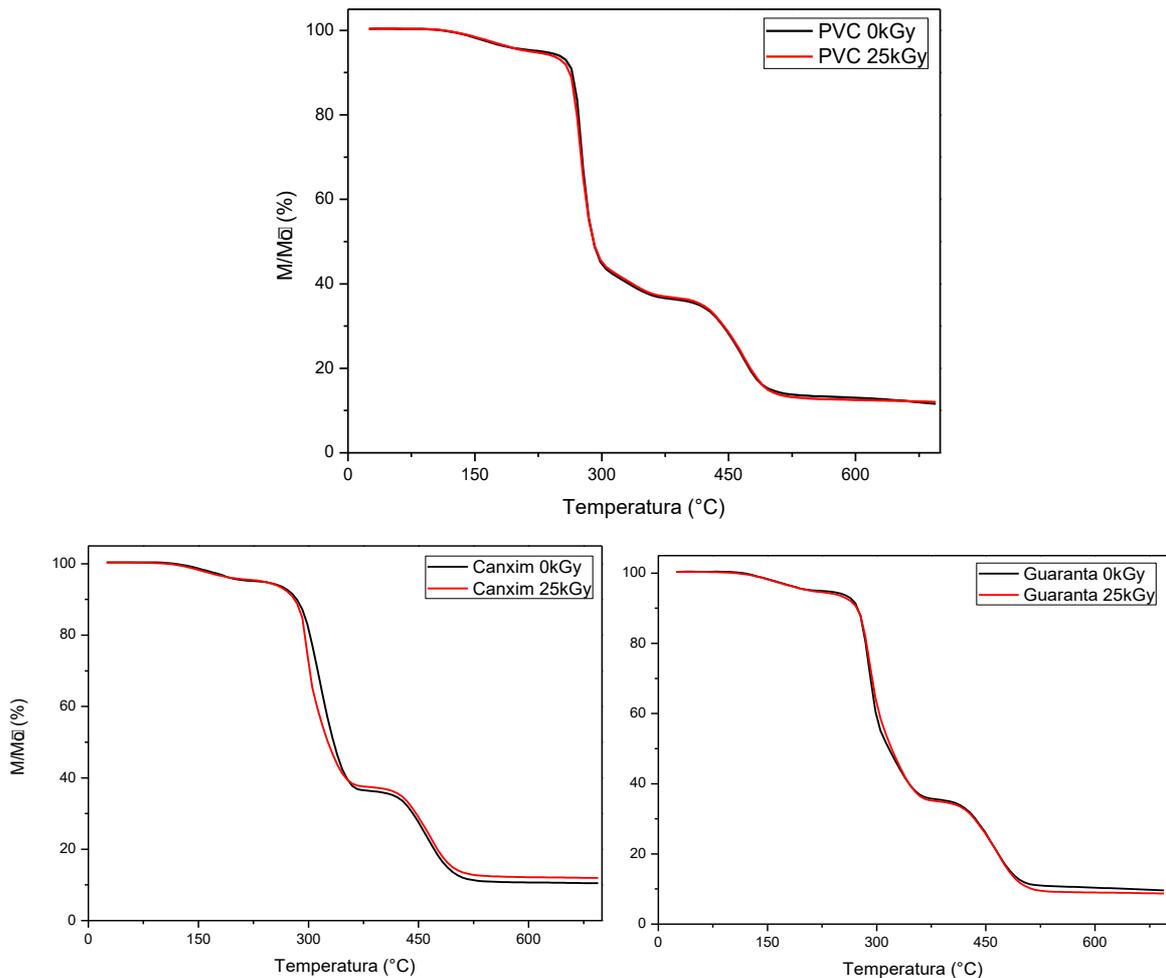
Fonte: O autor.

4.2.7 Análise térmica dos filmes (TGA)

Conforme mecanismo de reação mencionado na Seção 2.4.1, a Figura 28 apresenta o comportamento termogravimétrico das amostras de PVC-controle, PVC/canxim e PVC/guarantã. Dois estágios de degradação são observados, comumente, durante a decomposição do PVC. No primeiro estágio de degradação ocorre o processo de desidrocloração (ŠIMON, 1992; MARCILLA; BELTRAN, 1996; TAWFIK et al., 2006). No

segundo estágio, ocorre a degradação das duplas ligações da cadeia principal, resultando alterações na coloração dos filmes de PVC (ERDOĞDU et al., 2008). Os ensaios termogravimétricos dos sistemas PVC-controle, PVC/canxim e PVC-guarantã, não-irradiados e irradiados revelaram similaridades com a decomposição térmica em duas etapas, de desidrocloração e de degradação das duplas ligações, conforme citado anteriormente.

Figura 28 - Análise de TGA dos filmes de PVC, não-irradiado e irradiado



Fonte: O autor.

Entretanto, as temperaturas de decomposição inicial (T_{onset}) e final (T_{endset}) do primeiro estágio, desidrocloração, evidenciado no sistema PVC/canxim, e PVC/guarantã, foram sutilmente mais estáveis que o PVC-controle. Foi percebido um aumento de 12 °C, para ambos T_{onset} e T_{endset} do sistema PVC/canxim, comparado ao PVC controle. Por outro lado, de acordo com a Tabela 9, o segundo estágio de decomposição térmica do PVC não foi influenciado pela adição das cinzas de folhas de canxim.

Tabela 9 - Temperaturas iniciais e finais da primeira e segunda etapa de degradação do PVC

| Sistema polimérico | Dose (kGy) | Etapa 1 | | Etapa 2 | |
|---------------------|------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | T _{onset} (°C) | T _{endset} (°C) | T _{onset} (°C) | T _{endset} (°C) |
| PVC Controle | 0 | 266 | 287 | 431 | 487 |
| | 25 | 264 | 287 | 430 | 489 |
| PVC/canxim (0,7%) | 0 | 288 | 344 | 428 | 491 |
| | 25 | 286 | 318 | 428 | 490 |
| PVC/guarantã (0,1%) | 0 | 275 | 311 | 425 | 488 |
| | 25 | 275 | 317 | 427 | 491 |

Fonte: O autor.

Conforme evidenciado anteriormente, nas bandas de absorção de infravermelho, interações entre moléculas de PVC e cinzas de folhas de canxim devem ocorrer em regiões discretas e específicas, mais intensamente que no guarantã. A desidrocloração, que é a etapa principal para a degradação térmica do PVC, é diretamente afetada pela redução da mobilidade dos átomos de cloro, que ocorre devido às interações com o canxim, podendo assim explicar um aumento na estabilidade térmica do sistema PVC/canxim, conforme evidenciado Etapa 1 da Tabela 9, onde os valores de T_{onset} e T_{endset} são mais elevados para o sistema PVC/Canxim frente à mesma etapa do PVC Controle.

Com base nas análises químicas realizadas para a caracterização das cinzas, os resultados termogravimétricos foram obtidos conforme esperado, temperaturas de degradação mais elevadas para os filmes aditivados, uma vez que os principais elementos químicos presentes se comportam como estabilizantes térmicos. O aumento do valor das temperaturas iniciais da primeira etapa de degradação, para as amostras irradiadas indica mudanças no mecanismo de degradação térmica do PVC, influenciado pelos produtos de radiólise. Assim, a ação de estabilização radiolítica das cinzas influenciaram no processo de degradação térmica do PVC, indicando seu potencial uso como estabilizante térmico para matrizes de PVC, efeito que se justifica pela presença do cálcio na matriz polimérica, sendo potencializado pela sinergia da presença de elementos terras raras.

4.2.8 Análises mecânicas dos filmes

Baseado nos resultados de ensaios mecânicos dos filmes da Tabela 10, e tomando como referência os resultados obtidos para o filme de PVC controle, não irradiado, é possível perceber que não houve alteração significativa nas propriedades elásticas (módulo de elasticidade) e na resistência (tensão máxima/alongamento) dos filmes aditivados, não irradiados.

Tabela 10 - Resultados experimentais, de média e desvio padrão, do módulo de elasticidade dos filmes de PVC e percentuais de variação com relação ao filme PVC controle não irradiado

| Sistema | Dose (kGy) | Módulo Elast. (MPa) | Tensão Max. (MPa) | Alongamento (%) |
|----------|------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Controle | 0 | 1075 ± 52,8 ^{a,b} | 54,6 ± 0,65 ^{a,b} | 9,20 ± 0,26 ^a |
| | 25 | 1096 ± 76,2 ^{a,b} | 61,1 ± 4,10 ^a | 6,16 ± 0,62 ^b |
| Canxim | 0 | 1133 ± 46,7 ^a | 53,7 ± 3,04 ^{a,b} | 9,93 ± 1,89 ^{a,b} |
| | 25 | 990 ± 11,2^b | 53,9 ± 2,52^b | 11,2 ± 2,10 ^{a,b} |
| Guarantã | 0 | 1155 ± 65,9 ^a | 57,0 ± 1,17 ^{a,b} | 10,6 ± 1,89 ^{a,b} |
| | 25 | 1195 ± 45,5 ^a | 53,8 ± 3,27 ^{a,b} | 10,7 ± 1,12 ^a |

Tomando-se a coluna, as letras indicam que não há diferença significativa pelo teste-t de student ($p < 0,05$).

Fonte: O autor.

O teste t de Student e os dados obtidos nos ensaios mecânicos, apresentados no Apêndice 6 e no Apêndice 7, comprovam que os resultados dos filmes aditivados não diferem em nível de 95% de confiança das características dos filmes de PVC-controle não irradiado, conforme evidenciado na Tabela 10.

Dentre os resultados obtidos, é possível destacar o aumento da característica elástica no filme de PVC aditivado com canxim, irradiado; com maior redução do módulo de elasticidade e pequena variação na propriedade de tensão máxima, quando comparado ao material de referência, o PVC controle não irradiado. Deste modo, foi possível evidenciar que o PVC irradiado, aditivado com canxim, preservou suas características originais, sofrendo menos os efeitos da radiação.

4.2.9 Efeito de ação das cinzas por captura de radicais livres (DPPH)

Um mecanismo viável para a radioestabilização do PVC aditivado com cinzas é a captura de radicais, sendo o DPPH um radical estável artificial utilizado para esta avaliação (Garcia et al., 2018). Nos experimentos realizados para a avaliação do efeito captura de radicais

livres pelo método de DPPH, conforme apresentado na Figura 29 e na Tabela 11, foi evidenciada variação considerável de absorbância nas amostras de cinzas de folhas de canxim a 515 nm, enquanto houve uma interação muito menor entre as amostras de guarantã. Com base nos resultados evidenciados, é possível que a baixa de solubilidade das cinzas em meio alcoólico tenha influenciado nos resultados experimentais, havendo um valor baixo associado à captura de radicais (CR%) (OLIVEIRA, 2015). Um maior tempo de reação, também poderiam indicar resultados melhores.

Figura 29 - Amostras da análise de DPPH com BHT, canxim e guarantã, respectivamente



Fonte: O autor.

Tabela 11 - Resultados da análise de captura de radicais por DPPH

| Sistema | Absorbância (515nm) | CR(%) |
|-----------------|---------------------|-------------|
| DPPH puro | 1,316 ± 0,002 | - |
| DPPH + BHT | 0,201 ± 0,013 | 84,7 ± 0,02 |
| DPPH + canxim | 1,075 ± 0,023 | 18,3 ± 0,71 |
| DPPH + guarantã | 1,249 ± 0,001 | 5,1 ± 0,01 |

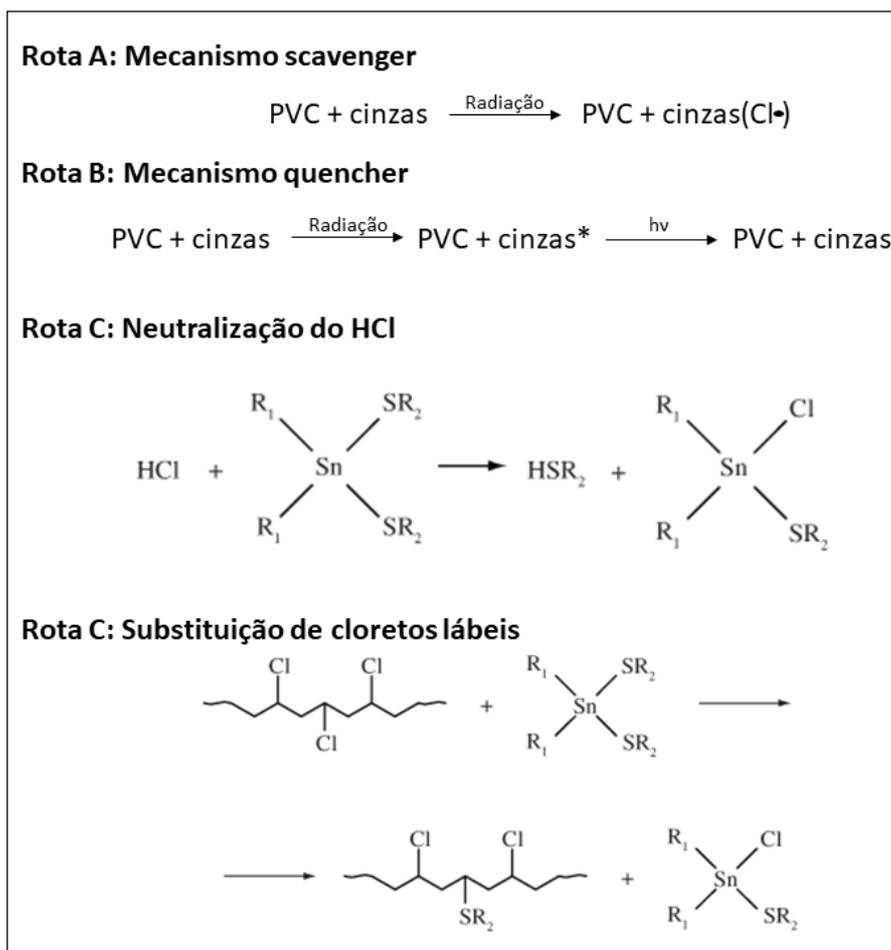
Fonte: O autor.

4.3 ANÁLISE DE AÇÃO DAS CINZAS NO FILME DE PVC

Finalmente, apesar de não existirem estudos sobre os efeitos da ação de cinzas de folhas de planta como aditivos sustentáveis com propriedades de estabilização radiolítica, existem possíveis explicações para os mecanismos evidenciados, conforme apresentado na Figura 30: a) *Scavenger*, nos quais os componentes presentes nas cinzas atuam capturando os radicais cloro, formados durante o processo de irradiação, reduzindo a formação de ácido clorídrico e, conseqüentemente, a degradação do PVC; b) *Quencher*, a partir da absorção da energia,

proveniente da radiação, pelos componentes das cinzas, criando um estado excitado e decaindo por um processo não radiativo; c) Por meio de reação química resultando em *neutralização do HCl*, *estabilização do cloreto lábil* ou na *complexação de produtos da degradação* (RODOLFO JUNIOR; MEI, 2007; FREITAS et al., 2017; SILVA et al., 2017).

Figura 30 - Possíveis efeitos dos mecanismos de ação das cinzas na aditivção do PVC



Fonte: O autor.

De modo geral, a partir das caracterizações realizadas nas cinzas de folhas e dos efeitos promovidos pela adição delas ao filme de PVC foi evidenciado, neste objeto de estudo, compatibilidade entre as cinzas e a matriz polimérica. A adição das cinzas de canxim e guarantã promoveu estabilidade térmica, mecânica e radiolítica para o filme de PVC, atendendo a requisitos apresentados na literatura, tais como dispersão rápida e total, custo, odor, toxicidade, se apresentando como um aditivo sustentável e de baixo custo (RODOLFO JUNIOR; MEI, 2007).

5 CONCLUSÕES

Este trabalho realizou uma caracterização de cinzas de folhas de espécies nativas da Mata Atlântica visando uma aplicação tecnológica, *ecofriendly*, numa matriz polimérica.

Os resultados de INAA e ICP-MS permitiram confirmar a elevada concentração de elementos terras raras presentes nas cinzas de canxim, quando comparado às cinzas de guarantã, o que permite evidenciar a possível gama de aplicações desses materiais, proveniente de matrizes naturais.

A partir da caracterização dos elementos químicos presentes nas cinzas, os elevados teores de cálcio e potássio, proveniente da estrutura eletrolítica nos vegetais, foram os principais responsáveis por promover elevada estabilidade térmica nos filmes aditivados, conforme evidenciado nas análises termogravimétricas.

Com esse estudo foi possível determinar as concentrações ótimas de cinzas, no filme de PVC, a partir das análises viscosimétricas. Evidenciando assim a melhor condição de estabilidade radiolítica nos filmes aditivados com cinzas de canxim com 0,7%, em massa, e no guarantã, na concentração ótima de 0,1%.

Nas análises morfológicas por MEV, foi evidenciado com maior facilidade a presença de estruturas cristalinas nas cinzas de canxim, que além de apresentar maior concentração de cálcio e elementos terras raras, apresentou melhor desempenho térmico, mecânico e proteção radiolítica, nos filmes de PVC aditivado. Possivelmente, devido ao efeito sinérgico entre cálcio e os elementos terras raras, presentes em maior concentração no canxim.

A estrutura cristalina da calcita promoveu maior estabilidade nos filmes de canxim, apesar da baixa concentração, podendo ser utilizada como carga, em concentrações maiores. Entretanto, a adição das cinzas no PVC não promoveu alteração na estrutura cristalina dos filmes, conforme apresentado nos resultados das análises cristalográficas, por DRX, mesmo indicando a presença de estruturas cristalinas de calcita e silvita nas cinzas, em diferentes proporções.

Houve maior interação entre o capturador de radicais e as cinzas de canxim. A interação entre o capturador e as cinzas indicam que o mecanismo de ação, apresenta características *scavenger* na proteção radiolítica dos filmes de PVC. Por outro lado, as cinzas de guarantã apresentaram menor interação com o capturador de radicais, diferenciando-se das cinzas de canxim principalmente pela baixa concentração dos elementos terras raras. Outros possíveis

mecanismos de proteção, combinados, tais como reações químicas e o comportamento *quencher* explicam a estabilidade radiolítica promovida ao filme de PVC.

As análises colorimétricas permitiram avaliar, mais facilmente, os efeitos de degradação promovidos pela radiação nos filmes de PVC, e evidenciar o melhor desempenho de proteção radiolítica ocorreu nos filmes aditivados com canxim, conforme citado anteriormente, baseado nos resultados das análises viscosimétricas.

Finalmente, neste trabalho foi possível aplicar, com sucesso, as cinzas de canxim e guarantã, espécies nativas da Mata Atlântica, de forma sustentável, como estabilizante radiolítico, térmico e mecânico em filmes de PVC.

6 PERSPECTIVAS

Com base nos resultados inéditos, obtidos neste trabalho, diversos outros estudos poderão ser desenvolvidos, visando a aplicação de outras espécies vegetais, tendo como direcionador da aplicação as concentrações de elementos químicos presentes.

Outra possibilidade de estudo é aplicação das espécies utilizadas neste objeto de estudo em outras matrizes poliméricas, ou sua aplicação em outros materiais, não poliméricos, a exemplo de cimentos, argamassas ou cerâmica vermelha, para a avaliação dos efeitos pozolânicos, por exemplo. Além da possibilidade de avaliar a aplicação de cinzas de canxim e guarantã de outras regiões do Brasil, fora da Mata de Santa Genebra, para avaliação da influência dos efeitos de bioacumulação na aditivação de materiais.

No viés sustentável, este trabalho também incita a reflexão, no campo da engenharia de materiais, para o desenvolvimento de novos aditivos a base de cinzas proveniente de matrizes energéticas, vastamente aplicada nas indústrias, ou mesmo proveniente da incineração de resíduos sólidos, buscando o desenvolvimento de novos aditivos e a geração de valor agregado à resíduos, com elevado potencial tecnológico.

REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 327–363, 2010.
- AKTER, N.; KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; et al. Fabrication and mechanical characterization of biodegradable and synthetic polymeric films: Effect of gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, n. 8, p. 995–998, 2012.
- ALARIQI, S. A.; KUMAR, A. P.; RAO, B. S. M.; TEVTIA, A. K.; SINGH, R. P. Stabilization of γ -sterilized biomedical polyolefins by synergistic mixtures of oligomeric stabilizers. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 10, p. 2451–2464, 2006.
- ALBUQUERQUE, M. C. C. DE; GARCIA, O. P.; AQUINO, K. A. DA S.; ARAUJO, P. L. B. DE; ARAUJO, E. S. Stibnite Nanoparticles as a New Stabilizer for Poly (Methyl Methacrylate) Exposed to Gamma Irradiation. **Materials Research**, v. 18, n. 5, p. 978–983, 2015.
- ALJOUMAA, K.; AJJI, Z. Thermal and mechanical properties of irradiated poly (vinyl chloride)/ calcium carbonate composite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 311, n. 1, p. 15–22, 2017.
- ARAÚJO, A. L. L. DE; FERNANDES, E. A. D. N.; BACCHI, M. A.; FRANÇA, E. J. DE. Bioaccumulation pattern of lanthanides in pteridophytes and magnoliophytes species from Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 291, n. 1, p. 187–192, 2012.
- ARRIETA, M. P.; SAMPER, M. D.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, M.; ALDAS, M.; LÓPEZ, J. Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC. **Industrial Crops and Products**, v. 99, p. 196–204, 2017.
- BACCARO, S.; BRUNELLA, V.; CECILIA, A.; COSTA, L. Gamma irradiation of poly(vinyl chloride) for medical applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 208, p. 195–198, 2003.
- BARBOSA, L. A.; DREGER, A. A.; SCHNEIDER, E. L.; MORISSO, F. D. P.; SANTANA, R. M. Polietileno de baixa densidade - PEBD : mercado, produção, principais propriedades e aplicações. **Revista Espacios**, v. 38, n. 2005, p. 10–23, 2017.

BINICI, H.; YUCEGOK, F.; AKSOGAN, O.; KAPLAN, H. Effect of Corncob, Wheat Straw, and Plane Leaf Ashes as Mineral Admixtures on Concrete Durability. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 20, n. 7, p. 478–483, 2008.

BODECCHI, L. M.; DURANTE, C.; MALAGOLI, M.; et al. Distribution of heat stabilizers in plasticized PVC-based biomedical devices: temperature and time effects. **International Journal of Spectroscopy**, v. 2011, 2011.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A.; ABE, A.; BLOCH, D. R. **Polymer handbook**. Wiley New York etc, 1989.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008. 102 f. USP: São Paulo. 2008.

CADORE, S.; MATOSO, É.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1533–1542, 2008.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Carlos: Artliber, 2006.

CARVALHO, F. H. A. DE; SILVA, L. A. DA; GUIMARÃES, N. E.; et al. UTILIZAÇÃO DE CINZAS DE FOLHAS DE *Pachystroma longifolium* (CANCHIM) COMO PROTETOR RADIOLÍTICO DO PVC EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA. , 2017.

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

CHAPIRO, A. **Radiation chemistry of polymeric systems**. Interscience, 1962.

CHOI, P.; RUDIN, A. **Ciência e engenharia de polímeros**. 3a ed. Rio de Janeiro: Elsevier Brasil, 2015.

COSTA, A. C. S.; KRUG, F. J.; OLIVEIRA, E. DE; NÓBREGA, J. A.; MATIAS, T. B. **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e**

inorgânicas para análise elementar. Edição do ed. Piracicaba, 2008.

COUTINHO, N. C.; VIEIRA, C. M. F. Caracterização e incorporação de cinza de resíduo sólido urbano em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 249–255, 2016.

DEPOI, F. DOS S. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos para a Caracterização dos Carvões Brasileiros e suas Cinzas**. 2007. UFRGS: Porto Alegre. 2007.

DUEÑAS GONZALEZ, A.; GLAUCO SÁNCHEZ, C. **Caracterização e análise comparativa de cinzas provenientes da queima de biomassa**. 2014. UNICAMP: Campinas. 2014.

ERDOĞDU, C. A.; ATAKUL, S.; BALKÖSE, D.; ÜLKÜ, S. Development of synergistic heat stabilizers for PVC from zinc borate-zinc phosphate. **Chemical Engineering Communications**, v. 196, n. 1–2, p. 148–160, 2008.

ETIÉGNI, L.; CAMPBELL, A. G. Physical and chemical characteristics of wood ash. **Bioresource Technology**, v. 37, n. 2, p. 173–178, 1991.

FAN, W.; ZHU, F.; JIN, X.; GUO, L. Study on Rare- Earth DimerAcid Thermal Stabilizer of Environment- friend for PVC. , p. 4–7, 2010.

FERREIRA, C. R. P. C. **Estudo da ação de aditivos comerciais na estabilização radiolítica do policarbonato Durolon®**. 2010. UFPE: Recife. 2010.

FERREIRA, F. DA S. **Caracterização ambiental para restauração de áreas impactadas**. 2016. UFPE: Recife. 2016.

FERRO, W. P.; SILVA, L.; WIEBECK, H. Study of the use of rice husk ash as filler in polyamide 6 and polyamide 6.6 matrices. **Polímeros**, v. 17, n. 3, p. 240–243, 2007.

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

FRANÇA, E. J.; BACCHI, M. A.; NADAI, E. A. F.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities? BIOMONITORING OF ATMOSPHERIC POLLUTION WITH EMPHASIS ON TRACE ELEMENTS BIOMAP II. **Anais...** . p.v.1338, 308-316, 2003.

FRANÇA, E. J. **A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade : espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos**. 2006. 380 f. USP: Piracicaba. 2006.

FRANÇA, E. J.; NADAI FERNANDES, E. A. DE; BACCHI, M. A.; TAGLIAFERRO, F. S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1–2, p. 21–26, 2002.

FREITAS, D. M. DA S.; ARAUJO, P. L. B.; ARAUJO, E. S.; AQUINO, K. A. DA S. Effect of Copper Sulfide Nanoparticles in Poly(vinyl chloride) Exposed to Gamma Irradiation. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 27, n. 5, p. 1546–1555, 2017.

GARCÍA-UBAQUE, C. A.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Quality study of ceramic bricks manufacture with clay and ashes from the incineration of municipal solid wastes. **Afinidad**, v. 70, n. 561, p. 60–66, 2013.

GARCIA, O. P.; ALBUQUERQUE, M. C. C. DE; AQUINO, K. A. DA S.; ARAUJO, P. L. B. DE; ARAUJO, E. S. DE. Use of Lead (II) Sulfide Nanoparticles as Stabilizer for PMMA Exposed to Gamma Irradiation. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 365–372, 2015.

GOMES, M. F. **Otimização do tempo e da temperatura no processamento da gipsita oriunda dos cristalizadores da produção de sal para obter gesso de uso na construção civil**. 2012. 37-38 f. UFRN: Natal. 2012.

GRASEL, D. *Pachystroma longifolium* (Nees) I.M.Johnst. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/fitoecologia/florars/open_sp.php?img=13247>. Acesso em: 11/11/2018.

GUILLET, J. *Polymer photophysics and photochemistry*. , 1985.

IBPVC, I. B. DO P. Instituto Brasileiro do PVC - Mitos e verdades sobre Aditivos. Disponível em: <<http://pvc.org.br/conhecimento/mitos-e-verdades/mitos-e-verdades-sobre-aditivos>>. Acesso em: 9/11/2017.

IZIDORO, J. DE C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. USP: São Paulo. 2013.

KANHA NATIONAL PARK. What about humans? Disponível em:

<<https://kanhanationalpark.weebly.com/human-impact-and-the-biogeochemical-cycle.html>>.

Acesso em: 11/11/2018.

KANNING, R. C.; PORTELLA, K. F.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; BONATO, M. M.; SANTOS, J. C. M. DOS. Banana leaves ashes as pozzolan for concrete and mortar of Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 54, p. 460–465, 2014.

KOENIG, J. L. **Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers**. iSmithers Rapra Publishing, 2001.

LI, M.; XIA, J.; DING, H.; et al. Optimal design, characterization, and thermal stability of bio-based Ca/Na/Zn composite stabilizer derived from myrcene for poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 139, p. 117–129, 2017.

MAGALHÃES, M. DA R. L. **Concentrações naturais de elementos químicos da classe insecta do fragmento florestal de mata Atlântica Reserva Charles Darwin**. 2015. 95 f. UFPE: Recife. 2015.

MARCILLA, A.; BELTRAN, M. Kinetic models for the thermal decomposition of commercial PVC resins and plasticizers studied by thermogravimetric analysis. **Polymer degradation and stability**, v. 53, n. 2, p. 251–260, 1996.

MARKERT, B.; WÜNSCHMANN, S.; RINKLEBE, J.; FRÄNZLE, S. Part I: The Biological System of the Chemical Elements (BSCE) and the role of Lithium for mental health care. **Bioactive Compounds in Health and Disease**, v. 1, n. 1, p. 1–15, 2018.

MÉLO, J. T. B. DE. **MOLUSCOS TERRESTRES LITTORARIA ANGULIFERA E MELAMPUS COFFEA COMO BIOMONITORES DA QUALIDADE AMBIENTAL DE MANGUEZAIS PERNAMBUCANOS**. 2014. UFPE. 2014.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE; FUNDAÇÃO JOSÉ PEDRO DE OLIVEIRA. **Plano de Manejo A.R.I.E. Mata de Santa Genebra**. Campinas, 2010.

NAIM, A. AL.; ALNAIM, N.; IBRAHIM, S. S.; METWALLY, S. M. Effect of gamma irradiation on the mechanical properties of PVC/ZnO polymer nanocomposite. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 10, n. 3, p. 165–171, 2017.

NUNES, L. R.; RODOLFO JUNIOR, A. **Tecnologia do PVC**. 2a ed. São Paulo: Braskem,

2006.

OKUNO, HIROSHI; RENZO, KAZUHIKO; URAGAMI, T. Influence of casting solution additive, degree of polymerization, and polymer concentration on poly (vinyl chloride) membrane properties and performance. **Journal of membrane science**, v. 83, n. 2, p. 199–209, 1993.

OLANDERS, B.; STEENARI, B. M. Characterization of ashes from wood and straw. **Biomass and Bioenergy**, v. 8, n. 2, p. 105–115, 1995.

OLIVEIRA, G. L. S. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais in vitro pelo método do DPPH •: estudo de revisão. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 17, n. 1, p. 36–44, 2015.

ORTIZ, A. V. **Desenvolvimento de processo de obtenção de nanopartículas de sílica a partir de resíduo de fonte renovável e incorporação em polímero termoplástico para a fabricação de nanocompósito**. 2016. USP: São Paulo. 2016.

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

PEDROZO, T.; ZAWADSKI, S.; RAMOS, L. **Desenvolvimento de plastificante alternativo para PVC à partir do óleo de milho**. 2007. Universidade Federal do Paraná, Departamento de química. 2007.

RHIM, J. W.; WU, Y.; WELLER, C. L.; SCHNEPF, M. Physical characteristics of a composite film of soy protein isolate and propyleneglycol alginate. **Journal of food science**, v. 64, n. 1, p. 149–152, 1999.

RODOLFO JUNIOR, A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. , v. 17, p. 263–275, 2007.

SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; PARIDAH, M. T. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 149–159, 2016.

SANTOS, M. L. DE O. **Elementos químicos em invertebrados terrestres como indicadores**

de qualidade ambiental de áreas urbanas. 2016. 103 f. UFPE. 2016.

SANTOS, R. M. DOS. **Estudo da Estabilidade de Filmes de Poli(cloreto de vinila) Aditivado com Quitosana.** 2015. 127 f. UFPE: Recife. 2015.

SANTOS, R. P.; SANTIAGO, A. A. X.; GADELHA, C. A. A.; et al. Production and characterization of the cashew (*Anacardium occidentale* L.) peduncle bagasse ashes. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 4, p. 1432–1437, 2007.

SERAFIMOVA, E.; MLADENOV, M.; MIHAILOVA, I.; PELOVSKI, Y. Study on the Characteristics of Waste Wood Ash. **Pelovski Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 46, n. 1, p. 31–34, 2011.

SHÜÜRMAN, G.; MARKERT, B. **Ecotoxicology.** Amsterdam: John Wiley, 1998.

SIJM, D. T. H. M.; HERMENS, J. L. M. Internal effect concentration: Link between bioaccumulation and ecotoxicity for organic chemicals. **The handbook of environmental chemistry.** BEEK, B. ed., p.167–199, 2000.

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

SILVA, L. A. **Estudo da ação do óleo da borra do café na matriz de PVC industrial exposto à radiação gama.** 2015. UFPE: Recife. 2015.

SILVA, L. A.; AQUINO, K. A. DA S.; ARAUJO, E. S.; ABATH, E. R.; SANTOS FILHO, J. M. Influencia Do Óleo Extraído Da Borra Do Café No Poli (Cloreto De Vinila). **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 16, n. 5, p. 206–212, 2015.

SILVA NETO, P. C. **Interação solo-vegetação na avaliação de impactos ambientais em fragmento florestal de mata Atlântica.** 2015. 122 f. UFPE: Recife. 2015.

SILVA, R. B.; FONTES, C. M. A.; LIMA, P. R. L.; et al. Cinzas de biomassa geradas na agroindústria do cacau: caracterização e uso em substituição ao cimento. **Ambiente Construído**, v. 15, n. 4, p. 321–334, 2015.

SILVA, R. C. DA; SILVA, L. A. DA; ARAÚJO, P. L. B. DE; et al. ZnS Nanocrystals as an

Additive for Gamma-Irradiated Poly(Vinyl Chloride). **Materials Research**, 2017.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSELER, G. C.; MORRIL, T. C.; COMPOSTOS ORGÂNICOS, I. E. DE. 7ª Edição, Ed. , 2006.

ŠIMON, P. Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: Part 7—Thermooxidative dehydrochlorination of PVC. **Polymer degradation and stability**, v. 36, n. 1, p. 85–89, 1992.

SOLOMON, O. F.; CIUTĂ, I. Z. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 683–686, 1962.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no brasil: Histórico, produção e perspectivas. **Quimica Nova**, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.

TAWFIK, S. Y.; ASAAD, J. N.; SABAA, M. W. Thermal and mechanical behaviour of flexible poly (vinyl chloride) mixed with some saturated polyesters. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 2, p. 385–392, 2006.

VILLAR-COCIÑA, E.; MORALES, E. V.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO, H.; FRÍAS, M. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 1, p. 68–73, 2011.

VINHAS, G. M.; MAIOR, R. M. S.; ALMEIDA, Y. M. B. DE. Radiolytic degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 3, p. 429–433, 2004.

VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; ALMEIDA, Y. M. B. DE; NETO, B. B. Radiolytic degradation of poly (vinyl chloride) systems. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 431–436, 2004.

VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; LAPA, C. M.; ALMEIDA, Y. M. B. DE. Degradation studies on plasticized PVC films submitted to gamma radiation. **Materials Research**, v. 6, n. 4, p. 497–500, 2003.

WANG, Q. I.; NAGY, S. Improving γ -Radiation Stability of PVC - A review. **Journal of Vinyl Additive Technology**, v. 5, n. 1, p. 4–11, 1999.

YAGOUBI, N.; BAILLET, A.; PELLERIN, F.; FERRIER, D. Physico-chemical behaviour of β irradiated plastic materials currently used as packagings and medical products. **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B**, v. 105, n. 1–4, p. 340–344, 1995.

ZHANHONG, Y.; WANYIN, S.; HUAIZHONG, L.; XINHAI, L. Influence of Rare Earth Heating Stabilizer on Heating Stabilizing Property of PVC. **Plastics Research Online**, v. 1, p. 2004–2006, 2017.

**APÊNDICE A - ANÁLISE QUALITATIVA DAS CINZAS DE
FOLHAS POR EDXRF**

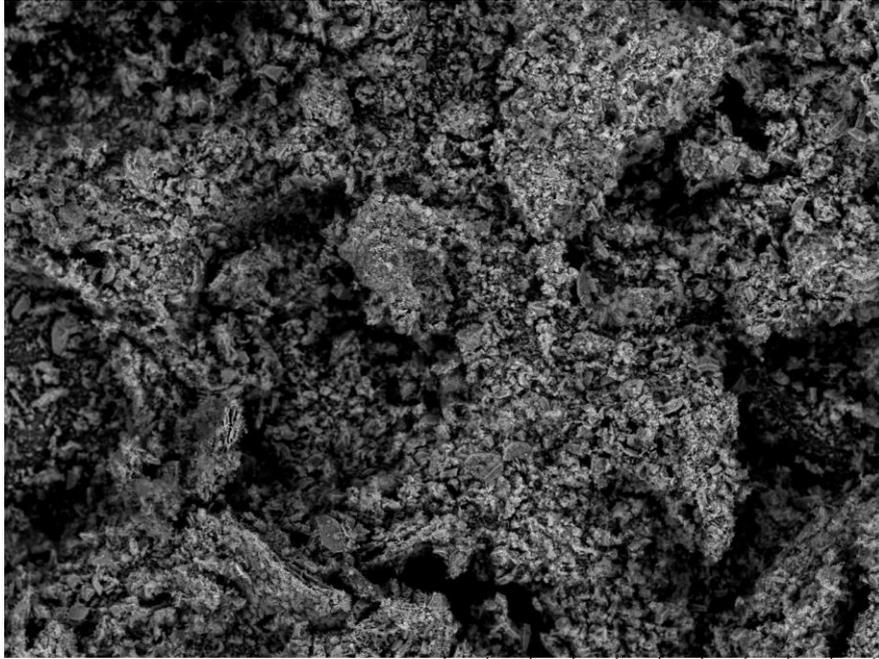
| Elemento químico | Cinza de caxim | Cinza de guarantã |
|---------------------|-------------------|----------------------|
| | % | % |
| Ca | 59,938 | 59,546 |
| K | 16,029 | 25,355 |
| Mg | 5,475 | 3,588 |
| Si | 5,076 | 1,559 |
| Al | 4,366 | - |
| Mn | 3,683 | 0,523 |
| Cl | 2,775 | 5,175 |
| S | 1,205 | 1,265 |
| Fe | 0,548 | 1,715 |
| P | 0,472 | 0,629 |
| Sr | 0,231 | 0,212 |
| Zn | 0,071 | - |
| Co | 0,060 | - |
| Br | 0,046 | 0,101 |
| Ti | - | 0,253 |

**APÊNDICE B - ANÁLISE DAS CINZAS DE FOLHAS POR
INAA (MG/KG)**

| Elemento químico | Cinza de caxim | Cinza de guarantã |
|-------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Ca | 239416 | 225000 |
| K | 73962 | 145000 |
| Fe | 2547 | 6469 |
| Sr | 1749 | 1160 |
| Na | 972 | 1021 |
| Co | 445 | 5,61 |
| Ba | 427 | 273 |
| Zn | 333 | 226 |
| Br | 258 | 455 |
| La | 215 | 16,0 |
| Ce | 193 | 14,7 |
| Rb | 157 | 284 |
| Nd | 114 | 7,09 |
| Sm | 15,3 | 0,963 |
| Cr | 4,42 | 6,59 |
| Eu | 3,50 | 0,231 |
| Yb | 2,20 | 0,216 |
| Sc | 1,59 | 1,64 |
| Tb | 1,42 | 0,094 |
| Cs | 1,41 | 2,69 |
| Lu | 0,554 | 0,075 |
| Sb | 0,375 | 0,733 |
| Hf | 0,371 | 1,02 |
| Th | 0,316 | 1,43 |

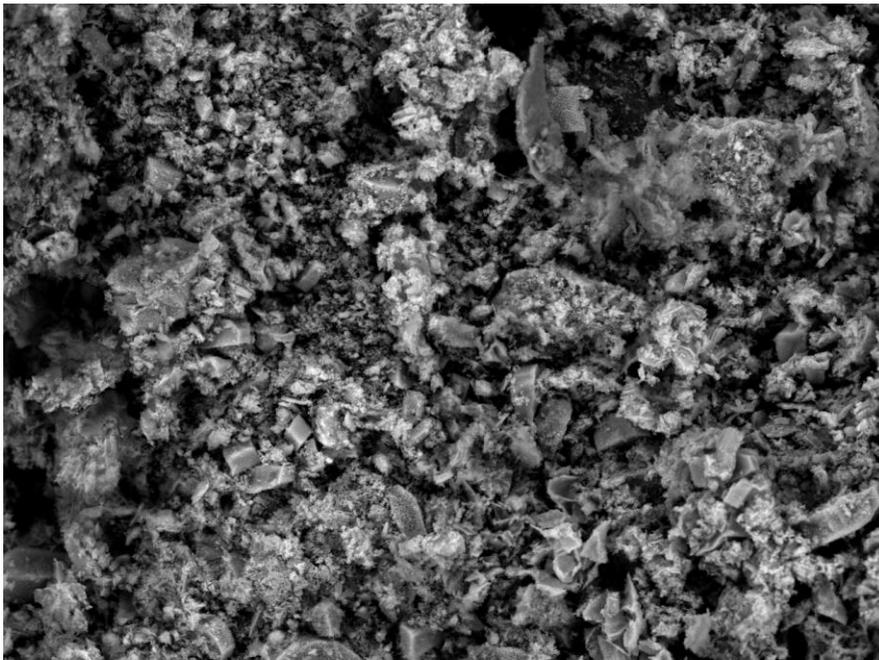
APÊNDICE C - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA

1. Cinzas de Canxim



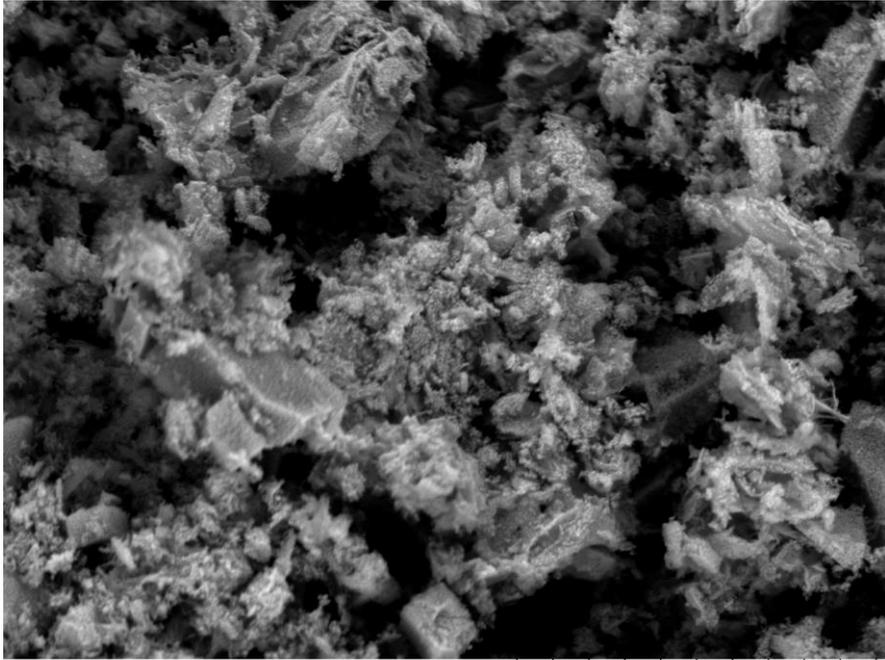
2018-03-19 AL D4.6 x300 300 um

DEMEC \ CTG



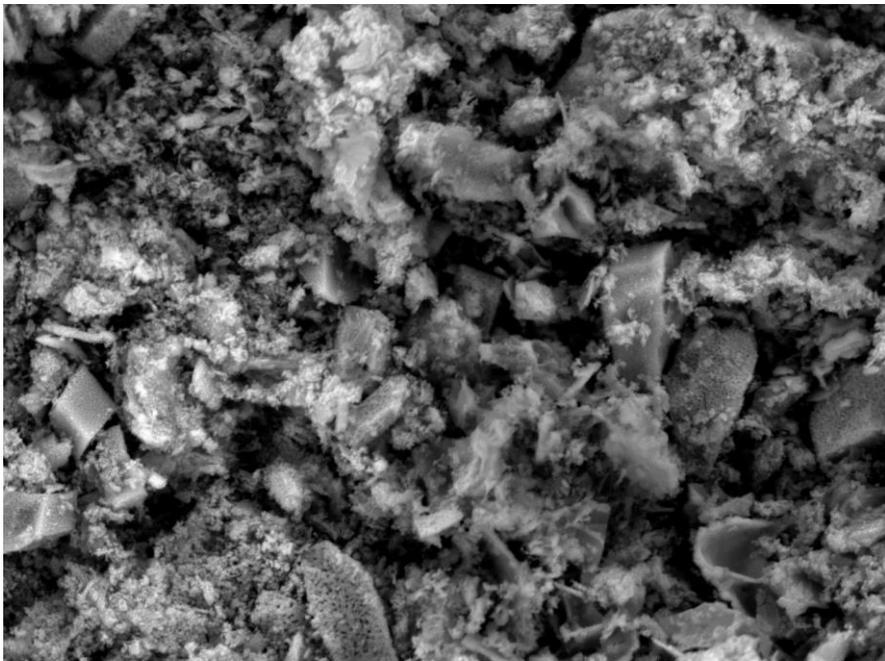
2018-03-19 AL D4.7 x1.0k 100 um

DEMEC \ CTG



2018-03-19 AL D4.7 x2.5k 30 um

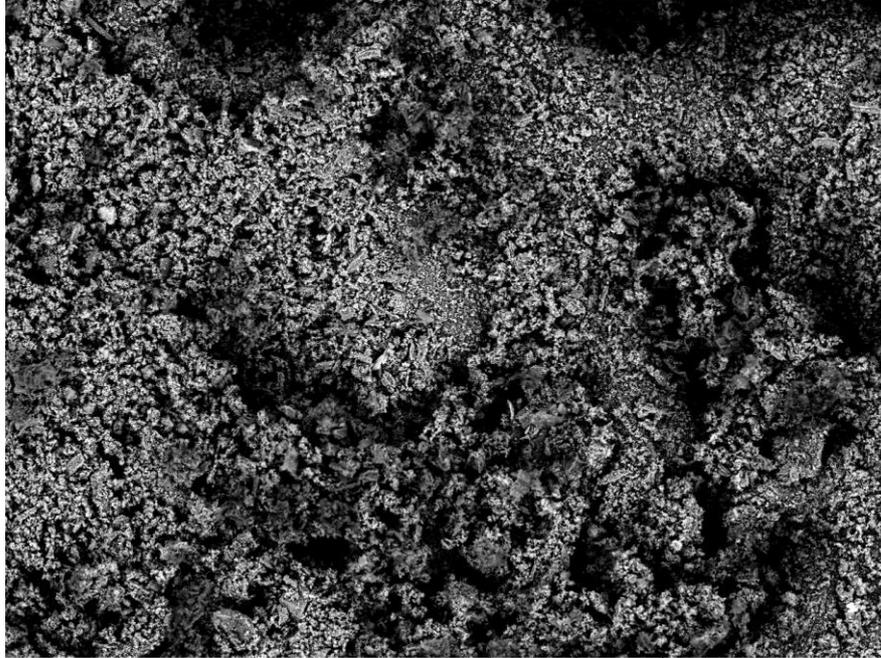
DEMEC \ CTG



2018-03-19 AL D4.7 x2.5k 30 um

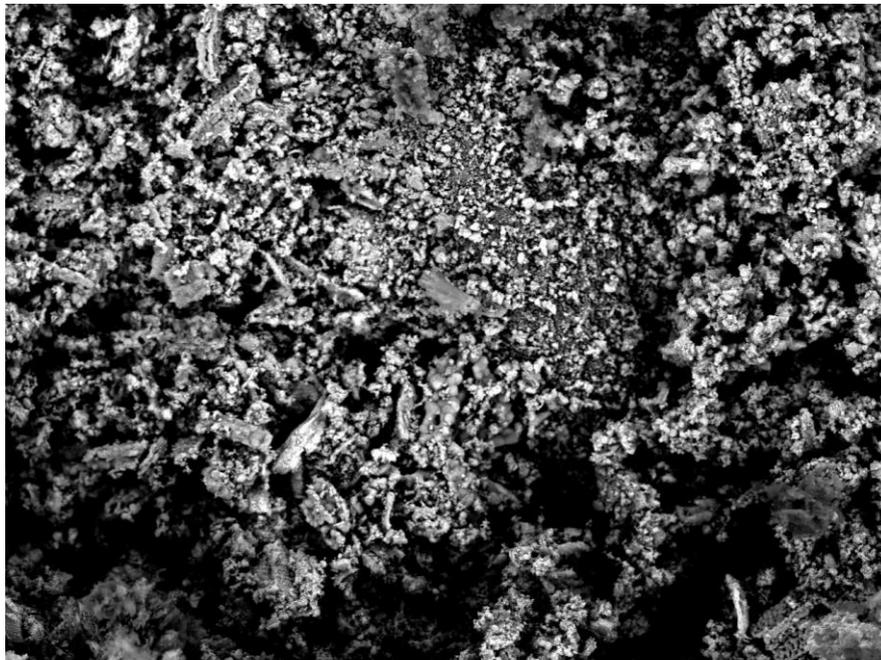
DEMEC \ CTG

2. Cinzas de Guarantã



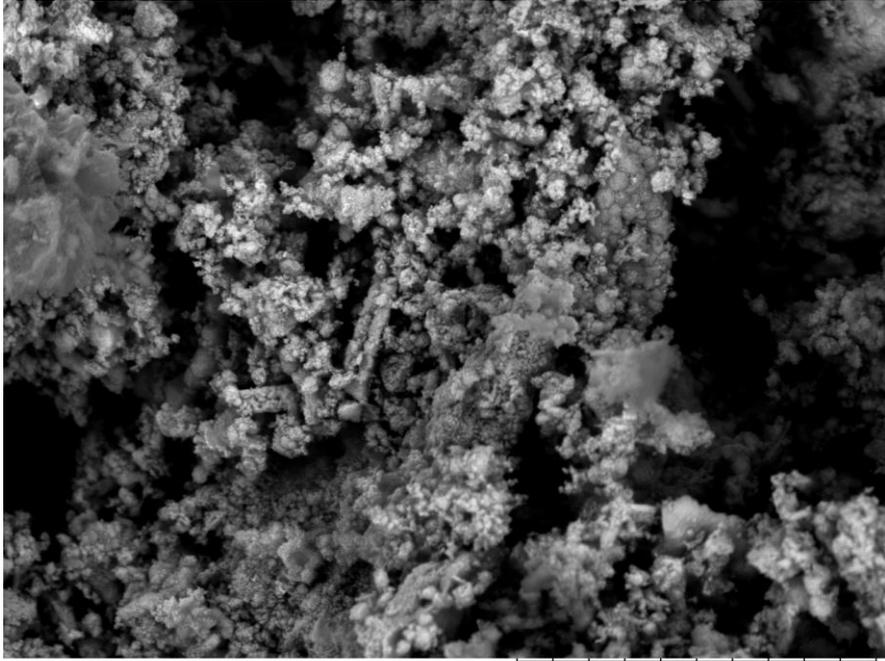
2018-03-19 AL D5.0 x300 300 um

DEMEC \ CTG



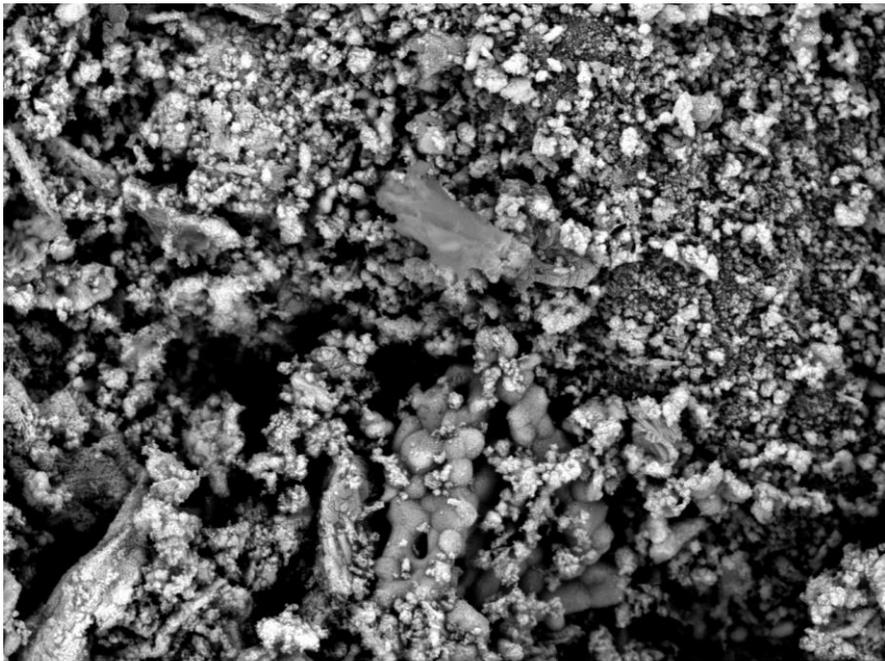
2018-03-19 AL D5.0 x1.0k 100 um

DEMEC \ CTG



2018-03-19 AL D4.9 x2.5k 30 um

DEMEC \ CTG



2018-03-19 AL D5.0 x2.5k 30 um

DEMEC \ CTG

3. Resina de PVC utilizada



2018-03-19 AL D5.1 x300 300 um

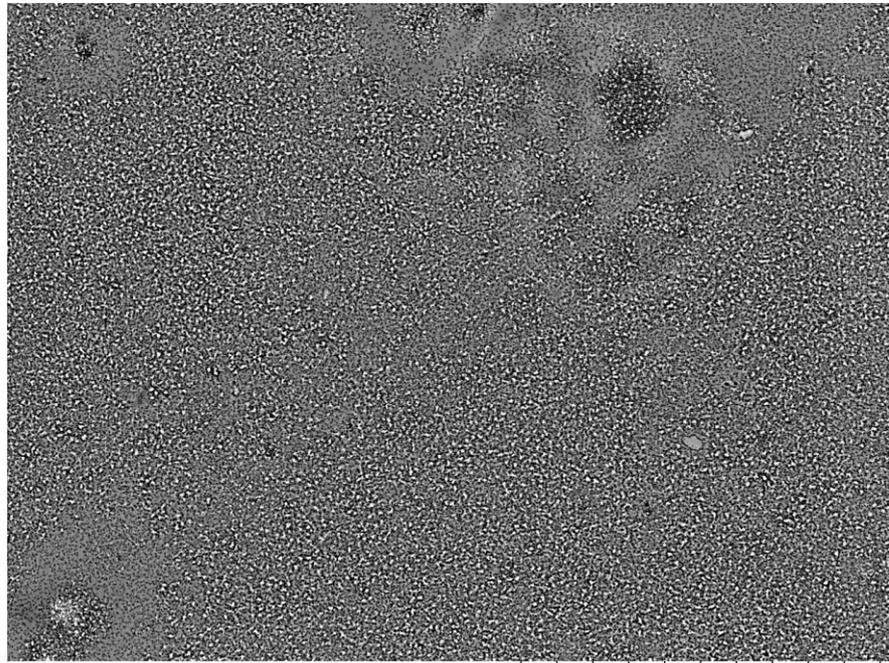
DEMEC \ CTG



2018-03-19 AL D5.2 x1.0k 100 um

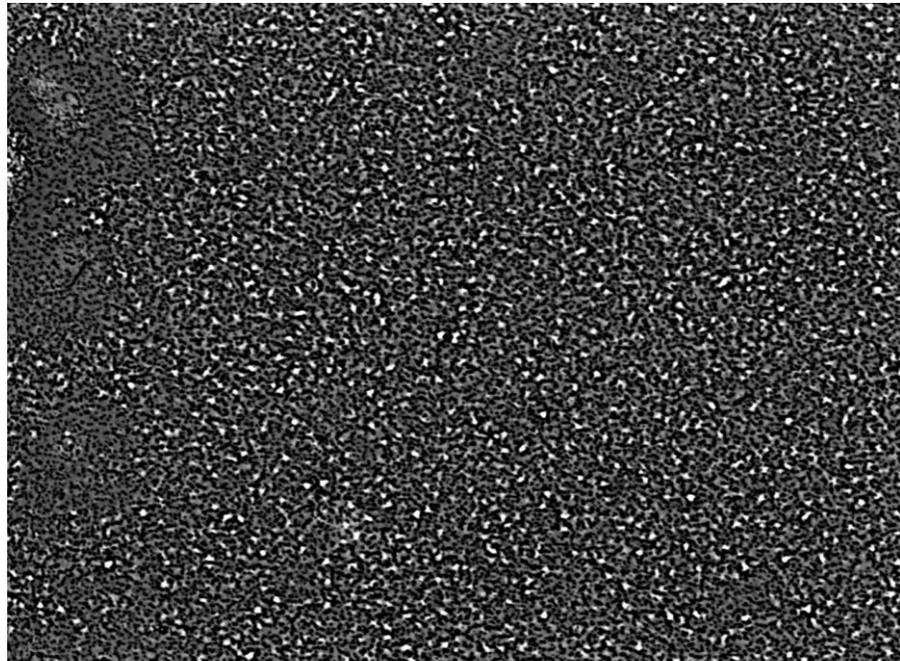
DEMEC \ CTG

4. Filme PVC Controle



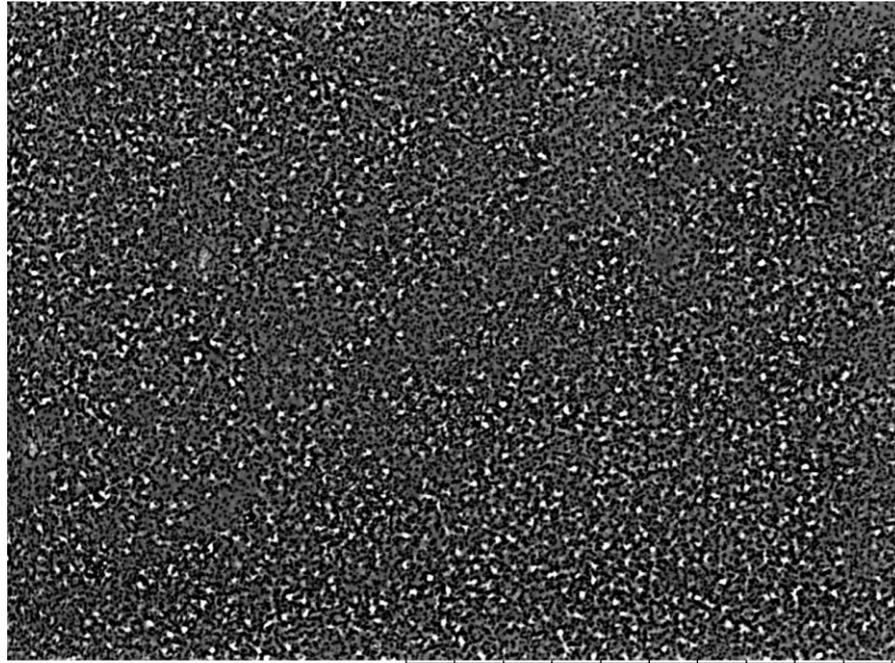
2018-03-19 AL D4.6 x2.5k 30 um

DEMEC \ CTG



2018-03-19 AL D4.6 x5.0k 20 um

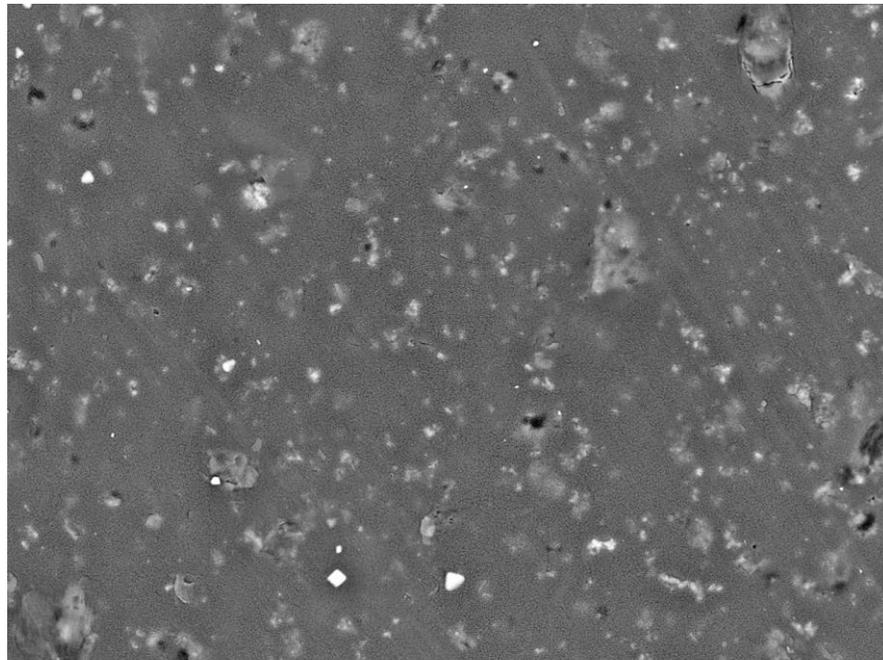
DEMEC \ CTG



2018-03-19 AL D4.6 x5.0k 20 um

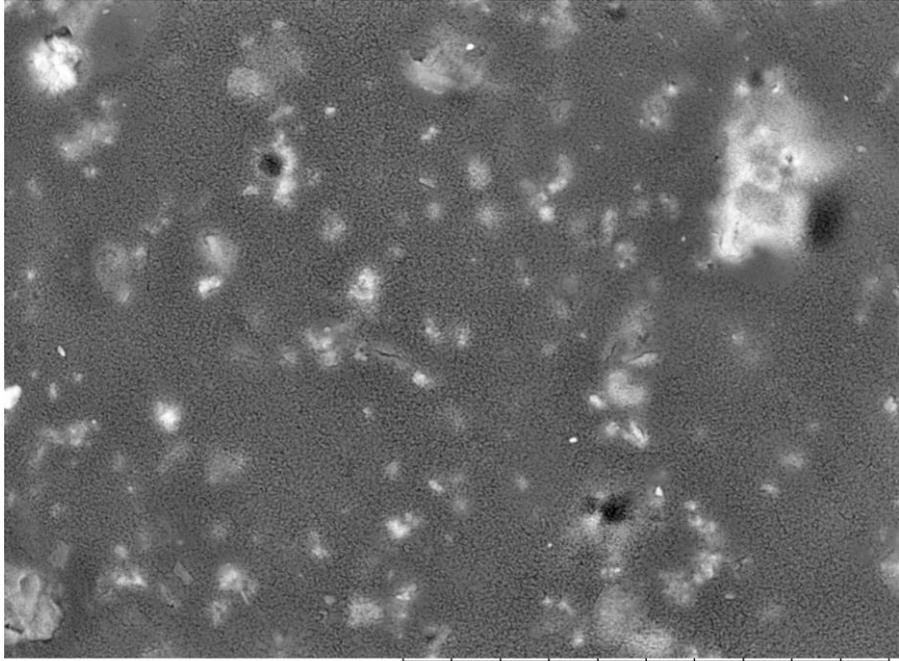
DEMEC \ CTG

5. Filme de PVC aditivado com Canxim



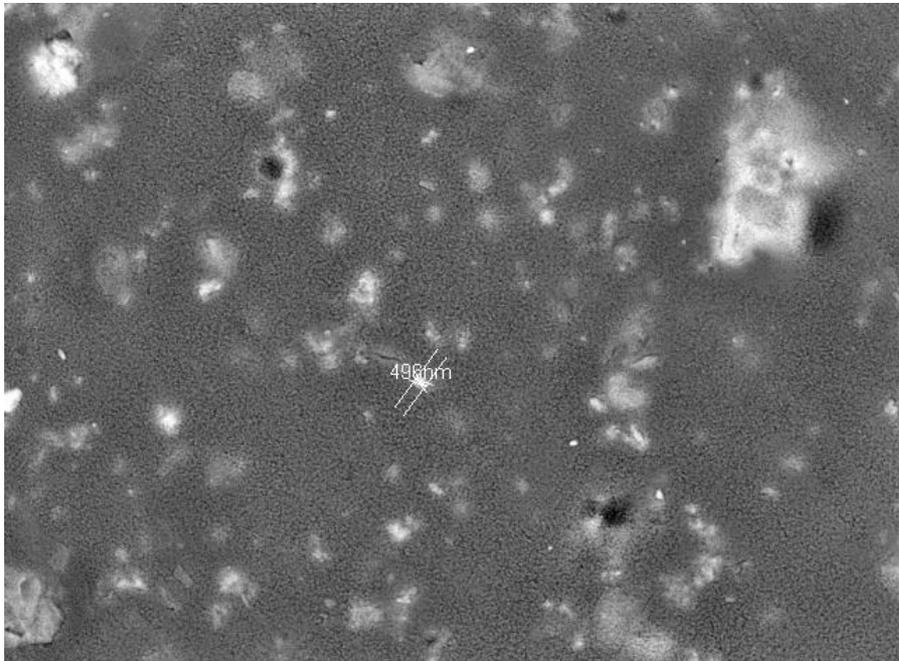
2018-03-19 AL D5.0 x2.5k 30 um

DEMEC \ CTG



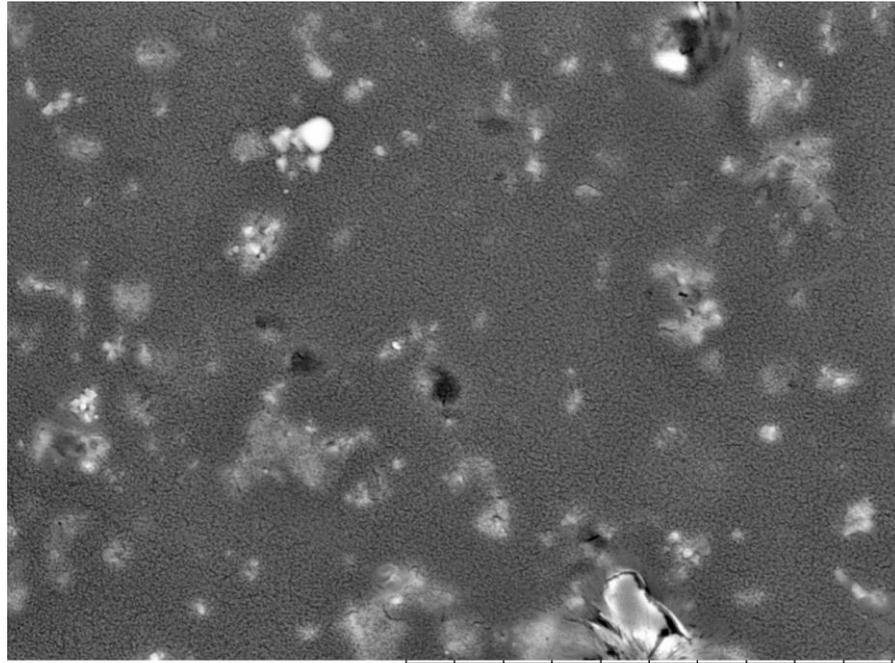
2018-03-19 AL D5.0 x5.0k 20 um

DEMEC \ CTG



2018-03-19 AL D5.0 x5.0k 20 um

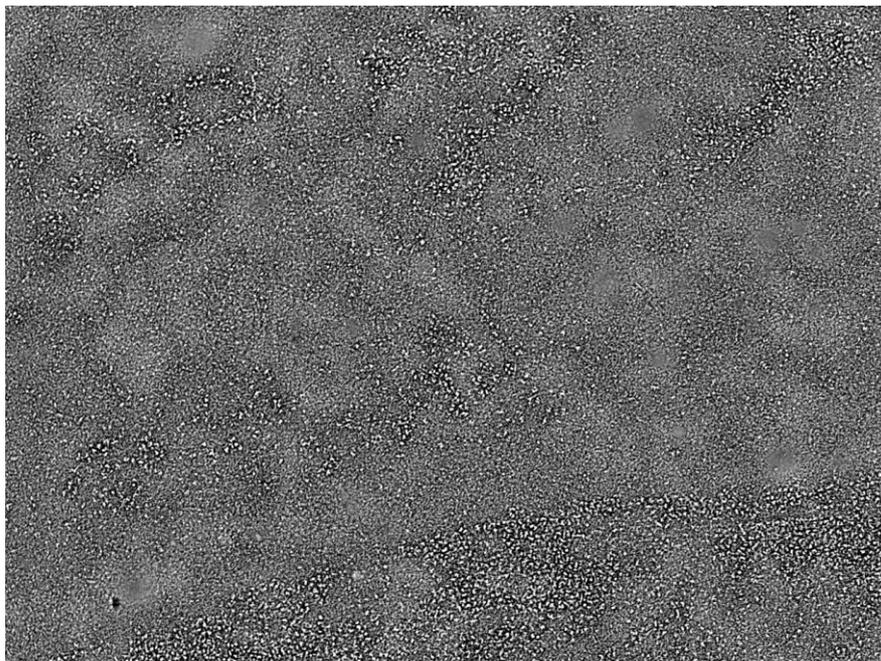
DEMEC \ CTG



2018-03-19 AL D4.9 x5.0k 20 um

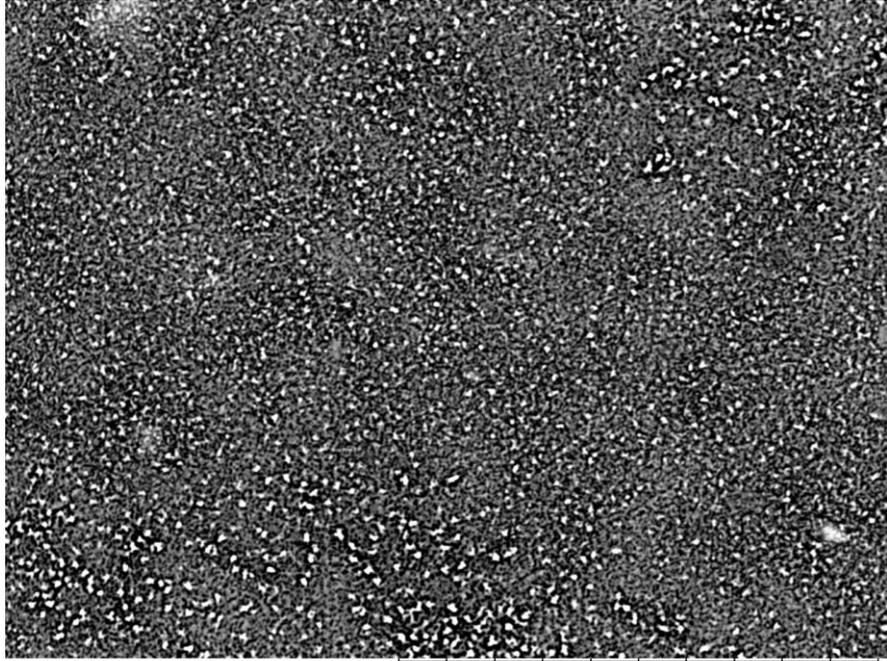
DEMEC \ CTG

6. Filme de PVC aditivado com Guarantã



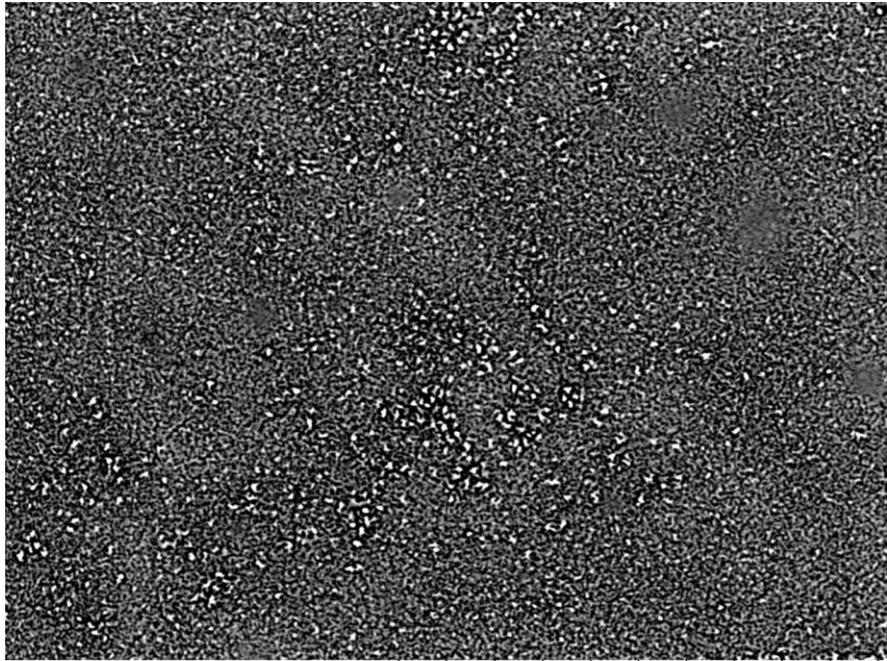
2018-03-19 AL D4.6 x2.5k 30 um

DEMEC \ CTG



2018-03-19 AL D4.6 x5.0k 20 um

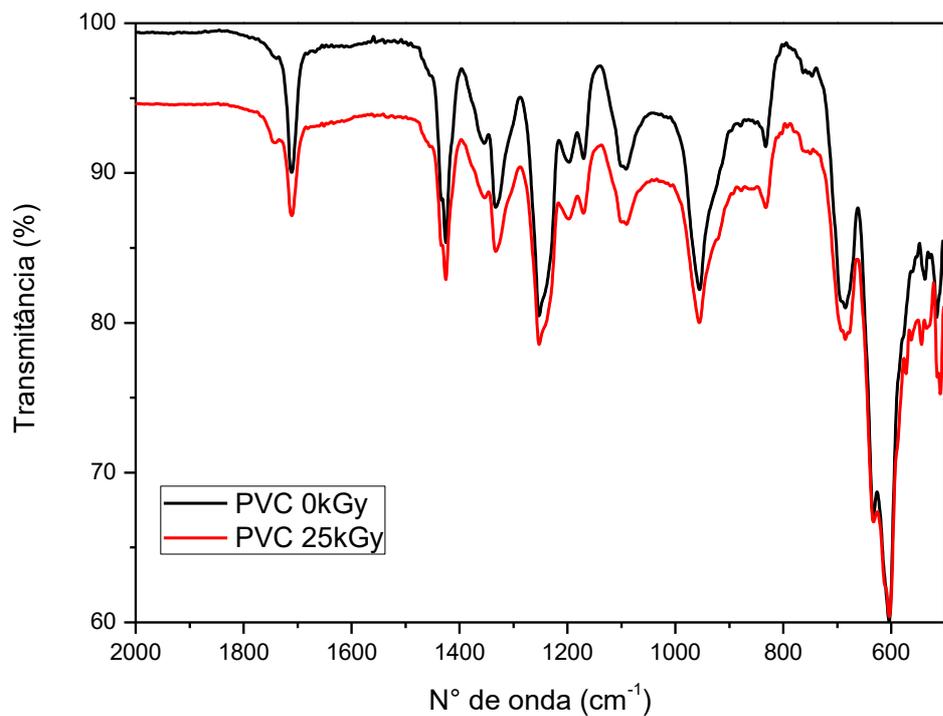
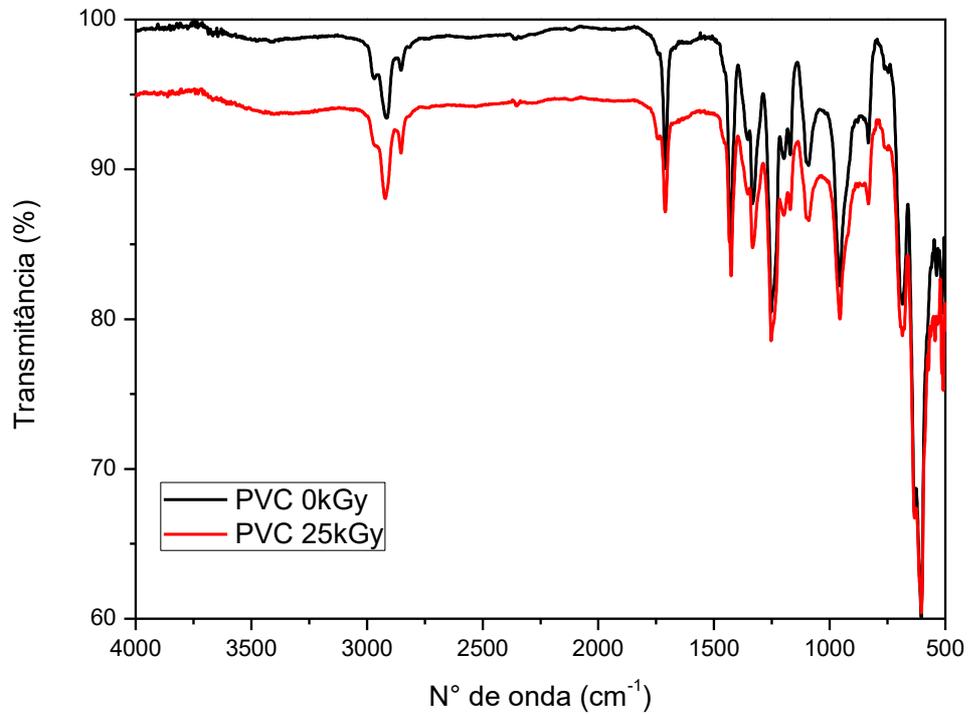
DEMEC \ CTG

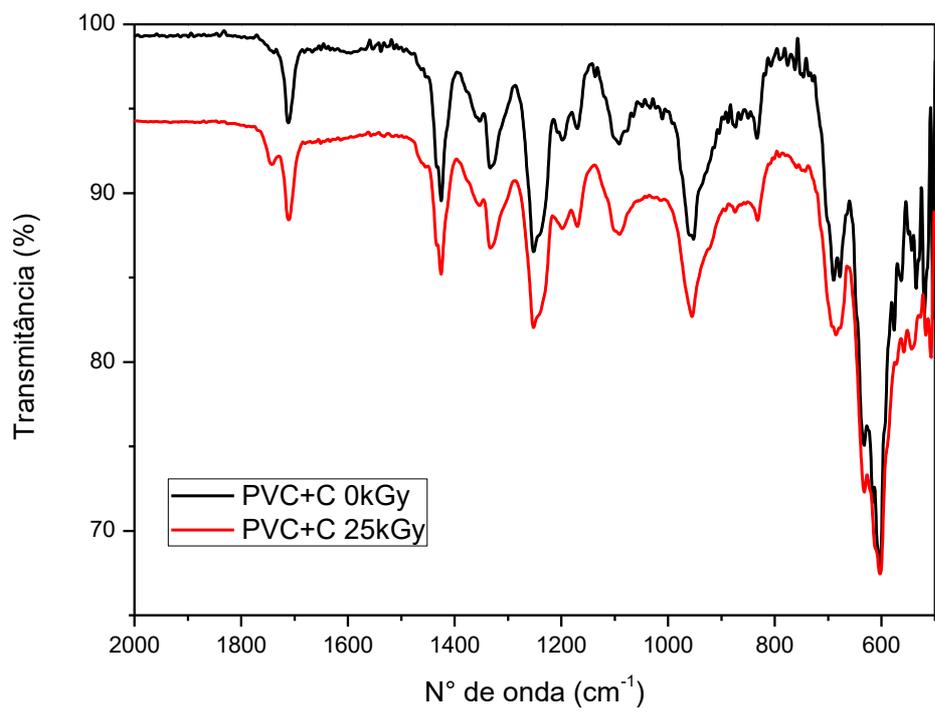
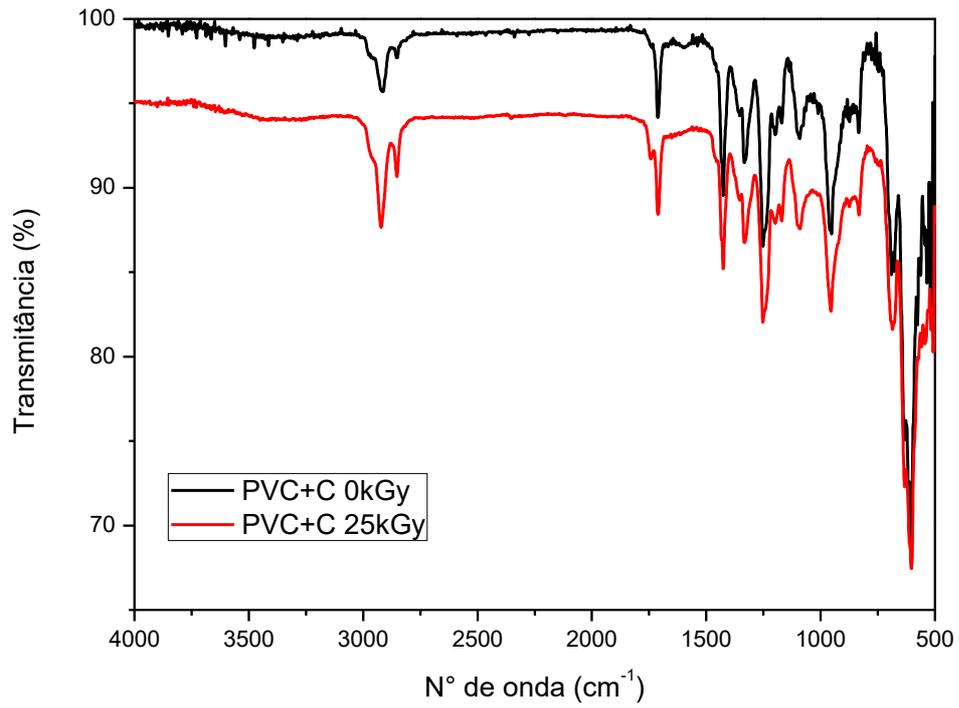


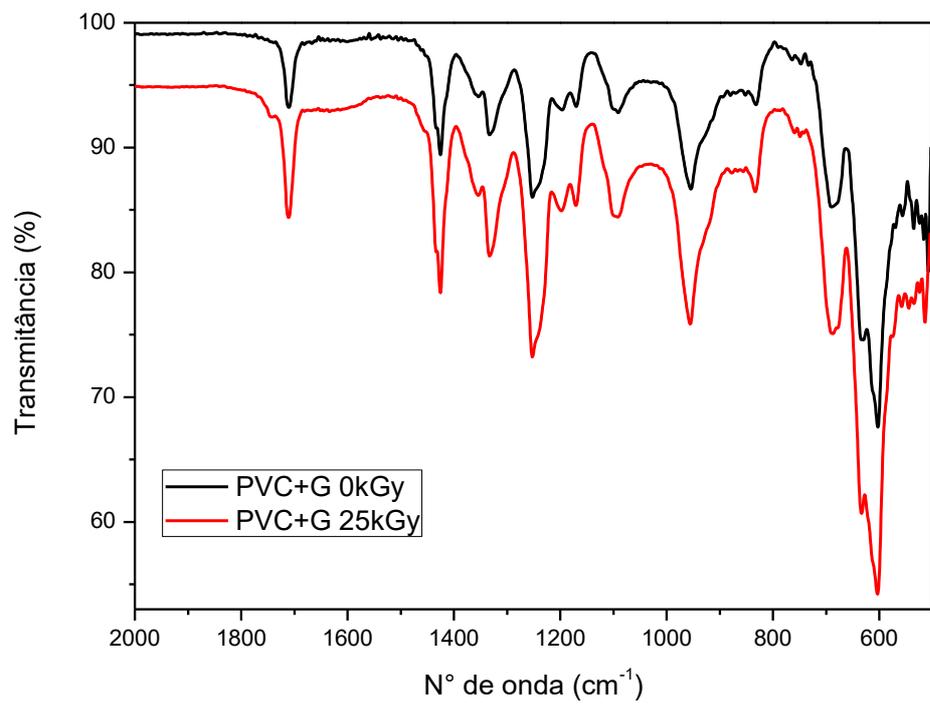
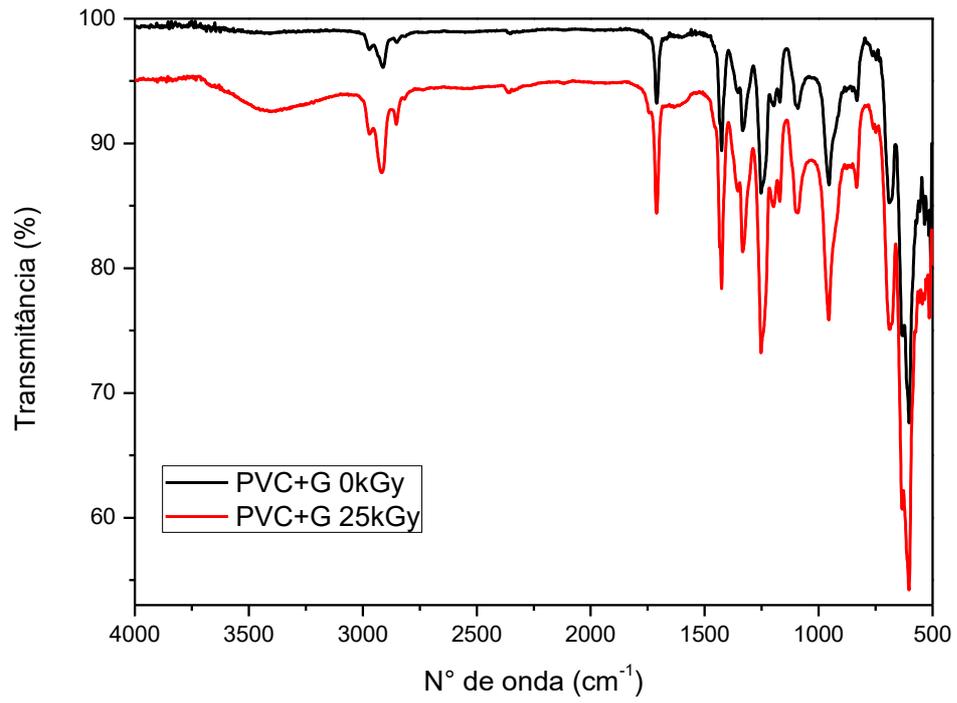
2018-03-19 AL D4.6 x5.0k 20 um

DEMEC \ CTG

**APÊNDICE D - ESPECTROS INFRAVERMELHO
COMPARATIVO ENTRE AMOSTRAS, DE FILMES DE PVC,
IRRADIADAS E NÃO IRRADIADAS**







APÊNDICE E - RESULTADO DAS ANÁLISES COLORIMÉTRICAS DOS FILMES

| Amostra | Parâmetro | 0kGy | | | Média | Desvio | 25kGy | | | Média | Desvio |
|------------------|-----------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
| | | X ₁ | X ₂ | X ₃ | | | X ₁ | X ₂ | X ₃ | | |
| PVC Controle | L | 92,99 | 94,66 | 95,15 | 94,27 | 1,13 | 90,51 | 97,60 | 95,02 | 94,38 | 3,59 |
| | a | 0,10 | 0,00 | -0,05 | 0,02 | 0,08 | -0,51 | -0,47 | -0,46 | -0,48 | 0,03 |
| | b | 0,60 | 0,96 | 0,44 | 0,67 | 0,27 | 2,70 | 1,71 | 1,85 | 2,09 | 0,54 |
| | X | 82,24 | 85,17 | 86,02 | 84,48 | 1,98 | 77,61 | 90,28 | 85,57 | 84,49 | 6,40 |
| | Y | 86,48 | 89,61 | 90,53 | 88,87 | 2,12 | 81,93 | 95,26 | 90,29 | 89,16 | 6,74 |
| | Z | 93,26 | 96,11 | 97,89 | 95,75 | 2,34 | 85,25 | 101,02 | 95,47 | 93,91 | 8,00 |
| | x | 0,3139 | 0,3144 | 0,3134 | 0,3139 | 0,0005 | 0,3171 | 0,3151 | 0,3154 | 0,3159 | 0,0011 |
| | y | 0,3301 | 0,3308 | 0,3299 | 0,3303 | 0,0005 | 0,3347 | 0,3324 | 0,3328 | 0,3333 | 0,0012 |
| PVC/ Canxim | L | 87,45 | 90,08 | 87,36 | 88,30 | 1,55 | 89,37 | 90,36 | 90,77 | 90,17 | 0,72 |
| | a | -1,08 | -1,09 | -1,11 | -1,09 | 0,02 | -0,62 | -0,61 | -0,62 | -0,62 | 0,01 |
| | b | 10,71 | 10,54 | 10,13 | 10,46 | 0,30 | 6,61 | 6,98 | 6,86 | 6,82 | 0,19 |
| | X | 72,16 | 76,57 | 72,01 | 73,58 | 2,59 | 75,60 | 77,29 | 77,99 | 76,96 | 1,23 |
| | Y | 76,48 | 81,14 | 76,32 | 77,98 | 2,74 | 79,87 | 81,64 | 82,38 | 81,30 | 1,29 |
| | Z | 68,09 | 72,96 | 68,77 | 69,94 | 2,64 | 77,40 | 78,68 | 79,61 | 78,56 | 1,11 |
| | x | 0,333 | 0,332 | 0,3317 | 0,33 | 0,00 | 0,3247 | 0,3253 | 0,325 | 0,33 | 0,00 |
| | y | 0,3529 | 0,3517 | 0,3516 | 0,35 | 0,00 | 0,343 | 0,3436 | 0,3433 | 0,34 | 0,00 |
| PVC/ Guarantã | L | 95,30 | 94,25 | 93,87 | 94,47 | 0,74 | 92,89 | 95,39 | 96,24 | 94,84 | 1,74 |
| | a | -0,10 | -0,05 | -0,06 | -0,07 | 0,03 | -0,23 | -0,23 | -0,24 | -0,23 | 0,01 |
| | b | 1,10 | 1,06 | 1,12 | 1,09 | 0,03 | 1,60 | 1,22 | 1,06 | 1,29 | 0,28 |
| | X | 86,26 | 84,40 | 83,73 | 84,80 | 1,31 | 81,88 | 86,37 | 87,89 | 85,38 | 3,12 |
| | Y | 90,82 | 88,83 | 88,12 | 89,26 | 1,40 | 86,28 | 91,00 | 92,61 | 89,96 | 3,29 |
| | Z | 97,19 | 95,09 | 94,25 | 95,51 | 1,51 | 91,54 | 97,20 | 99,19 | 95,98 | 3,97 |
| | x | 0,3145 | 0,3145 | 0,3146 | 0,3145 | 0,0001 | 0,3153 | 0,3146 | 0,3142 | 0,3147 | 0,0006 |
| | y | 0,3311 | 0,3311 | 0,3312 | 0,3311 | 0,0001 | 0,3322 | 0,3314 | 0,3311 | 0,3316 | 0,0006 |

**APÊNDICE F - RESULTADO DA ANÁLISE DOS ENSAIOS
MECÂNICOS DOS FILMES**

| Composição | Dose | i | Espessura (mm) | ModElast (MPa) | Tensão Fmáx (MPa) | DefEspecif |
|------------|-------|--------|----------------|----------------|-------------------|------------|
| | | | | | | Rupt (%) |
| Controle | 0KGy | 1 | 0,18 | 1129,91 | 55 | 9,49 |
| | | 2 | 0,2 | 1071,12 | 53,87 | 9,08 |
| | | 3 | 0,2 | 1024,63 | 55 | 9,02 |
| | | Média | 0,19 | 1075,22 | 54,62 | 9,20 |
| | | Desvio | 0,01 | 52,76 | 0,65 | 0,26 |
| | 25KGy | 1 | 0,17 | 1146,47 | 57,41 | 6,31 |
| | | 2 | 0,18 | 1132,6 | 60,28 | 5,48 |
| | | 3 | 0,18 | 1008,12 | 65,49 | 6,69 |
| | | Média | 0,18 | 1095,73 | 61,06 | 6,16 |
| | | Desvio | 0,01 | 76,19 | 4,10 | 0,62 |
| Canxim | 0KGy | 1 | 0,19 | 1185,61 | 56,95 | 10,61 |
| | | 2 | 0,20 | 1095,21 | 53,11 | 11,39 |
| | | 3 | 0,18 | 1119,89 | 50,94 | 7,80 |
| | | Média | 0,19 | 1133,57 | 53,67 | 9,93 |
| | | Desvio | 0,01 | 46,73 | 3,04 | 1,89 |
| | 25KGy | 1 | 0,18 | 997,34 | 52,85 | 10,78 |
| | | 2 | 0,20 | 977,00 | 52,00 | 13,49 |
| | | 3 | 0,17 | 995,47 | 56,72 | 9,36 |
| | | Média | 0,18 | 989,94 | 53,86 | 11,21 |
| | | Desvio | 0,02 | 11,24 | 2,52 | 2,10 |
| Guarantã | 0KGy | 1 | 0,17 | 1107,24 | 55,67 | 8,46 |
| | | 2 | 0,17 | 1128,22 | 57,58 | 11,92 |
| | | 3 | 0,15 | 1230,5 | 57,8 | 11,49 |
| | | Média | 0,16 | 1155,32 | 57,02 | 10,62 |
| | | Desvio | 0,01 | 65,95 | 1,17 | 1,89 |
| | 25KGy | 1 | 0,19 | 1143,42 | 54,39 | 11,64 |
| | | 2 | 0,18 | 1227,55 | 50,23 | 9,49 |
| | | 3 | 0,16 | 1215,66 | 56,68 | 11,08 |
| | | Média | 0,18 | 1195,54 | 53,77 | 10,74 |
| | | Desvio | 0,02 | 45,53 | 3,27 | 1,12 |

APÊNDICE G - RESULTADO DO TESTE-T PARA ENSAIOS MECÂNICOS DOS FILMES DE PVC

Módulo de elasticidade (MPa)

| Teste-t Módulo Elast. | | Controle | | Canxim | | Garantã | |
|--------------------------|----|----------|------|--------|------|---------|------|
| | | 0 | 25 | 0 | 25 | 0 | 25 |
| Controle | 0 | - | 0,46 | 0,11 | 0,11 | 0,35 | 0,16 |
| | 25 | 0,46 | - | 0,47 | 0,15 | 0,54 | 0,24 |
| Canxim | 0 | 0,11 | 0,47 | - | 0,02 | 0,73 | 0,36 |
| | 25 | 0,11 | 0,15 | 0,02 | - | 0,05 | 0,02 |
| Garantã | 0 | 0,35 | 0,54 | 0,73 | 0,05 | - | 0,35 |
| | 25 | 0,16 | 0,24 | 0,36 | 0,02 | 0,35 | - |

Tensão máxima (MPa)

| Teste-t Tensão Máxima | | Controle | | Canxim | | Garantã | |
|--------------------------|----|----------|------|--------|------|---------|------|
| | | 0 | 25 | 0 | 25 | 0 | 25 |
| Controle | 0 | - | 0,11 | 0,64 | 0,60 | 0,12 | 0,63 |
| | 25 | 0,11 | - | 0,21 | 0,03 | 0,16 | 0,08 |
| Canxim | 0 | 0,64 | 0,21 | - | 0,95 | 0,30 | 0,97 |
| | 25 | 0,60 | 0,03 | 0,95 | - | 0,14 | 0,25 |
| Garantã | 0 | 0,12 | 0,16 | 0,30 | 0,14 | - | 0,25 |
| | 25 | 0,63 | 0,08 | 0,97 | 0,25 | 0,25 | - |

Deformação específica na ruptura (%)

| Teste-t Deformação Esp. | | Controle | | Canxim | | Garantã | |
|----------------------------|----|----------|------|--------|------|---------|------|
| | | 0 | 25 | 0 | 25 | 0 | 25 |
| Controle | 0 | - | 0,01 | 0,55 | 0,24 | 0,37 | 0,11 |
| | 25 | 0,01 | - | 0,12 | 0,08 | 0,07 | 0,01 |
| Canxim | 0 | 0,55 | 0,12 | - | 0,16 | 0,72 | 0,65 |
| | 25 | 0,24 | 0,08 | 0,16 | - | 0,71 | 0,95 |
| Garantã | 0 | 0,37 | 0,07 | 0,72 | 0,71 | - | 0,95 |
| | 25 | 0,11 | 0,01 | 0,65 | 0,95 | 0,95 | - |