CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

O Polipropileno (PP) é um polímero da classe das poleolefinas, termoplásticos, possui temperatura de fusão cristalina (T_{ν}) situado entre 165 e 175 °C, temperatura de transição vítrea no intervalo de 4 – 12 °C. ^{1,2} As principais características do polipropileno são: boa estabilidade térmica, boa resistência ao impacto à temperatura ambiente, excelente transparência, elevada resistência química e a solventes.^{1,2}

A principal aplicação comercial do polipropileno é a extrusão de chapas para termoformagem de potes e peças diversas, onde a resistência à alta temperatura é requerida, extrusão de filmes para embalagens flexíveis, rótulos, entre outras, que requeiram alta rigidez e baixa permeabilidade a vapor de água e em outras utilidades domésticas.^{3,4}

Do ponto de vista químico o PP se assemelha ao polietileno, sendo que um átomo de hidrogênio (-H) é substituído por um grupo metila (-CH₃) a cada duas unidades de carbono da cadeia. O PP é um polímero obtido por polimerização estereoespecífica do propeno utilizando um catalisador do tipo Ziegler-Natta. Pode ser polimerizado em qualquer um dos três arranjos: isotáctico, em que todos os grupos metila apresentam a mesma orientação relativa em relação ao eixo da cadeia; sindiotáctico, em que os grupos metila se orientam alternadamente, à esquerda e à direita em relação ao eixo da cadeia; e atáctico, em que os grupos metila se distribuem ao acaso em relação ao eixo da cadeia. É possível a preparação de cada um destes pela escolha correta das condições experimentais - catalisador, temperatura e solvente.^{5,6,7,8,9,10}

A sensibilidade do PP à degradação é importante em razão do crescente uso de processos envolvendo radiação na indústria principalmente na esterilização de embalagens.¹¹

As radiações podem ser de dois tipos: não ionizantes e ionizantes. As radiações ionizantes podem ser ainda classificadas em eletromagnéticas ou por partículas com cargas elétricas, como os elétrons. Estas radiações são emitidas por elementos com núcleos atômicos instáveis ou podem ser produzidas pelos

equipamentos denominados fontes intensas de radiações como os aceleradores de elétrons.^{12,13}

A radiação ionizante por feixe de elétrons, ao interagir com os polímeros, transfere energia cinética aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações na sua estrutura e conseqüentemente nas suas propriedades físico – químicas. A modificação das propriedades dos materiais poliméricos por radiação ionizante é o resultado dos processos de reticulação e cisão que ocorrem simultaneamente durante a irradiação e da compatibilização e estabilização morfológica do material. ^{12,13}

Neste trabalho estudou-se os efeitos das doses de radiação por feixes de elétrons, entre 20 kGy e 300 kGy, nas propriedades físicas e químicas do polipropileno por mais de um conjunto de técnicas experimentais complementares, com destaque para técnica de indentação instrumentada. Na interação da matéria com a radiação ionizante, a quantidade de energia absorvida pela matéria é expressa por meio da unidade Gy (Gray) que representa o número de moléculas modificadas ou formadas por 100 eV de energia absorvida.^{12, 14}

A hipótese deste trabalho se refere à existência de uma correlação entre os resultados da técnica de indentação instrumentada e as demais propriedades físicoquímicas do polímero, assim como ocorre com os metais.¹⁵

Esta hipótese será testada no sentido de que a radiação ionizante produz alterações significativas das propriedades (mecânicas, reológicas e térmicas) mantendo o polímero virtualmente intocado.

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original". Albert Einstein

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

Polímeros orgânicos são moléculas orgânicas constituídos por longas cadeias formadas por pequenas unidades repetidas (meros). Eles são formados essencialmente por ligações covalentes e podem se apresentar de forma linear, ramificada, reticulada e outras formas. Dependendo do tipo de mero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia, podem-se dividir os polímeros em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras.⁵

Os plásticos podem ainda ser classificados de acordo com a sua estrutura química, como termoplástico ou termofixos.

Os termoplásticos (em contraposição aos termofixos) têm capacidade de fundir e fluir quando são submetidos a altas temperatura e pressão. Quando conformado, o polímero submetido a pressão e alta temperatura pode ser reprocessado. Essa transformação física é reversível. No caso do polímero ser semicristalino, a fusão ocorre na fase cristalina. São portanto fusíveis, solúveis e recicláveis. As principais "commodities" poliméricas (por exemplo, polietileno (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC), ou o próprio polipropileno (PP), são termoplásticos. Os polímeros termofixos são infusíveis e não reprocessáveis depois de atingirem a formação de ligações cruzadas por meio da cura. ^{5,16}

2.1.1 Forças moleculares em polímeros

Duas formas de interação caracterizam os polímeros. Ao longo da cadeia os átomos estão unidos por ligações covalentes, também conhecidas como ligações primárias. Entre cadeias, entretanto, há interações mais fracas, conhecidas como interações secundárias. Contrariamente ao que indica o senso comum, são as

ligações secundárias as mais importantes para definir propriedades físicas como a temperatura de fusão T_f , módulo de rigidez, E, e a suscetibilidade do polímero a solventes tixotrópico. ^{5,17} As interações secundárias são caracterizadas por interações fracas onde não há compartilhamento de elétrons. No caso dos polímeros a principal interação ocorre pelo mecanismo proposto por van der Waals.⁵

2.2 Polimerização

Polimerização é a reação ou conjunto de reações químicas envolvidas na formação de uma macromolécula de alta massa molar a partir de moléculas mais simples (usualmente chamadas de monômeros).

A reação de polimerização pode ser classificada quanto: ^{5,6,9,10}

- a) à multiplicidade de monômeros durante a polimerização, um ou mais monômeros podem ser polimerizados ao mesmo tempo, produzindo homopolímeros (formado por apenas um monômero), copolímeros (formado por dois monômeros diferente) ou terpolímeros (formado por três ou mais monômeros diferentes),
- b) ao tipo de reação química dependendo do tipo de reação química utilizada na polimerização pode-se ter: adição, esterificação, amidação, acetilação, entre outras,
- c) e ao mecanismo de polimerização dependendo do tipo de mecanismo envolvido durante as reações de polimerização pode-se ter polimerização em etapas, polimerização em cadeia e polimerização com abertura de anel.

2.2.1 Polimerização por adição

A polimerização por adição, conhecida também como polimerização em etapas, consiste na adição de uma molécula a outra pela utilização de ligações insaturadas (radicais livres). A reação global pode ser dividida em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A reação de iniciação começa pela introdução no sistema de uma molécula contendo um radical livre ou íon (o iniciador) que, adicionado a um meio contendo moléculas de monômero insaturado, gera espécies ativas, que, por reações sucessivas com outras moléculas dos monômeros dão origem à cadeia polimérica. Essa fase de crescimento da cadeia polimérica ocorre a uma cinética menor que a da iniciação e sua extensão pode ser controlada pelo início da nova etapa ou pela exaustão do monômero no sistema. Finalmente a reação de terminação da polimerização, que consiste na interrupção do crescimento da macromolécula, pode ser controlada pela adição de mais uma espécie, que neutraliza o radical livre, ou pode ocorrer espontaneamente, se duas macromoléculas contendo radicais livres se combinarem no meio.⁹

A funcionalidade dos monômeros (número de centros ativos) será responsável pela existência ou não de ramificações nas cadeias poliméricas. ^{5,9}

Importantes propriedades físicas e químicas do polímero (como por exemplo, a massa molar média) podem ser controladas pelo ajuste das três reações, por exemplo, a quantidade de iniciador adicionado que controla o número de macromoléculas em crescimento e, portanto, deve ser inversamente proporcional à massa molar média do polímero obtido. Estas reações, e principalmente a reação de propagação, são consideravelmente exotérmicas o que força a realização da reação com o monômero dissolvido em um meio que permita a troca de calor. No caso do polipropileno a polimerização se inicia geralmente pelo uso de agentes capazes de formar radicais livres. Esses agentes iniciadores de polimerização se decompõem com a introdução de energia, seja esta na forma de calor como na forma de luz. Os peróxidos são típicos agentes iniciadores de polimerização por adição. ⁵

2.3 Cadeia Polimérica

Na escala atômica os polímeros se caracterizam por ter: ⁵

* **Cadeia linear:** a cadeia é formada por apenas uma cadeia principal, conforme mostrada esquematicamente na Figura 1. ^{5,6,10}



Figura 1 - Cadeias poliméricas linear.⁵

***Cadeia ramificada:** na cadeia principal surgem prolongamentos, que podem ser longos ou curtos, formados do mesmo mero ou de meros diferentes que resultam da copolimerização e podem formar diversas arquiteturas como aleatória, estrelada, em pente, conforme são mostradas esquematicamente na Figura 2. ^{5,6,10}.



Figura 2 - Cadeia polimérica ramificada.⁵

*Cadeia com ligações cruzadas: as cadeias estão ligadas entre si por segmentos de cadeia unidos por forças primárias covalentes fortes, esse tipo de ligação "amarra" uma cadeia às outras impedindo sua mobilidade, é a forma mais comum em polímeros termofixos e pode ser induzida por radiação. Na Figura 3 são mostra esquematicamente cadeias poliméricas unidas por ligações cruzadas. ^{5,6,10}



Figura 3 - Cadeias poliméricas com ligações cruzadas.⁵

2.4 Cristalinidade

É definida como o arranjo atômico ordenado de longo alcance mediante a disposição periódica das cadeias moleculares. Para os polímeros a cristalinidade depende da estrutura química, da massa molar e do tratamento físico, incluindo temperatura, tempo e forças às quais o material foi submetido. Este arranjo é mais facilmente alcançado por polímeros com estrutura química simples (que possuam estruturas de cadeias simétricas e regulares), pois isto influencia na habilidade do polímero em organizar as macromoléculas. Quando não há ordenamento a longo alcance é dito que o polímero apresenta estrutura amorfa ou não cristalina. ^{5,6}

Os polímeros em geral são semicristalinos, onde regiões cristalinas coexistem com cristais inteiramente amorfos conforme mostrado esquematicamente na Figura 4. Os polímeros semicristalinos podem exibir diferentes graus de cristalinidade. Isto depende, por exemplo, da velocidade de resfriamento durante o processamento. ⁵



Figura 4 - Representação da estrutura semicristalina polimérica.⁵

2.4.1 Tacticidade

Tacticidade é a regularidade espacial com que os grupos laterais são alocados na cadeia polimérica, produzida por monômeros assimétricos, como é o caso do PP. Para o PP três tipos de arranjos são possíveis: isotáctico, sindiotáctico e atáctico. Nas Figuras 5, 6 e 7 representam esquematicamente estes arranjos na cadeia do PP.^{7,8,9,16}



Figura 5 - Arranjo Isotáctico do PP.7



Figura 6 - Arranjo Sindiotáctico do PP.⁷



Figura 7 - Arranjo atáctico do PP.7

A estrutura atáctica não é regular, possui baixa compactação das cadeias poliméricas, menor densidade, resistência mecânica e ao calor e a ataques químicos em comparação com PP isotáctico e sindiotáctico. Possui maior probabilidade de apresentar estrutura amorfa com alta temperatura de transição vítrea. ^{1,8,9}

A capacidade de cristalização e a cristalinidade do PP são governadas pela tacticidade da cadeia deste polímero e o nível de tacticidade varia consideravelmente no PP. O grau de cristalinidade, tanto das cadeias sindiotáticas quanto das isotácticas varia de 40% a 70%. Maior cristalinidade requer sempre maior isotacticidade, o que implica na existência de sequências estereoespecíficas longas e ininterruptas ao longo da cadeia. Qualquer disposição incorreta da molécula do propeno na adição à cadeia transforma-se num defeito estereorregular ou regiorregular e reduz a tacticidade. A estereorregularidade pode ser vista sob duas distribuição defeitos intramoleculares intermoleculares. óticas: dos е А estereoquímica da cadeia do PP influencia na cristalinidade. Os difratogramas de raios-X do PP isotáctico, sindiotáctico e atáctico são mostrados na Figura 8.¹⁸



Figura 8 - Difratogramas de raios-X esquemáticos do PP isotáctico, atáctico e sindiotáctico.¹⁸

2.5 Polipropileno

Polipropileno (PP) é um material termoplástico da família das poliolefinas que é produzido por polimerização das moléculas de propileno, que são monômeros de hidrocarbonetos alifáticos insaturados, (ou seja, eles contêm uma dupla ligação carbono – carbono reativa) conforme representação mostrada esquematicamente na Figura 9.⁸



Figura 9 - Representação esquemática da reação de obtenção de PP partir do propeno.

O PP atáctico (conforme Figura 7) apresenta propriedades mecânicas e térmicas inferiores em relação ao PP isotáctico (i-PP), apresenta aspecto pegajoso e macio e é utilizado em adesivos, selantes e produtos para calafetar, trata-se de um subproduto da produção de PP semicristalino.⁸

Como é típico na maioria dos materiais termoplásticos, as principais propriedades do PP no estado fundido são derivadas a partir do comprimento médio da cadeia polimérica e a amplitude da distribuição dos comprimentos de cadeia polimérica, que são definidas por diversos parâmetros, como por exemplo, a massa molar mássica, $\overline{M_v}$, a Massa molar numérica média, $\overline{M_n}$ (para o tamanho da cadeia) e a polidispersividade, $n = \frac{M_v}{M_n}$ (para a distribuição de tamanhos de cadeia).^{5,8}

As principais propriedades do PP no estado sólido estão subordinadas à quantidade de regiões cristalinas e amorfas formadas a partir de cadeias poliméricas. A quantidade relativa de cada fase depende da estrutura e características estereoquímicas das cadeias poliméricas e as condições de que a

resina é convertida em produtos finais, tais como fibras, filmes e várias outras formas geométricas durante a fabricação por extrusão, termoformagem, moldagem por injeção, entre outros.⁸

2.5.1 Tacticidade do Polipropileno

A característica do polipropileno no estado sólido ocorre porque o monômero de propileno possui geometria assimétrica. Difere do monômero de etileno porque possui um grupo metila ligado a um dos carbonos olefínicos. Essa natureza assimétrica do polipropileno cria várias possibilidades para ligarem-se as cadeias de polímeros, o que não é possível com o etileno simétrico, e dá origem ao que é conhecido como isômeros ou isômeros estereoquímicos na cadeia do PP.⁸

O PP comumente utilizado é o isotáctico (i-PP) conforme mostrado esquematicamente na Figura 5, pois sua cadeia apresenta estereoespecificidade¹, na ordem de 50-80% de cristalinidade com excelentes propriedades físico-químicas e, portanto, encontrando boas aplicações comerciais. ^{6,9}

A configuração de uma cadeia polimérica corresponde a arranjos moleculares espaciais definidos por ligações químicas intramoleculares (primárias fortes). Para que haja mudança de configuração é necessário quebrar ligações químicas primárias resultando na degradação do polímero. Assim, a configuração de um dado polímero é definida durante a sua polimerização, não podendo ser alterada posteriormente por processamento (exceto quando este leva à degradação). Dependendo de qual carbono está ligado a cadeia em crescimento tem-se a formação de três possíveis encadeamento: cabeça-cabeça, cauda – cabeça e mista conforme são mostradas na Figura 10.²

¹ que é a capacidade de um polímero possuir um arranjo espacial ordenado.



Figura 10 – Formas isoméricas de encadeamento molecular.²

A maior parte do polipropileno comercial é isotátco, em que a maioria das unidades de propeno está com a cabeça unida a cauda, formando uma cadeia com todos os grupos metila orientados para o mesmo lado relativamente ao eixo da molécula, conforme mostrada na Figura 11.



Figura 11- Forma isomérica cabeça-cauda do i-PP.

2.5.2 Propriedades do Polipropileno Isotáctico

O Polipropileno isotáctico (i-PP) possui excelentes propriedades mecânicas e térmicas, baixa densidade, alto ponto de fusão e boa resistência ao impacto. Essas propriedades podem variar de uma forma relativamente simples, alterando – se a regularidade da cadeia na etapa de polimerização (tacticidade), a incorporação de um comonômero, cargas e aditivos por exemplo. ^{5,6,8} - ¹⁰

À medida que a cristalinidade do polipropileno aumenta, o módulo de rigidez também aumenta. Já as regiões amorfas contribuem para a elasticidade, maciez e flexibilidade.⁹

2.5.3 Polimorfismo do i-PP

A estrutura e morfologia de um polímero podem ser compreendidos examinando diferentes estruturas hierárquicas: células unitárias, cristalitos, estruturas esferuliticas ou esferulitas.¹⁹

Um grau de ordenação superior pode ser alcançado pela formação de agregados cristalinos denominados esferulitas, cujas dimensões variam de 50 a 10 µm, dependendo das condições de cristalização massa molar e história térmica e mecânica do polímero. As esferulitas são exemplos típicos de cristais produzidos pela cristalização a partir da fusão e consistem em estruturas de lamelas com cadeias dobradas desenvolvidas na direção radial conforme mostra esquematicamente a Figura 12.^{19,20}



Figura 12 – Representação esquemática da estrutura detalhada de uma esferulite.⁵

No estado cristalino as macromoléculas de i-PP, em função da presença dos grupos metilas, sofrem rotação ao longo da cadeia assumindo uma estrutura com conformação estável helicoidal conforme mostrada na Figura 13. Esta conformação realiza uma volta completa (360°) a cada três unidades monoméricas, com três grupos metila por passo da hélice (representado pelo símbolo 3₁) de maneira que os grupos metílicos laterais se afastam uns dos outros pela maior distância possível, ou seja, voltados para o exterior da hélice. A porcentagem de cadeias poliméricas atácticas se estruturam na forma de hélices, tendo a estrutura muito próxima a um empacotamento aleatório das cadeias amorfas.²¹



Figura 13 - Conformação Helicoidal do i-PP vista a) lateral , b) superior.²¹

O i-PP apresenta três estruturas polimórficas α , β e γ . Padden e Keith²² em 1959 foram os primeiros pesquisadores a descrever as diferentes morfologias esferulíticas do i-PP. Quando o i-PP foi cristalizado em temperatura entre 110-148°C, conseguiram identificar quatro tipos de morfologia que exibiam diferentes propriedades ópticas. A classificação destas esferulitas restringe-se às formas cristalinas α e β .

Tjong²³ identificou, com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as diferentes estruturas esferulíticas dos polimorfos α e ß, onde as esferulitas ß exibiam uma estrutura em forma de feixe. Eles identificaram lamelas radiais com estruturas mais ou menos curvas, sem limites distintos entre elas, já as esferulitas α são compostas por lamelas com crescimento radial e tangencial. A microscopia eletrônica de varredura foi capaz de identificar a existência de uma maior densidade fibrilar e micro espaços na área de indução da fratura das amostras na forma ß.²⁴

Tjong ²⁵ *et al*³ verificaram que as propriedades mecânicas físicas e de estabilidade da fase ß no i-PP diferem da fase α . Utilizando a microscopia eletrônica de Varredura (MEV), eles mostraram que as esferulitas ß (hexagonal) exibem uma morfologia na forma de ramos conforme Figura 14a, os esferulitos da forma de α no i-PP (monoclínica) consistem em um agregado de lamelas que se irradiam do centro para fora. Eles parecem ter nucleação central que inicia o crescimento de cristais em todas as direções conforme é mostrada na Figura 14b. Assim, cristais diferentes são nucleados separadamente e crescem não correlacionados. Neste caso, os esferulitos desenvolvidos têm limites distintos e a falha do PP é geralmente iniciado com estes limites.



Figura 14 – Micrografia do i-PP a) esferulita fase ß, b) esferulita fase α .²⁵.

A fase γ é muito rara, sendo apenas observadas em altas pressões. Apresenta uma estrutura cristalina triclínica, com uma densidade levemente superior à da estrutura α . O refinamento por Rietveld dos dados de difração dos raios-X e a difração dos elétrons revelaram ordenação de cadeias não paralelas. A estrutura apresenta uma grande célula ortorrômbica com camadas duplas. O cristal é construído a partir de camadas de cadeias dispostas na forma cruzada, com um ângulo de 80° em relação a camada adjacente conform e é mostra a Figura 15.²⁶



Figura 15 - Esquema do arranjo proposto para as cadeias dentro das lamelas da forma do i-PP. Os segmentos da cadeia estão inclinados a 40° em relaç ão a superfície das lamelas. No cruzamento com ângulo de 80°, os grupos metila se faceiam uma da o utra.¹⁸

2.6 Degradação

Um fenômeno que provoque uma mudança química irreversível na cadeia polimérica, normalmente com redução da massa molar e conseqüentemente queda nas propriedades físico-mecânicas é definido como um processo degradativo.¹⁰

Um dos principais agentes extrínsecos é o calor e para cada polímero podese definir uma temperatura de início de degradação, T_D. As interações intermoleculares e intramoleculares também irão afetar fortemente a T_D de um polímero. A extenção do dano está relacionada à forma como o calor é transportado pela massa polimérica, ou seja, à sua condutividade térmica. O transporte de calor mais eficiente favorecerá a degradação térmica de todo o volume e o inverso causará uma degradação superficial. O mesmo será verdade para qualquer outro agente extrínseco.⁹ Existem 2 tipos de processos de degradação: por cisão e sem cisão de cadeias. Na degradação por cisão o rompimento de cadeias ou de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação química for inferior à energia da ligação que pode ser fornecida nas formas de luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico). ⁹

A energia da ligação dependerá de uma série de fatores como, por exemplo, do número de ramificações do polímero, do tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, da estereoregularidade e, da existência ou não de defeitos originados da polimerização. No caso de poliolefinas, que são obtidas por processos de polimerização por reações de adição, a quebra de ligação química na cadeia principal corresponderá à quebra de uma ligação carbono-carbono simples, reduzindo a massa molar da cadeia polimérica.⁹

Na degradação sem cisão de cadeias ocorre o rompimento da ligação do carbono da cadeia principal com um substituinte (-C-R), seguida da quebra de uma ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C, conforme é mostrado na Figura 16. Neste caso não se observa redução da massa molar média do polímero, mas uma mudança acentuada em suas propriedades químicas e físicas. Neste processo a reação é autocatalítica e se propaga formando uma sequência de ligações duplas conjugadas e o efeito macroscópico mais evidente é a formação de cor, ou seja, a mudança de cor do polímero. A ligação dupla C=C, que é a formação de um orbital π isolado, não absorve luz na região visível, pois a diferença de energia entre o orbital ligante e o primeiro orbital excitado, representado por π^* , corresponde a diferença de energia de um fóton na região ultravioleta. A propagação desta reação de degradação provocará a formação gradual de seqüências de ligações duplas conjugadas. A energia desta transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ vai se deslocando para valores cada vez menores, isto quer dizer, comprimento de ondas maiores, ao passo que o número de ligações duplas conjugadas aumenta. Isso implica numa mudança de coloração principalmente a partir da formação de quatro ligaçãoes C=C conjugadas.⁹



Figura 16 - Mecanismo de degradação sem o rompimento de ligação C-C na cadeia principal.

O fenômeno de alteração de cor do polímero pela formação de ligações duplas conjugadas é denominado "amarelecimento" do polímero.

2.6.1 Auto-oxidação

A molécula do oxigênio é altamente reativa porque possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, por isso ele reage com qualquer radical livre que houver no meio, formando um radical peroxila (-C=O). O processo ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação começa a partir da reação de um radical (-CH) com o O₂, formando o primeiro radical peroxila que poderá se formar tanto na extremidade da cadeia como no meio da macromolécula por causa de presença de carbonos terciários, conforme Figura 17.⁹





Na propagação, o macroradical peroxila (representado por R'-O-O.) reagirá ou com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, neste caso o hidrogênio será abstraído, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila conforme a reação mostrada a Figura 18.^{9,16}



Figura 18 - Reação do macroradical peroxila com uma cadeia polimérica, com a formação de um novo macroradical alquila e um hidroperóxido R' representando uma macromolécula.

A terminação do ciclo autocatalítico poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres ou também pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido. Portanto vale salientar que no processo de auto–oxidação o radical hidroxila poderá também reagir com uma outra cadeia polimérica gerando água e um outro macroradical alquila.^{9,16}

2.6.2 Degradação Térmica

A temperatura de degradação térmica dependerá da energia das ligações químicas que constituem os polímeros. Estas ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um período de tempo curto ou longo, quanto for necessário. A energia de ligação é influenciada pelos substituintes ao longo da cadeia, pelo número de ramificações da cadeia do polímero e pela presença ou não de co-monômeros e o grau de cristalinidade e a forma da fase cristalina do material polimérico influenciam na temperatura de degradação.⁶

Polímeros que têm somente ligações covalentes C-C e C-H, como o poliisopreno, polipropileno e polietileno apresentam faixas de temperaturas de decomposição térmica diferentes, (291– 311 °C), (336 – 366 °C) e (375 - 436 °C), respectivamente. Cada polímero apresentado tem uma característica em cada mero que o distingue dos outros: o poliisopreno tem uma ligação dupla C=C e um grupo

metila ligado a um destes carbonos, o polipropileno tem um carbono terciário a cada mero e o polietileno só tem carbonos terciários nas ramificações da cadeia principal.⁹, ¹⁰

Existem técnicas para avaliar a estabilidade térmica do polímero, como por exemplo, termogravimétria, TGA (onde uma determinada massa do polímero é aquecida a uma taxa constante enquanto a sua perda de massa vai sendo monitorada) e o HDT - ensaio de temperatura de deflexão térmica (representa a temperatura máxima que um material submetido a um determinado esforço permanece sem se deformar).⁹

2.7 Ensaios de Caracterização

2.7.1 Ensaio de Índice de Fluidez

O ensaio de índice de fluidez do fundido, também conhecido como MFI (do inglês "Melt Flow Index"), consiste em determinar a massa de amostra que flui por um orifício padrão, a uma determinada temperatura e sob a ação de uma determinada força peso (controlada pela massa adicionada no dispositivo) em um período de tempo específico. As temperaturas, diâmetro do capilar e peso são definidos por normas.^{9,27}

Conforme norma ASTM D-1238, este método destina-se à medida da taxa de fluidez de resinas fundidas através de uma matriz de comprimento e diâmetro padronizado, sob condições preestabelecidas de temperatura, carga, posição do pistão e tempo. O MFI é expresso em g/10 min.^{9,27,}

O ensaio tem a capacidade de indicar a fluidez relativa de materiais poliméricos. A propriedade medida por este ensaio é basicamente dependente da viscosidade do polímero fundido. O aumento da fluidez em condições padrão é uma indicação indireta da diminuição da massa molar, ou seja, o MFI é inversamente proporcional à massa molar média. Exceções a este raciocínio ocorrem para os polímeros contendo plastificantes ou lubrificantes. Em geral, os materiais que são mais resistentes ao fluxo são aqueles com maior massa molar ou aqueles que são mais fortemente reticulados.^{9,10, 13,27}

2.7.2 Fração de Gel ou Grau de Reticulação

O grau de reticulação corresponde ao percentual em massa de material reticulado, isto afeta as propriedades mecânicas e térmicas do material polimérico. Trata-se de um ensaio importante para caracterização inicial do polímero, pois certos limites mínimos de reticulação devem ser observados para garantir características térmicas e mecânicas do material. Nos polímeros que se degradam com reações de reticulação pode-se determinar o grau de degradação pela medida da fração solúvel ou da fração de gel. À medida que aumenta o grau de reticulação do polímero, haverá uma diminuição da sua solubilidade e/ou um aumento da fração de gel. O teor de gel de cada amostra é determinado pelo método descrito pela norma ASTM D 2765-95. As análises de fração de gel são realizadas em um aparato de extração, expondo - se a amostra em solvente em ebulição constante (cerca de 24 h). A fração de gel constitui parte insolúvel, sendo determinada após a eliminação do solvente por secagem a vácuo e pesagem. A fração de Gel é, portanto, a relação entre a massa do gel seco e a massa inicial da amostra multiplicado por 100.^{9,16}

2.7.3 Ensaio de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (neste trabalho será utilizado FTIR) permite investigar grupos funcionais e tipos de ligações de bandas características de absorção nesta região, associadas à vibração e à rotação molecular.²⁸

No equipamento de FTIR utiliza-se radiações contendo todos os númros de onda de interesse (5000 - 400 cm⁻¹) e o feixe inicial é separado em dois feixes, conforme mostrada naFigura 19.

Um dos feixes percorre uma distância fixa e o outro, uma distância variável (espelho móvel). Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes obtém-se uma seqüência de interferências construtivas e destrutivas e conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Uma transformada de Fourier converte o interferograma assim obtido que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio de freqüências. A variação do comprimento do pistão ajusta a posição do espelho B e faz variar a distância percorrida pelo feixe B. A transformação de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo de infravermelho. Quando a radiação passa pela amostra, submete-a a uma faixa larga de energia.

Em princípio, a análise desta faixa dá origem ao espectro completo do infravermelho da amostra. A totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com grande ganho de tempo, pela distância percorrida pelo espelho móvel é possível obter resoluções extremamente altas (maior e igual a 0,001 cm⁻¹). O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído e espectros excelentes podem ser obtidos com pouca amostra. ^{28,29}



Figura 19 – Esquema de um espectrômetro de FTIR.

2.7.4 Espectroscopia UV-VIS

Espectroscopia UV – VIS é o estudo da interação entre a matéria e a radiação eletromagnética na região do ultravioleta e do visível. Os elétrons que estão localizados nas ligações covalentes podem transitar de um nível de energia para outro. Por exemplo, os elétrons de uma orbital molecular ligante π podem ser promovidos para um orbital molecular antiligante π *. Desta maneira, um átomo ou molécula pode absorver radiações de energia do espectro eletromagnético passando de um estado de energia E" para E'(estado de energia mais elevado) e voltar ao estado fundamental emitindo o mesmo equivalente de energia absorvida. A espectroscopia molecular mede as variações energéticas que ocorrem numa molécula quando absorve ou emite frequências de radiação eletromagnética e

correlaciona estas variações com a estrutura molecular da substância em particular.^{5,29}

Como já foi mencionado anteriormente, quanto maior o número de ligações duplas conjugadas que um composto tem, maior será o comprimento de onda ($^{\lambda}$) em que o composto absorve a luz. Isto significa que a diferença de energia (Δ E) da transição eletrônica é menor. À medida que se aumenta a conjugação das ligações múltiplas diminui a diferença de energia entre os Orbitais Moleculares HOMO (orbital Molecular de mais alta energia ocupado por um par de elétrons) e LUMO (orbital Molecular de mais baixa energia desocupado) conseqüentemente o composto absorve a comprimentos de onda maiores.^{29,30}

O instrumento usado na espectroscopia UV-VIS é chamado de espectrofotômetro. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em um certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) é passada pela amostra. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. A intensidade da luz incidente é simbolizada por I_0 , e a intensidade da luz transmitida é simbolizada por I. A transmitância da amostra é definida pela razão (I / I_0), a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância (%T). A partir dessa informação, a absorvância de ambos é determinada para um certo comprimento de onda ou como uma função de uma faixa de comprimentos de ondas.

As amostras podem ser sólidas, gasosas ou líquidas. Se líquidas, são colocadas em uma cela transparente (ou seja, que não absorve radiação na faixa de comprimentos de onda usada), comumente chamada de cubeta. Esta é enchida com a amostra líquida e inserida no espectrofotômetro. ^{31, 32}

2.7.5 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de Raios X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente (ou seja, sem perda de energia) pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina (conforme é mostrado na Figura 20), apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que os efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. 5,33,34,35

Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, conforme Equação 1 e Figura 21:

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$
 (1)

em que λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, "*n*" a um número inteiro (ordem de difração), "*d*" à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).



Figura 20 – Estrutura cristalina de NaCl mostrando o arranjo regular dos íons Na⁺¹ Cl⁻¹.



Figura 21- Difração de Raios X no plano cristalográfico e a incidência do ângulo **9** eque expressa a condição da Lei de Bragg.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas

sejam, por conseqüência, distintas para os diversos planos cristalinos. 5,33

2.7.5.1 Determinação da Cristalinidade via (DRX)

O método mais comum e preciso para determinar a cristalinidade de polímeros semicristalinos é a difração de Raios-X. O ângulo utilizada em polímeros fica na região de 2 θ entre 3 e 50°. Do difratograma obtido separa–se a contribuição da fase cristalina da fase amorfa. O método mais simples é o de determinar o halo amorfo manualmente como uma curva sob os picos cristalinos de difração. Este método se torna mais confiável quando se dispõe de um padrão de difração de raios-X de uma amostra totalmente amorfa. Porém, é possível determinar a cristalinidade do material na ausência de um padrão de amostra 100% amorfo, isso se dá a partir de ajustes matemáticos de cálculo de área das curvas, considerando-se também o modelo de duas fases em sistemas semi-cristalinos para realizar os ajustes. A determinação da cristalinidade por DRX pode ser estimada subtraindo-se o halo amorfo das curvas e calculando-se a relação entre a área da curva resultante (contribuição cristalina) denominado Ar_c e a área da curva inicial (contribuições cristalinas e amorfas) denominado Ar_{c+a} conforme .Equação 2.

$$\frac{Ar_c}{Ar_{c+a}}X100$$
 (2)

A Figura 22 mostra o limite entre as frações cristalinas e amorfas de um padrão de difração típico de polipropileno isotáctico. A região A_a mostra a área correspondente ao halo amorfo e as áreas situadas acima desta, correspondem às áreas cristalinas³⁶.



Figura 22 – Padrão de difração típica para o i-PP, mostrando a divisão entre fase a amorfa e a cristalina do material.

2.7.5.2 Refinamento da estrutura pelo método dos mínimos quadrados

O método dos mínimos quadrados são implementados em diversos programas para refinamento, ou ajuste dos parâmetros da estrutura, nos quais o modelo é proposto com base nos dados de difração. O modelo deve ser o mais próximo possível do real e conter todos os elementos da estrutura.³⁷

Dados experimentais estão sujeitos a erros sistemáticos e aleatórios. No método dos mínimos quadrados é considerado o fato de que a equação da reta, Y = m0X + b0, pode servir como bom modelo para o ajuste dos dados. Isso se deve ao fato de que dois pares de valores X e Y fornecem uma única solução para as constantes *m*0 e *b*0, de modo a ter o melhor ajuste para o conjunto completo de dados observados.

Primeiramente o difratograma obtido foi indexado (isto é, identificaram-se as reflexões de Bragg, atribuíndo-se-lhes os índices de Miller por comparação com as

tabelas JCPDS ³⁸) e calcularam-se as distâncias interplanares correspondentes aos planos cristalográficos, usando a lei de Bragg (Equação 1).

O i-PP utilizado nesta pesquisa é classificado como i-PP α e apresenta estrutura monoclínica, por isso este sistema será o enfoque do presente trabalho. Os cristais deste sistema em geral apresentam apenas um eixo de simetria binário, ou um único plano de simetria, ou a combinação de ambos. Possuem três eixos cristalográficos, todos com comprimentos diferentes (a, b e c). Dois eixos formam um ângulo oblíquo entre si (α', β', γ') conforme células monoclínicas simples e de face centrada mostradas na a Figura 23. Para calcular os parâmetros a, b e c e o ângulo β' utilizou-se a Equação 3 para o calculo da distancia interplanar hkl da célula monoclínica. ^{18,20,22,34,39,40}Os parâmetros de rede e o ângulo constituem-se nas incógnitas do problema. As distâncias interplanares, por sua vez, são os dados de entrada para o ajuste. O método dos mínimos quadrados é uma técnica de otimização matemática que procura encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e os dados observados (tais diferenças são chamadas de resíduos).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta'} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta'}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta'}{ac} \right)$$
(3)



Figura 23- Célula monoclínica A) simples e B) de face centrada.

O algoritmo consiste em um estimador que minimiza a soma dos quadrados dos resíduos da regressão, de forma a maximizar o grau de ajuste do modelo aos dados observados. Um requisito para o método dos mínimos quadrados é que o fator imprevisível (erro) seja distribuído aleatoriamente e que esta distribuição seja normal e independente. Outro requisito não obrigatório, mas que simplifica consideravelmente o procedimento é que o modelo seja linear nos parâmetros, ou seja, que as variáveis apresentem uma relaçã linear entre si.⁴¹

Define-se o parâmetro chi-quadrado (χ^2) que quantifica o desvio dos dados de entrada em relação ao modelo ajustado. Quanto menor o valor de χ^2 , melhor é o ajuste descrito pelo modelo. O valor de χ^2 é calculado por meio da Equação 4:

$$\chi^{2} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (d_{i} - \overline{d}_{i})^{2}}{n-2} \qquad (4)$$

Em que, \overline{d}_i representa o valor do espaçamento interplanar previsto pelo modelo a e soma sobre i percorre os *n* planos indexados.⁴²

2.8 Ensaios Mecânicos

Um ensaio mecânico, no presente contexto, é definido como qualquer procedimento onde uma amostra padrão é submetida a um determinado estado de tensão, respondendo com o desenvolvimento de um dado estado de deformação. Como explicitado no capítulo 1, um dos objetivos principais deste trabalho é correlacionar resultados obtidos em ensaios mecânicos macroscópicos com curvas de Indentação Instrumentada obtidos no mesmo material. Esta seção, portanto, irá descrever os ensaios utilizados neste trabalho.^{5,6,10}

2.8.1 Resistência à tração

Esta é uma das mais importantes indicações de resistência de um material. A resistência à tração, de um modo geral é a capacidade relativa dos materiais de resistir estaticamente às tensões aplicadas e é possível determinar o quanto o material estende ou deforma antes da ruptura.

Este é um dos mais importantes ensaios utilizados na caracterização da resistência de um material. A resistência à tração, de um modo geral é a capacidade relativa dos materiais de resistir a tensões estáticas aplicadas sendo comum também determinar-se o quanto o material estende ou deforma antes da ruptura, o que define a ductilidade do material.

O ensaio de tração é realizado usando-se corpos de prova padronizados, por exemplo aqueles definidos na norma ASTM D 638-08. Esta norma especifica geometrias distintas em função de fabricação, por exemplo para amostras obtidas por injeção (Figura 24 a) ou por moldagem por compressão (Figura 24 b).⁴³



Figura 24 - Geometria do corpo de prova para o ensaio de tração segundo a norma ASTM D 638-08.

O corpo de prova é preso nas extremidades e fixados à máquina de ensaio por garras que estão fixadas à máquina. Em máquinas convencionais a amostra é fixada com o comprimento alinhado com a direção vertical e a garra inferior é fixa na coluna da máquina, enquanto a garra superior é fixa em um travessão móvel. Em geral as garras possuem um mecanismo articulado que permite o auto-alinhamento da amostra, evitando o surgimento de componentes de flexão ou torção durante o ensaio. Por meio do deslocamento do travessão se aplicam cargas opostas de magnitude F (normalmente monitoradas por uma célula de carga), da mesma forma o comprimento instantâneo da amostra é registrado (diretamente por transdutores especiais chamados de "extensômetros" ou indiretamente pela posição do travessão). Medidas simultâneas de F e L podem ser feitas continuamente durante o ensaio de tração, para produzir um gráfico de F em função da variação de comprimento, ΔL conforme Equação 5:

$$\Delta L = L - Lo \quad (5)$$

em que L_0 é o comprimento inicial sob carga zero (em ensaios com extensômetros corresponde à distância padrão de abertura do instrumento, já em ensaios sem extensômetro esta quantidade é estimada a partir da geometria da amostra) e L é o comprimento sob a carga F.

A tensão de engenharia, σ , é definida pela Equação 6 :

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \qquad (6)$$

 σ = tensão,

F = força nos limites pré-determinados.

Onde A₀ representa a área transversal inicial do corpo de prova.

As deformações de engenharia, ε , da mesma forma, são calculadas utilizando Equação 7:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{Lo} \qquad (7)$$

em que:

 ε = deformação,

 ΔL = variação de comprimento.

Sob carga a deformação obtida pode ser dividida em duas parcelas, deformação plástica e elástica. A deformação elástica obedece a Lei de Hooke no

qual a deformação é proporcional à força aplicada (por unidade de área)e desaparece quando a tensão é removida.^{5,6,10}

A deformação plástica ocorre por meio do mecanismo de escoamento. O escoamento relativo das moléculas ocorre após atingirem níveis de tensão suficiente para produzir deformações irreversíveis. Após iniciarem o escoamento, as moléculas são orientadas na direção da solicitação e, apenas ao atingirem um grau elevado de orientação conforme é mostrado na Figura 25 começa o processo de ruptura propriamente dito. O estágio de deformação irreversível em polímeros dúcteis como o aqui estudado ocorre acompanhado pelo fenômeno de empescoçamento (Figura 26).^{5,6,10}



Figura 25 - Moléculas orientadas na direção da solicitação aplicada por meio do ensaio de tração.



Figura 26 - Formação do empescoçamento no ensaio de tração.

A partir do ensaio de tração definem-se os parâmetros: limite de proporcionalidade, tensão de escoamento, tensão de ruptura entre outros.

2.9 Indentação

No inicio do século passado, com a necessidade de utilização de materiais de alta dureza, foi necessário desenvolver um teste rápido para controle de qualidade que levasse em consideração a dureza do material. A maior parte dos testes que medem a dureza do material baseia-se em alguma forma de indentação. ^{5,44}

Em 1900 Brinell desenvolveu o primeiro teste normatizado (norma ASTM E 10-78), no qual, um penetrador esférico é forçado na superfície do material a ser testado causando uma indentação. Essa indentação é medida e convertida em um numero HB, definido pela razão entre a carga aplicada e a área da indentação produzida. O ensaio Brinnel possui algumas limitações: 1) o penetrador é feito de aço, e, portanto, só é possível testar materiais menos resistentes, caso contrário, a deformação do penetrador pode induzir um erro significativo na medição. 2) em razão da forma esférica do penetrador e das cargas elevadas do ensaio, o teste Brinell não podem ser realizados em filmes finos e em pequenas amostras.^{5,6,44}

O desenvolvimento de materiais mais duros, com uma estrutura de grão mais fino motivou Rockwell (1919) e Vickers (1925) a desenvolver outros testes de dureza. As diferenças entre os métodos Brinell, Rockwell e o método Vickers estão resumidos na Tabela 1.^{5,6,44}

Atualmente os testes de indentação são muito utilizados no controle de qualidade de materiais. O seu sucesso se dá pelo fato de que o teste é não destrutivo, a amostra não sofre fratura e nem ocorre deformação excessiva nela, e é necessário somente uma pequena quantidade de material para se realizar o ensaio. A dureza não é, entretanto, uma propriedade intrínseca do material, pois seu valor depende da geometria do ensaio.^{5,44}
	Brinell	Vickers	Rockwell
Formato	F	F	F F1>F F F F1>F F
do			
Indentador		\vee	
(vista			
lateral)			
Indentador	Esfera de aço	Pirâmide de	Cone de Esfera de aço
		diamante	diamante
Área de			
contato			d
residual	d	d	$\rightarrow d \leftarrow$
(vista			
superior)	•	_	
Descrição	Determinação do	Determinação da	Diferença na profundidade
do Método	diâmetro	diagonal residual	(permanente) de penetração (h)
	residual (d)	(d)	
Dureza			
	$BNH = \frac{F}{\pi}$	$H_{Vickers} = \frac{1,8544xF}{r^2}$	$R_{A ou C} = N - \frac{1}{S}$
	$\frac{\pi}{2}D(D-\sqrt{D^2}-d^2)$	d^2	com N e S constantes

Tabela 1- Diferenças entre os métodos Brinell, Rockwell e o método Vickers.

2.10 Indentação Instrumentada

Desde o início da década de 70, técnicas de micro e nanoindentação foram desenvolvidas e hoje são amplamente disponíveis. No ensaio de indentação instrumentada o deslocamento do penetrador e as profundidades alcançadas são registradas simultaneamente durante o processo de carregamento e de descarregamento. Estes instrumentos também permitem o controle preciso da aplicação da carga e a aplicação com precisão de cargas tão pequenas quanto um micro Newton e profundidades na faixa de nanometros, assim surgiu a expressão nanoindentação.^{44,45,46}

A indentação instrumentada é uma técnica utilizada para medir a dureza pequenas regiões de uma microestrutura.⁴⁵ Além de dureza é possível obter também outros dados como módulo de elástico, limite de escoamento, tensões residuais, coeficiente de encruamento (metais),viscoelasticidade de polímeros, tenacidade a fratura de materiais que apresentam comportamento frágil.^{46,47,53}

A técnica de indentação não se limita apenas à materiais cerâmicos e metálico sendo utilizada com êxito para caracterização de materiais poliméricos, para determinação de dureza, módulo de rigidez, fluência e plasticidade. ^{48,49,50,51,52, 53,54,55}

Baseado nos conceitos da mecânica do contato entre um indentador rígido e um sólido elasto-plástico, por meio de análise dimensional e simulações por elementos finitos é possível determinar dureza, módulo elasticidade a partir dos ajustes das curvas de carregamento–descarregamento e por equações que relacionam as propriedades mecânicas com estas curvas.⁵⁶

Quando dois sólidos são colocados em contato pode ocorrer um contato conforme ou um contato não conforme de acordo com que mostra a Figura 27.



Figura 27- (a) Contato conforme (b) Contato não conforme.⁵⁷

Contato conforme ocorre quando as superfícies dos corpos se ajustam perfeitamente em termos microscópicos (conforme mostrado na Figura 27a).Contato não conforme ocorre quando as superfícies dos dois corpos não são similares (conforme mostrado na Figura 27b). Quando dois sólidos de revolução com geometria não conforme estão em contato, eles se tocam inicialmente em um único ponto ou ao longo de uma linha, à medida que uma força é aplicada, pressionando uma superfície sobre a outra, as deformações elásticas resultantes, levam a formação de uma pequena área de contato.⁵⁸

Hertz (1982) apud Rodriguez,S.A.⁵⁶ propôs teorias que permitem calcular o campo de tensões e deformações dos corpos em contato bem como a pressão exercida e sua distribuição nestes corpos conforme mostrado na Figura 28.^{45,46,56,59}



Figura 28 - (Representação esquemática do contato entre uma superfície elástica plana e a) esfera rígida (conjunto 1 Tabela 2) e b) esfera elástica (conjunto 2 Tabela 2).⁵⁶

	Conjunto 1	Conjunto 2
	(indentador	(indentador
	rígido)	elástico)
Deslocamento normal da superfície do	0	U _{z1(2)}
indentador (U_{zi})		
Deslocamento normal da superfície do	$U_{z^{2(1)}}$	U _{z2(2)}
indentada (U_{z^2})		
Deslocamento radial da superfície do	0	<i>U</i> _{r(2)}
indentada (U_r)		
Raio de contato (a)	a ₍₁₎	a ₍₂₎
Força total da indentação comprimindo	P ₍₁₎	P ₍₂₎
os sólidos (P)		
Distância de aproximação mutua	δ (1)	δ (2)
indentador - corpo indentado (δ)		
Profundidade de indentação sob	h ₍₁₎ =δ ₍₁₎	h ₍₂₎
superfície original da superfície		
indentada (h).		
Módulo elástico do corpo indentado (ν)	V ₍₁₎	V ₍₂₎
Módulo elástico do indentador (E_i)	∞	Ei
Coeficiente de Poisson do indentador (0	Vi
(ν_i)		
Módulo reduzido (E_r)	E/(1-√²)	$[(1-v^2)/E+(1-v_i^2)/E_i]^{-1}$

Tabela 2 - Propriedades elásticas e geometria do contato das superfícies. (Rodriguez,S.A)⁵⁶

Conforme Hertz (1982) apud Rodriguez,S.A.⁵⁶ quando dois sólidos de revolução com superfícies lisas e não conforme em contato sem atrito (conforme Figura 28), com propriedades elásticas e geometria (conforme descrito na Tabela 2 para indentador rígido e elástico), o modo no qual a pressão de contato é distribuída pode ser expressa conforme Equação 8:

"

$$P = P_o \left[1 - (r/a)^2 \right]^{1/2}$$
 (8)

Onde r é a distancia radial desde o eixo de simetria da indentação. No momento que ocorre a distribuição da pressão, ocorre a produção de deslocamentos normais a superfície U_{zi} i=1,2 conforme Equação 9 :

$$U_{zi} = \frac{1 - v2}{E} \frac{\pi P_o}{4a} \left(2a^2 - r^2 \right) \longrightarrow r \le a$$
(9)

Pelas condições de contorno, os deslocamentos podem ser expressos conforme Equação 10:

$$\bar{U}_{z1} + \bar{U}_{z2} = \delta - (1/2R)r^2$$
 (10)

no qual, R é o raio da indentador , para superfícies planas utilizando-se um indentador do tipo esférico. A pressão atuando é idêntica para as duas superfícies em contato, sendo assim o módulo reduzido pode-se escrever conforme Equação 11:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-v^2)}{E} + \frac{(1-v_i^2)}{E_i}$$
(11)

obtêm-se a Equação 12 substituindo U_{z1} e U_{z2} na Equação 9.

$$\frac{\pi P_0}{4aE_r} (2a^2 - r^2) = \delta - (1/2R)r^2$$
 (12)

A força total comprimindo os sólidos relaciona-se com a pressão conforme Equação 13.

$$P = \frac{2}{3} P_0 \pi a^2$$
 (13)

o raio de contato, o deslocamento de mutua aproximação e a pressão denominada máxima é apresentada na Equação 14,15,16 e 17:

$$a = \frac{\pi P_0 R}{2E_r} = \left(\frac{3PR}{4E_r}\right)^{1/3}$$
 (14)

$$\delta = \frac{\pi a P_0}{2E_r} = \frac{a^2}{R} \left(\frac{9P^2}{16E_r^2}\right)^{1/3} (15)$$

$$P = \frac{4\sqrt{RE_r}\delta^{\frac{1}{3}}}{3} \quad (16)$$

$$P_0 = \frac{3P}{2\pi a^2} = \left(\frac{6PE_r^2}{\pi^3 R^2}\right)^{\frac{1}{3}}$$
(17)

Após o ensaio de dureza, a área de contato projetada na superfície pelo penetrador Ac é conforme Equação 18 :

$$A_{c} = \pi a_{c}^{2}$$
 (18)

Derivando-se a carga em relação a profundidade de indentação conforme Equação 16, obtém – se a Equação 19, no qual $dP/d\delta$ é denominado rigidez de contato conforme Equação 20.

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (19)$$

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \qquad (20)$$

No caso em que a teoria de Hertz é aplicável, pode-se esperar curvas $P-\delta$ e áreas de contato idênticas na indentação de sistemas com valores de módulos reduzidos E_r idênticos. Isso se torna possível porque se $E_{r(1)} = E_{r(2)}$, $h_{(1)} \neq h_{(2)}$ e $\delta_{(1)} = h_{(1)} = \delta_{(2)}$, da Equação 15, pode-se concluir que $a_{(1)} = a_{(2)}$ e $P_{(1)} = P_{(2)}$.

Para uma análise coerente dos resultados provenientes do ensaio de dureza torna-se necessário conhecer alguns parâmetros.

Como mostrado anteriormente o ensaio envolve movimentar o indentador para a superfície do material, aplicar uma carga P e medir as forças e o deslocamento associado com o processo de indentação conforme Figura 29.⁶⁰



Figura 29 - Esquema representativo do processo de indentação antes, durante e após a indentação.



Figura 30 - Parâmetros para análise dos dados da curva descarregamento x profundidade de indentação.

Nas Figuras 29 e 30 tem-se que:

- h max é a profundidade máxima de indentação,

- a'é a semi-diagonal residual projetada na superfície,

- *hs* é a profundidade de deflexão da superfície ao redor do perímetro de contato penetrador/superfície da amostra,

- hc é a profundidade de contato,
- hf é a profundidade residual.

Como o descarregamento de $h \max$ para hf é elástico, para o punção cônico, a equação de Sneddon determina a profundidade do perímetro de contato em relação à superfície (Equação 21):

$$hs = \left(\frac{\pi - 2}{\pi}\right)(h - hf) \qquad (21)$$

Segundo Sneddon , para $h = h \max$, a carga se relaciona com a profundidade elástica desta maneira⁴⁸ (Equação 22) :

$$(h - hf) = 2\frac{P}{S} \tag{22}$$

Substituindo a Equação 21 na Equação 22 e considerando $P = P \max$ (Equação 23):

$$hs = \left[\frac{2(\pi - 2)}{\pi}\right] \frac{P \max}{S}$$
(23)

Ou (Equação 24)

$$hs = \varepsilon' \frac{P \max}{dP / dh}$$
(24)

Em que ε ' (para penetradores cônicos é aproximadamente 0,7268 e para qualquer paraboloide de revolução é 0,7500) é uma função particular do tipo de geometria do penetrador. Depois de determinado o hs, pode se obter hc, essa relação pode ser visualizada nas Figuras 29 e 30 (Equação 25):

$$hc = h \max - hs \tag{25}$$

Portanto (Equação 26):

$$hc = h \max - \varepsilon \frac{P \max}{S}$$
 (26)

Duas metodologias são aceitas pela norma ISO/FDIS 14577-1N; ISO, 2002⁶¹ para determinação da rigidez de contato e módulo de elasticidade para os ensaios instrumentados de dureza. A primeira metodologia foi proposto por Doener e Nix⁶⁰ e a segunda é a metodologia proposta por Oliver e Pharr. ⁴⁶ Doener e Nix⁶⁰ propuseram uma técnica para subtrair a profundidade plástica da profundidade residual *hf* , para a obtenção do módulo de elasticidade e de rigidez de contato. Este método possibilita o cálculo de dureza e as propriedades elásticas do material e assume que durante o descarregamento inicial a área de contato entre a amostra e o indentador permanece constante. Se a área de contato permanecer constante implica em um descarregamento linear. O método é conhecido como método de extrapolação linear (LEM), o qual admite que a curva de remoção da força, ou seja, a curva de descarregamento é linear e utilizando um terço da porção superior da

curva de descarregamento desses pontos é possível calcula-se uma curva de regressão.

A profundidade medida durante a aplicação da força no ensaio de indentação deve incluir tanto a profundidade plástica quanto a profundidade elástica, porém, a contribuição elástica deve ser subtraída dos dados para obtenção da rigidez de contato e módulo de elasticidade, assim se torna necessário determinar a profundidade plástica. Como a geometria do indentador é conhecida, e com a profundidade plástica determinada, é possível obter a área de contato projetada.

A segunda metodologia proposta por Oliver e Pharr⁴⁶ teve suas origens na metodologia proposta por Doener e Nix⁶⁰.

Esta metodologia é conhecida como método da lei da potência de (PLM) e considera que a porção superior da curva de descarregamento não é linear e que seu comportamento pode ser mais bem descrito por uma equação do tipo lei de potência conforme Equação 27.

$$P = A(h - h_f)^m$$
 (27)

em que:

A,m = constantes empíricas obtidas após ajustes dos dados de descarregamento

 h_{f} = profundidade de penetração residual,

h = profundidade elástica.

Conforme Oliver e Pharr⁴⁶ o metodologia proposta por Doener e Nix⁶⁰ não é apropriado, visto que a rigidez de contato muda imediatamente e continuamente durante o descarregamento do indentador na amostra. A área de contato também varia de acordo com a rigidez de contato, e não é constante durante o descarregamento, nem mesmo durante o descarregamento inicial. Pode-se obter a rigidez de contato *S*, derivando *P* em relação *h*, que é dado pela Equação 28.

$$S = mA(h_{\max} - h_f)^{m-1}$$
 (28)

em que:

A, m = constantes empíricas obtidas após ajustes dos dados de descarregamento,

 h_f = profundidade de penetração residual,

h = profundidade elástica.

Para determinação tanto do módulo de elasticidade quanto da dureza do material é necessário determinar a área de contato penetrador/amostra. O valor de dureza (H) representa a pressão que o penetrador exerce sobre a área da amostrae é expressa pela Equação 29.⁶⁰

$$H = \frac{P}{A} \tag{29}$$

em que P é a carga aplicada no ensaio e A é a área de contato entre o penetrador e a amostra. Neste ensaio é possível calcular a dureza universal HU, que leva em consideração a P máxima aplicada pela área em função da profundidade máxima de indentação.^{62,63}

Segundo Oliver e Pharr ⁴⁶, pode-se determinar o módulo de elasticidade (E), conforme Equação 30, onde β é o fator de correção para ajustar os valores obtidos a condições reais de indentação.

$$Er = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}}$$
(30)

Conforme Oliver e Pharr⁴⁶, este fator de correção tem valor 1, porém King ⁶⁴ mostrou que para o caso de indentadores não assimétricos, como os piramidais, o fator de correção β assume o valor de 1,034 para indentador Berkovich e 1,012 para indentadores Vickers.

Jee e colabores⁶⁵ utilizando um nanoindentador de força atômica, compararam os resultados do ensaio de indentação obtidos pela metodologia Oliver e Pharr, com a medição da área de contato e profundidade de indentação por um analisador de imagens. Foram utilizados amostras de polímeros termoplásticos como Polietileno, Poli(metacrilato de metila), Poliestireno entre outros. As profundidades foram medidas utilizando-se como base uma linha paralela traçada a partir da base do triangulo que cruza o ponto mais profundo da imagem. Os resultados obtidos pela análise e pela metodologia proposta por Oliver e Pharr⁴⁶

para as propriedades mecânicas, produziram resultados quase idênticos, provando que a metodologia proposta por Oliver e Pharr pode ser utilizada para polímeros.⁶⁵

No ensaio instrumentado o cálculo para área de contato em função da profundidade de penetração depende da geometria do penetrador. Para penetradores Vickers ideiais a relação entre a área de contato projetada e a profundidade percorrida pelo penetrador é dada pela Equação 31⁴⁶:

$$A = 24,5.h^2$$
 (31)

Alguns autores baseados na metodologia Oliver e Pharr⁴⁶ propuseram equações matemáticas para determinação da área de contato em penetradores não ideais (por exemplo, em função do raio de curvatura na ponta do indentador).^{47,48}A Equação 32 utilizada neste trabalho é a proposta pelo Laboratório de Fenômenos de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP.

$$A_c = 245xh^2x473720799041696xhc - 2347860305372xhc^{0.5}$$
 (32)

2.10.1 Fenômenos "pile - up" e "sink - in"

.

A medida de área de contato de indentação é o principal fator para calcular dureza e módulo de elasticidade do material ^{47,48,49}. A área de contato é afetada pelos efeitos de afundamento ("sink-in") e empilhamento ("pile-up") do material ao longo do penetrador no ensaio de dureza, que resultam respectivamente em uma subestimação ou superestimação da área de contato em função da profundidade da indentação (vide Figura 31).

Giannakopoulos e Suresh⁶⁶ propuseram uma metodologia para determinação da área de contato (A_{max}) incorporando a influência dos efeitos de pile-up e sink- in.

Por meio de simulações por elementos finitos, Giannakopoulos e Suresh ⁶⁶ obtiveram uma relação entre profundidade residual *hf* e $h \max$ conforme Equação 33 e 34.



Figura 31- a) fenômeno "pile-up", b) fenômeno "sink-in". 66

O fenômeno "pile-up" ocorreria quando (Equação 33):

$$0,875 < (hf / h \max) \le 1$$
 (33)

O fenômeno "sink-in" ocorreria quando (Equação 34):

$$0 \le (hf / h \max) < 0.875$$
 (34)

Não ocorreria "sink-in" nem "pile-up" quando a área de contato verdadeira e a área de contato aparente são iguais (Equação 35).

$$(hf / h \max) = 0.875$$
 (35)

É importante notar que os limites de (hf/hmax) = 0 e (hf/hmax) = 1correspondem respectivamente ao sólido elástico ideal e ao sólido plástico ideal.

Casals e Alcalá⁶⁷ quantificaram o grau de empilhamento ou afundamento (ξ) do material no momenta da indentação, pela razão entre a área projetada real de contato (Ac) e a área projetada de uma indentação com profundidade *h* onde não se observa nem "pile-up" nem "sink-in" (A_{ϵ}) conforme Equação 36.

$$\xi = \frac{A_c}{A_{\xi}}, A_{\xi} = fh^2 \qquad (36)$$

em que, f é um parâmetro que depende da geometria do indentador (f = 24,56 para indentador do tipo Berkovich).

As principais características que influenciam a ocorrência de pile-up são a razão entre tensão de escoamento e módulo de elasticidade, encruamento do material sendo dependente também a geometria do penetrador. Assim, se o coeficiente de encruamento (n) do material for conhecido é possível determinar o nível de pile-up pela relação (hf/hmax)^{67,6867}. Segundo Bolshakov e Pharr⁶⁹, por meio de resultados obtidos das simulações por elementos finitos utilizando-se um indentador cônico, a ocorrência do fenômeno *pile-up* é mínimo quando a razão entre hf e hmax é ≤ 0.7 , porém, Casals e Alcalá, concluíram que independente do (n), não há a ocorrência do fenômeno *pile-up* quando a razão hf/hmax < 0,8.

2.11 Química das Radiações

2.11.1 Radiação Ionizante

A química das radiações pode ser definida como o estudo dos efeitos químicos da radiação ionizante de alta energia na matéria. As chamadas radiações de alta energia ou também conhecidas como radiações ionizantes, inclui as radiações eletromagnética, que são raios X (as mais conhecidas), raios gama (γ^+), e partículas que são: partículas alfa (α), partículas beta (β), (o presente trabalho adotará $\alpha^* e \beta^*$) elétrons (e), prótons (p), neutrons (n') e fragmentos de fissão. A radiação de alta energia causa ionização na matéria. Apenas uma parte da energia da radiação pode ser transferida em uma interação e é necessário energia suficiente para quebrar ligações formadas no material. Depois de quebradas é possível uma reconfiguração na estrutura do material depois de algum tempo. ^{12,13,70}

2.11.2 Fontes de radiação

As radiações podem ser emitidas por elementos químicos com núcleos atômicos instáveis, que podem ser encontrados na natureza (como o urânio natural ou o tório das areias monazíticas) ou produzidas pelo homem por meio de reações específicas em aceleradores de partículas ou reatores nucleares. ^{12,13,70,71}

Aceleradores de partículas e tubos de raios-X são fontes de radiação sem a utilização de elementos químicos radioativos. Quando desligados, aceleradores e tubos de raios-X não emitem radiação. Um exemplo são os aceleradores de feixes de elétrons, que são produzidos pelo efeito termoiônico em um filamento aquecido pela passagem de uma corrente elétrica e são acelerados por uma diferença de potencial.

Os feixes de elétrons também são obtidos pelo decaimento de núcleos atômicos excitados. Os elétrons assim obtidos são chamados de radiação beta e são idênticos

aos elétrons da camada eletrônica, diferindo destes apenas quanto à sua origem. 12,71,72

O decaimento alfa acontece quando um núcleo (natural ou produzido artificialmente), em geral pesado, emite uma partícula composta por dois prótons e dois nêutrons, ou seja, por um núcleo de hélio. As partículas alfa são emitidas sempre com a mesma energia. O urânio-238, urânio-235, plutônio-239 e o paládio-231 são exemplos de emissores alfa.^{14,72}

Nêutrons são em geral obtidos a partir da fissão espontânea ou em reações nucleares específicas, pois os decaimentos radioativos por emissão de nêutrons têm uma meia vida curta, dificultando a sua utilização em laboratório.^{70,71}

Na fissão espontânea um núcleo pesado se parte em dois mais leves, emitindo alguns nêutrons, como acontece com o califórnio-252. Em fontes de rádioberílio acontecem reações nucleares em que uma partícula alfa emitida pelo núcleo do rádio é absorvida por um núcleo de berílio e o novo núcleo assim formado decai emitindo um nêutron.

A radiação eletromagnética pode ser produzida em decaimentos radioativos e em reações nucleares, onde a radiação eletromagnética é emitida para retirar o excesso de energia dos núcleos, geralmente após algum outro tipo de decaimento.⁷³ Por ser de origem nuclear (diferentemente dos raios-X, que são de origem atômica) é denominada radiação gama. O cobalto-60, o césio-137 e o sódio-22 são exemplos de elementos que emitem raios gama (além de outros tipos de radiação).^{12,71,72}

2.12 Tipos de Radiação

Existem as radiações em forma de partículas, com carga alfa e beta ($\alpha^* e \beta^*$) e sem carga (n⁺), e radiações eletromagnéticas como raios gama e raios X que são similares à luz visível ou ultravioleta, porém, com comprimentos de onda muito curtos, portanto, os fótons transportam energias bem maiores. O fóton é a partícula incidente capaz de produzir ionização na interação direta com a matéria e ionização secundária, como consequência da interação de outras partículas formadas com excesso de energia. Assim, um fóton incidente pode interagir direta e indiretamente com milhões de moléculas.¹²

Um importante conceito para entendimento de radiação é o de transferência linear de energia, abreviado por L. E. T. (Linear Energy Transfer), e significa quantidade de energia que se perde por unidade de distância percorrida. É normalmente expresso por eV por Ångstrom. A LET é uma função da carga e da energia da partícula, como também da densidade do absorvedor. Varia da seguinte forma: a LET aumenta quando aumenta a densidade do absorvedor e a carga da partícula, e a LET diminui quando a energia da partícula aumenta.^{12,70}

2.12.1 Particulas Alfa α^*

São núcleos de átomos de hélio que perderam ambos os elétrons apresentando, então dupla carga positiva. São emitidas por núcleos radioativos e apresentam energia discreta, característica da desintegração radioisotópica. Polônio 210, por exemplo, emite partículas α^* com energia de 5304 MeV.

Ao passar através da matéria, partículas α^* perdem energia principalmente por colisões inelásticas com elétrons orbitais, o que leva à excitação e à ionização de átomos e moléculas a que pertençam estes elétrons. A grande diferença em massa entre as partículas α^* e os elétrons significa que as partículas a perdem apenas uma pequena fração de sua energia e não são virtualmente desviadas como resultado da colisão. Como uma consequência as partículas a gradualmente diminuem a marcha como resultado de um grande número de pequenas perdas de energia, sem alterar a trajetória. As partículas α^* são as partículas menos penetrantes emitidas por um radioisótopo. ^{12,70,71,72}

2.12.2 Partículas Beta β^*

São elétrons rápidos emitidos por um núcleo radioativo. Em contraste com partículas α^* , as partículas β^* de um elemento radioativo em particular não são todas emitidas com a mesma energia mas com energias variando a partir de zero até um valor máximo E_{β} que é característico do elemento. Estas diferenças são explicadas pelo fato de que no decaimento β^* a energia liberada é levada parcialmente pelas partículas β^* e parcialmente pelos antineutrinos, com a energia total (E_{β}) sendo dividida entre estas duas partículas.⁷⁰

Antineutrinos não apresentam nenhuma carga ou massa e produzem um efeito negligenciável ao passar pela matéria; sua existência foi postulada para permitir a conservação da energia, do momento e do spin no decaimento β .^{70,71}

2.12.3 Nêutrons

São partículas com massa e sem carga. São produzidos quando partículas positivas aceleradas são freadas ou quando a radiação eletromagnética de alta energia interage com a matéria, também podem ser emitidos de radioisótopos. No caso dos nêutrons, não produzem ionização direta na matéria porque não tem carga, mas produzem ionização indiretamente. Interagem quase exclusivamente com o núcleo atômico, provocando reações nucleares. As principais são: espalhamento inelástico e elástico, captura e reação nuclear.^{12,71}

Essas reações dependem basicamente da seção de choque e da energia do nêutron, os quais podem ser: nêutrons térmicos (~ 0,025 eV), nêutrons epitérmicos (entre 0,5 eV e 10 k eV), neutrons rápidos (entre 10 keV e 10 M eV) e neutrons relativísticos (maiores que 10 M eV).^{12,13,70}

2.12.4 Raios X

São radiações eletromagnéticas com comprimento de onda do espectro invisível na ordem de 10⁻⁶ cm. ^{5,12,71}

São produzidos quando um alvo é atingido por uma corrente de elétrons rápidos, tais como aqueles que são acelerados por um campo elétrico no vácuo. Quanto maior o número atômico do alvo, mais eficiente é a produção de raios X. A radiação X tem uma energia contínua de zero até um máximo, que é idêntico àquele do feixe de elétrons.¹²

2.13 Interações da Radiação com a Matéria

Três efeitos podem ocorrer no processo de interação da radiação com a matéria: mudança na estrutura nuclear com a criação de novos isótopos ou elementos, o deslocamento do núcleo acarretando mudanças químicas que levam a ionização, excitação e captura de elétrons.¹²

Embora as radiações ionizantes sejam superiores em energia em comparação com as ligações químicas, as radiações ionizantes perdem energia quando interagem com os elétrons que orbitam nas moléculas, ionizando-as (por exitação), assim é possível gerar íons ou radicais livres.^{70,73}

Uma molécula pode ser ionizada quando uma partícula incide na molécula e a quantidade de energia transferida é menor que o potencial de ionização da molécula, isso pode levar a uma excitação eletrônica, que eleva um elétron de seu estado menor de energia (estado fundamental) para um estado de maior energia , isso torna a molécula instável e reativa quimicamente. Outro modo de ionização é quando uma partícula incide na molécula e a quantidade de energia transferida é maior que a energia de excitação e de ligação dos elétrons na molécula. ^{12,13,14,70,71}

Os principais mecanismos de interação da radiação ionizante com a matéria são: o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produções de pares. A predominância de um efeito ou outro depende da energia do fóton ou da partícula incidente e do numero atômico dos elementos químicos que constituem as moléculas da matéria. 12, 70

2.14 Aceleradores de Elétrons

2.14.1 Feixes de Elétrons

Os feixes de elétrons são radiações ionizantes geradas em aceleradores de elétrons. Estes possuem energia suficiente para romper ligações químicas e iniciar uma reação de polimerização, a Figura 32 apresenta o gráfico em que se demonstra o poder de penetração dos elétrons em função da sua energia. Os elétrons acelerados perdem energia por interações de Coulomb com átomos ou moléculas presentes no material que esta sendo irradiado. Isso resulta na formação de radicais livres, íons, elétrons e átomos, ou moléculas no estado excitado. ¹²



Figura 32- Penetração dos feixes de elétrons em função da energia.

2.14.2 Introdução e princípio de funcionamento

Os aceleradores industriais de elétrons são classificados de acordo com a energia do feixe produzido. Tem-se então, aceleradores de baixa, média e alta energia. Em todos os tipos de aceleradores, os elétrons são produzidos em um cátodo aquecido mantido em uma região de potencial mais elevado. Esses elétrons são acelerados então por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo (a parede externa da janela do feixe). Assim os elétrons adquirem energia suficiente para atravessar a janela de saída que, em geral, é constituída de uma folha fina de titânio com espessuras entre 20 a 40µm. Esse metal apresenta resistência mecânica suficiente para suportar a pressão atmosférica do exterior. Toda a região de produção e aceleração dos elétrons deve ser mantida em alto

vácuo para permitir que a focalização e a aceleração do feixe em direção à janela sejam adequadas. ^{12,70,71}

Os principais tipos de aceleradores de elétrons de baixa energia utilizados nas indústrias são o de cortina e o de varredura. Todos esses aceleradores são blindados e por esta razão podem ser acoplados a uma linha de produção.

Para energias de até 300 k eV, os elétrons emitidos por um filamento longo, podem ser acelerados e mantidos confinados em uma região definida do espaço, de tal forma que obtém-se uma cortina. Em outro tipo de acelerador, os elétrons produzidos em uma fonte pontual, são focalizados e acelerados com um gradiente de potencial no centro de um tubo, formando assim um feixe cilíndrico de elétrons. Esse feixe pode ser movimentado por um campo magnético, produzido por uma bobina que envolve o tubo acelerador. Pode-se então obter uma varredura sobre a superfície de irradiação. ^{12,70,71,72}

Os aceleradores de elétrons irão produzir um feixe de elétrons, cuja dinâmica apresenta uma dependência entre o movimento dos elétrons e parâmetros do campo na estrutura de aceleração, criando forças de interação com o feixe em movimento.

Na Figura 33 é mostrado um acelerador de elétrons comparado a um tubo de televisor, que possui funcionamento parecido com o acelerador.

O produto da intensidade do feixe ou corrente elétrica formada pelos elétrons em movimento (expressa em mA), pela energia do feixe (expressa em eV), corresponde a potência do feixe de elétrons.^{12,71}

A potência média do feixe de elétrons está diretamente relacionada com a taxa de dose de radiação.



Figura 33 – Comparação de um tubo de imagens de um televisor com o acelerador de elétrons.

2.15 Efeito da Radiação em Polímeros

Os polímeros quando expostos a radiação, estão sujeitos a modificações que ocorrem pela reticulação, cisão da cadeia polimérica e enxertia; dessa maneira pode-se utilizar radiação para produzir polímeros enxertados; para a cura de certos sistemas poliméricos e ainda para causar degradação intencional. Outros efeitos também ocorrem como, por exemplo, a oxidação, o aparecimento de cor (amarelecimento), a produção de gases, a formação e saturação de duplas ligações, bem como outros. O aparecimento de cor é devido à formação de grupos cromóforos provenientes do polímero ou de aditivos ^{9,12,70,71}

Durante a irradiação de polímeros pode ocorrer a formação de produtos gasosos, por exemplo, na irradiação de polietilieno ocorre a liberação de hidrogênio molecular e de hidrocarbonetos de baixo massa molar, como CH₄. A quantidade e a composição dos gases dependem da natureza do polímero. Na Tabela 3 são apresentados os polímeros suas cadeias e os gases que liberam. ^{9,12,70,71}

Quando ocorre a reticulação, os polímeros irradiados geralmente liberam principalmente hidrogênio molecular. No caso de polímeros irradiados que degradam, os produtos gasosos consistem em uma grande quantidade de moléculas formadas como resultado da cisão de grupos laterais geralmente de um átomo de carbono quaternário. A produção de gases é consideravelmente afetada pelos seguintes parâmetros: o estado físico do polímero, sua permeabilidade aos gases, a temperatura e a atmosfera durante a irradiação, entre outros. Com a interação da radiação com os polímeros, ocorre a produção de radicais livres, espécies excitadas, cátions, anions. Além disso, os radicais livres e outras espécies podem ficar aprisionadas na matriz polimérica por algum tempo causando o chamado efeito pós irradiação .^{9,12,70,71,74}

Polímero	Mero	Gases formados
Polietileno	-CH ₂ -CH ₂ -	H ₂
Polipropileno	-CH ₂ -CH-	H ₂ ,CH ₄
	I	
	CH_3	
Poliisobutileno	CH ₃	CH ₄
	I	
	-CH ₂ -C-	
	I	
	CH_3	
Poli(acrilato de metila)	-(CH –CH ₂)-	H ₂ ,CO,
	I	CO ₂ ,CH ₄
	COOCH ₃	
Poli(metacrilato de metila)	-CH3-	H _{2,} CO,
	I	CO ₂ , CH ₄ ,
	-CH2-C-	
	I	
	COOCH ₃	
Poli(cloreto de vinila)	-CH2-CH-	HCI
	I	
	CI	

Tabela 3 - Principais polímeros e gases formados durante a irradiação.

Segue abaixo a descrição dos eventos que ocorrem por causa do efeito das radiações ionizantes , sendo que *AB* caracteriza a molécula polimérica e o símbolo ≈⊳ caracteriza a radiação ionizante.⁷⁴

A)Se a energia que foi transferida pela partícula incidente para o elétron orbital da molécula , for maior que a energia de ligação desse elétron, a molécula AB pode ser ionizada, (Equação 37):

$$AB \approx AB^+ + e^- \qquad (37)$$

B) Por causa do processo de ionização, pode ocorrer a fragmentação da molécula
 AB, no qual, B representa o fragmento neutro podendo ser um radical livre,
 (Equação 38):

$$AB \approx AB^{\cdot} + e^{-}$$
 (38)

C) Se a energia transferida para o elétron orbital for menor que aquela requerida para o processo de ionização, pode ocorrer excitação eletrônica, elevando o nível de energia desse elétron orbital para um estado excitado, Equação 39:

$$AB \approx AB *$$
 (39)

D) Este processo pode ser seguido pela dissociação da molécula (que foi excitada eletronicamente) em radicais livres, Equação 40 :

$$AB^* \approx A^{\cdot} + B^{\cdot}$$
 (40)

Ou o que pode acontecer é que a molécula excitada AB^* pode ser desativada, neste caso, o que acontece é a liberação de calor (Q) ou emite um quantum de luz (hv), Equação 41.

$$AB^* \approx AB + Q(ou hv)$$
 (41)

E) Os elétrons primários formados nas etapas A e B são responsáveis pela excitação e ionização de mais moléculas AB, porém quando não possuem mais energia para este processo, perdem o restante de sua energia interagindo com uma molécula neutra conforme evento da Equação 42, ou se recombinam com um íon positivo para formação de uma molécula excitada (evento da Equação 43).

 $AB + e^{-} \approx AB^{-}(ou A^{\cdot} + B^{\cdot})$ (42)

$$AB + e^{-} \approx \triangleright AB *$$
 (43)

Quando ocorre a interação do fóton incidente com o polímero ocorre recombinação elétron cátion gerando polímeros em estados altamente excitados isto em temperatura ambiente, porém à temperaturas menores que -100⁰C, os elétrons secundários ejetados podem ficar aprisionados na matriz.^{12,70,74}

Quando o polímero encontra-se em seu estado excitado, dissipa seu excesso de energia por meio de cisão das ligações da cadeia polimérica. Após a formação dos radicais livres ocorrem as seguintes reações: ^{9,12, 70,71,74}

1)Polimerização

O processo de polimerização pode ser ilustrada na e Equação 44,em que R[·] é o radical livre formado m =Monômero e Rm é o macroradical formado. (Equação 44)

$$R^{-}$$
 +Mm \rightarrow RMm (44)

2) Cisão da Cadeia Principal

A cisão (*lisis* em grego) de cadeias ou o rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação química for superior à energia da ligação, a Tabela 4 apresenta alguns exemplos de energias de ligações químicas (com carbono primário).⁹

Tipo de ligação	Energia de ligação / kJ mol ⁻¹	
C-H primário	432	
C-H secundário	410	
C-H terciário	390	
C-H aromático	460	
C-F	486	
C-CI	340	
C-Br	285	
C-I	214	
C-C	348	
C=C	612	
CEC	838	
CEN	893	
C-0	419	
0-CO	461	
C=O aldeído	742	
C=O cetona	746	
C=O éster	750	
C=O amida	750	
S-S	226	
0-0	138	
O-H	465	
N-CO	360	

Tabela 4 – Tipos de ligações e seus valores de energia de ligação.

Os dois efeitos principais em um polímero submetido à radiação são:

 cisão da cadeia principal ocorrendo como um rompimento aleatório das ligações, o qual reduz a massa molar do polímero;

• reticulação ("crosslinking") que resulta na formação de várias ligações cruzadas tridimensionais, com o aumento da massa molar.

Na cisão ocorre uma quebra aleatória das ligações C — C da cadeia principal a qual redução da massa molar do polímero, promove a formação de gases e insaturação, com a perda de suas propriedades mecânicas. Na Equação 45 é apresentada a cisão localizada em cadeias gerando degradação, onde B e C são moléculas menores que Mm.

O número de cisões é influenciado pela dose na qual o polímero foi submetido.

Reticulação é um processo por meio do qual duas cadeias poliméricas tornam-se unidas por meio de uma ligação covalente de uma molécula simples, resultando em um acréscimo na massa molar média de um polímero. ^{5,75}

Na Equação 46 é apresentada a cisão de ligações gerando ligações cruzadas (reticulação), em que A é a macromolécula com ligações cruzadas.

 R^{\cdot} mMm \rightarrow A (46)

A reticulação geralmente resulta em um aumento da resistência à tração, ao passo que decai a resistência ao impacto, e o polímero torna-se quebradiço com o aumento da dose. Outras alterações de propriedades incluem o aumento de viscosidade, diminuição da solubilidade em solventes, e aumento do ponto de fusão.^{74,75}

4) Enxertia (grafitização de monômeros em polímeros) Equação 47.

R[·] Mn +ma → MmAm (47) As modificações causadas pela radiação ionizante nos polímeros dependem das condições de processo, isto é, tipo de radiação, presença de oxigênio, grau de cristalinidade e homogeneidade do material polimérico que ira absorver a energia, aditivos adicionados aos materiais entre outros.^{12,74,75,76}

Os radicais livres formados durante o processo de irradiação podem recombinar com o oxigênio do ar ou promover a reticulção entre as cadeias. O efeito do oxigênio pode ser explicado por suas reações com os radicais poliméricos, em resultado são formados radicais peróxido. Radicais peróxidos se decompõem resultando em decréscimo da taxa de reticulação ou promovendo a oxidação das moléculas poliméricas. A irradiação de um polímero na presença de oxigênio provavelmente irá produzir peróxidos, que podem, subseqüentemente, levar à degradação da cadeia polimérica. ^{12,13,14,70,71,74,75,76}

2.16 Propriedades dos polímeros irradiados

Existem atualmente diversos segmentos na área de polímeros, que variam desde a área industrial até a área de saúde, e a radiação ionizante pode ser considerada uma alternativa para o desenvolvimento e adequação de novos processamentos nestas áreas.⁷⁶

Colombo^{//}estudou o efeito da radiação por feixe de elétrons nas propriedades da poliamida 6,6 buscando utilizar a reticulação, induzida pela radiação ionizante (com doses de radiação de 70, 100, 150 e 200 kGy), como substituto de aditivos ou cargas. Constatou-se que as mudanças nas propriedades mecânicas da Poliamida 6,6 estão relacionadas com o grau de reticulação induzida pela radiação ionizante, que por um lado aumenta a tração e a resistência à penetração superficial (dureza), diminuindo o desgaste e deixando o material frágil e quebradiço, o que não permite ao material resistir ao esforço de impacto. Para aplicações que requeiram dureza elevada a radiação ionizante pode ser uma boa alternativa. Na área de alimentos Moura⁷⁸ estudou o desempenho de embalagens para alimentos (polipropileno e polietileno) quando submetidos a tratamento por radiação ionozante (de 0 a 30 kGy).

Constatou que estas doses não interferem nas propriedades do polímero principalmente para a dose de 25kGy para esterilização dos filmes.

Musico⁷⁹ estudou o efeito da radiação quando o polipropileno (que é utilizado para fabricação de artefatos médicos) é irradiado com ⁶⁰Co, com doses de 0 a 255 kGy. Constatou que com doses a partir de 100 kGy, o PP apresenta cisão das cadeias principais, porém, para doses de esterilização o aumento da taxa de dose favoreceram a reticulação.

Quando nada parece dar certo, vou ver o cortador de pedras martelando sua rocha talvez cem vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centésima primeira martelada, a pedra se abre em duas, e eu sei que não foi aquela que conseguiu isso, mas todas que vieram antes.

Jacob Riss (1849-1914)

CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O polímero utilizado neste trabalho foi o i-PP HA722J, composto de polipropileno de cor branca fabricado pela Suzano Petroquímica (Polibrasil), classificado como Polibrasil HA722J, é um homopolímero de alta cristalinidade e de baixa fluidez, com rigidez alta, alto brilho e boa transparência. As especificações do material fornecidas pelo fabricante encontram-se no Anexo A.

3.2 Método para Preparação dos Corpos de Prova para Ensaios

Os corpos de prova para ensaio de tração foram obtidos a partir de placas moldadas por compressão, visando minimizar a anisotropia induzida por processamento. Suas dimensões foram adotadas segundo a norma ASTM D-638 para ensaio de tração, adotando-se o modelo IV especificado nesta norma. A prensagem foi efetuada a 190°C com as amostras na forma de grãos em prensa Hidralmac modelo PH4, 10 toneladas com tempo total de 15 minutos sendo 10 minutos sem pressão e 5 minutos com pressão de 8 MPa conforme a norma ASTM D 4703.

Para a conformação dos corpos de prova utilizou-se duas placas metálicas e um molde metálico conforme mostrado na Figura 34. Primeiro posiciona-se um filme de poliéster sobre a chapa metálica, segue-se o molde, preenchendo-se os espaços livres com o polímero em forma de granulos, novamente posiciona-se outro filme de poliéster sobre o polímero cobrindo-o com outra chapa metálica. O conjunto é levado a prensa por 10 minutos para aquecimento e subseqüentemente 5 minutos de prensagem. Rapidamente o conjunto é retirado da prensa e mergulhado em um recipiente contendo água fria. A sequência de confecção do corpo de prova é apresentada no Apêndice I.

É possível obter seis corpos de prova para cada ciclo de prensagem. Os corpos de prova assim obtidos foram submetidos à irradiação por feixes de elétrons.



Figura 34 - Aparatos necessários para confecção do corpo de prova para ensaio de tração.

3.3 Irradiação por Feixes de Elétrons

Para o processo de irradiação foi utilizado o acelerador de elétrons do IPEN usado para pesquisas, com E = 1,5 M eV, corrente i igual a 25 mA e potência máxima igual a 37,5 kW.

O acelerador de elétrons Dynamitron Job 188 fabricado pela Radiation Dynamics Inc., USA e instalado em 1978 no IPEN possui as seguintes características:

- Energia de elétrons: 0,5 a 1,5 M eV selecionável,
- Corrente: 0 a 25 mA, selecionável,
- Taxa de dose: 161,67 kGy/s a 1,07 kGy/s,
- Potência máxima de 37,5kW.

O filamento de tungstênio que gera os elétrons e o sistema de varredura são mantidos em vácuo de 10⁻⁷ Torr fechado por uma janela de titânio.

A área de irradiação tem um diâmetro do feixe de 2,5 cm a 10 cm da janela, com varredura de feixe que varia de 60 a 120 cm. Este acelerador é utilizado para pesquisa e é totalmente construído em alumínio, como mostra a Figura 35.



Figura 35- Acelerador de elétrons Dynamitron Job 188.

O acelerador Dynamitron Job 188 é utilizado para o desenvolvimento de pesquisas em diversas áreas, entre elas:

- Crosslinking nos isolantes de fios e cabos elétricos;
- Vulcanização de borrachas;

- Crosslinking em tubos termo-retrátil e poliméricos;
- Tratamento de águas e esgotos (efluentes industriais, domésticos e lodos);
- Cura de tintas e vernizes;
- Esterilização de tecidos;

- Tratamento de gases industriais.

O acelerador Dynamitron Job 188 do Centro de Tecnologia das Radiações pertencente ao Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (CTR/IPEN), foi utilizado para irradiar o i-PP Prístino usando os seguintes parâmetros:

- Material: Polipropileno HA722J Densidade: 0,9 g/cm³ Espessura: 3 mm Energia:1,103M eV Largura do Feixe: 100 cm Scan:71,5% Corrente do Feixe: 4,74 mA
- Velocidade da bandeja: 6,72 m/min

Taxa de dose: 23,39kGy/s

As amostras de i-PP foram submetidas a doses de radiação de 20, 40, 60, 100, 200, 300kGy. Os corpos de provas foram colocados em bandejas conforme Figura 36 e levadas continuamente por meio de esteira para o feixe de elétrons, e assim a bandeja faz o trajeto repetidamente até completar o ciclo necessário para obtenção da dose desejada. Por exemplo, para irradiar o corpo de prova com 300kGy com 3 mm de espessura, foi necessário que a bandeja passasse pelo feixe de elétron 60 vezes ou seja, dando 30 voltas.



Figura 36- Corpos de prova presos nas bandejas para irradiação do material.

3.4 Ensaios Mecânicos

3.4.1 Ensaio de tração

O ensaio mecânico de tração foi realizado em uma Máquina Universal Instron 5567 com célula de carga de 1 kN ,(conforme mostrado na Figura 37) pertencente ao laboratório de Ensaios Mecânicos do IPEN, com corpos de prova do tipo IV obtidos por prensagem conforme Apêndice I de acordo com a norma ASTM-D 638. Foram ensaiados 10 corpos de prova descartando-se resultados visivelmente falhos. A velocidade de 50 mm/min foi adotada para o ensaio, e a deformação foi medida pela posição do barramento móvel, isto é, sem o uso de extensômetro.


Figura 37 - Máquina Universal de Ensaios Instron 5567 pertencente ao laboratório de Ensaios Mecânicos do IPEN.

3.4.2 Equipamento para Ensaio de Indentação Instrumentada

O ensaio de indentação instrumentada foram realizados no micro indentador instrumentado Fischerscope H100V (Figura 38), usando o indentador (penetrador) de diamante tipo Vickers, pertencente ao Laboratório de Fenômenos de Superfícies(LFS) do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP. Esse equipamento permite a aplicação de cargas variando de 1mN a 1000 mN e registra a profundidade de penetração em função da carga aplicada. Além disso, permite o controle das taxas de carregamento e descarregamento, manutenção à carga máxima por determinados períodos de tempo, determinação do passo entre indentações (mínimo de 10 μ m) e definição do número e posição das indentações em ensaios seqüenciais.



Figura 38 - Micro indentador instrumentado Fischerscope H100V pertencente ao LFS do Departamento de Mecânica da Escola Politécnica da USP.

3.4.3. Procedimentos de ensaio de indentação

As amostras submetidas a ensaios de indentação instrumentada foram irradiadas com 20, 40, 60, 100, 200, 300kGy, mantendo a carga máxima $P \max$ e a velocidade de carregamento constante, variando somente o tempo de fluência (o tempo em que se mantém a carga máxima ou $P \max$), os parâmetros do ensaio estão apresentados na Tabela 5.

Para ser submetido ao ensaio de indentação instrumentada, o corpo de prova deve satisfazer alguns requisitos como, por exemplo, ter baixa rugosidade a fim de garantir o paralelismo da mesma no momento do ensaio, por isso se torna necessário uma preparação.

Tabela 5 - Parâmetros de Carregamento de Fluência e de Descarregamento (constantes para todas as indentações).

Carregamento			Fluência			Descarregamento		
<i>P</i> max	N⁰ de	∆t entre	N⁰ de	∆t entre	Tempo	Nº de	∆t entr <u>e</u>	
(mN)	pontos	pontos	pontos	pontos	de	Pontos	Pontos	
					fluência			
					(s)			
150	60	0,5	41	0,5	20 e 60	100	0,5	

3.4.3.1 Preparação dos Corpos de Prova para Ensaio de Indentação Instrumentada

Para garantir a planicidade dos corpos de prova de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy, foram submetidos em água ao lixamento manual com 6 lixas: 220, 320, 400, 600, 1000, 4000 mesh. Em seguida foi submetido à polimento em tecido com detergente liquido conforme mostra é mostrado na Figura 39. Depois as amostras foram secadas e acondicionadas em algodão para proteção das faces



Figura 39 - Polimento do corpo de prova de polipropileno em tecido com detergente líquido para retirar marcas superficiais que não foram retiradas no processo de lixamento.

3.5 Técnicas de Caracterização

3.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

O ensaio de DSC foi empregado no presente trabalho, com o objetivo de identificar diferenças entre as temperaturas de fusão do i-PP Prístino irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200, 300 kGy.

3.5.1.1 Preparação do corpo de prova para ensaio térmico de DSC

O ensaio de DSC realizado seguiu a norma ASTM D 794-82 para ensaio térmico⁸⁰. As amostras foram transformadas em pó manualmente com o auxílio de uma espátula. Os corpos de prova apresentaram aproximadamente 5,0 mg de massa. O pó foi submetido à compactação dentro do cadinho para aumentar a área de contato garantindo a precisão do ensaio.^{81,82}

3.5.1.2 Equipamento para ensaio de DSC

O ensaio foi realizado no equipamento DSC- 50 SHIMADZU Diferencial Scanning Calorimeter conforme Figura 40 que pertence ao Laboratório de Análises Térmicas do Instituto de Pesquisas Energéticas do IPEN (CTR). Esta máquina possibilita a determinação qualitativa e quantitativa de transições de fase, tais como transição vítrea, fusão, cristalização, decomposição, cura.



Figura 40 - Equipamento DSC - 50 SHIMADZU Calorímetro Exploratório Diferencial.

3.5.1.3 Parâmetros utilizados para ensaio de DSC

Como referência, foi-se utilizado o cadinho vazio. O ensaio foi realizado em atmosfera a ar a um fluxo de 50 ml/min e o cadinho era de alumínio selado com tampa de alumínio, conforme Figura 41.



Figura 41- À direita o cadinho com PP HA722J e a esquerda o cadinho de referência vazio.

Os seguintes parâmetros foram adotados: Temperatura inicial: 25°C, Taxa de aquecimento: 10 °C/ min, Proteção gasosa por fluxo de nitrogênio.

As amostras foram analisadas durante o segundo ciclo de aquecimento, que se seguiu a um primeiro ciclo que tem como objetivo homogeneizar a amostra.

3.6 Ensaio Térmico de Termogravimetria - TGA

O ensaio de termogravimetria (TGA) foi utilizado no presente trabalho, com o objetivo de identificar a temperatura de degradação do i-PP Prístino irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300 kGy.

3.6.1 Equipamento para Ensaio de Termogravimetria

O ensaio foi realizado no equipamento TGA - 50 SHIMADZU que pertence ao Laboratório de Análises Térmicas do Instituto de Pesquisas Energéticas do IPEN, conforme Figura 42. Este equipamento possibilita a verificação da temperatura de decomposição do polímero.



Figura 42 - Equipamento de termogravimetria, TGA - 50 SHIMADZU.

3.6.1.2 Parâmetros utilizados para ensaio de Termogravimetria

Os ensaios de termogravimetria foram realizados em atmosfera de ar, as amostras apresentavam massa de aproximadamente 5 mg, em cadinho de platina, faixa de temperatura inicial de 30°C e a tempera tura final entre 500 e 600°C, por fim a razão de aquecimento de 10°C/min com taxa de fluxo de 50ml/min. Tendo como objetivo verificar a temperatura de decomposição do polipropileno irradiado e não irradiado.

3.7 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de marca Rigaku modelo Multiflex pertencente ao laboratório de Difração de Raios X do IPEN. Os padrões foram coletados numa geometria θ - 2 θ de feixes paralelos. A radiação utilizada correspondeu a *Cu K_a* produzida por um tubo de cobre (anodo de cobre) e o comprimento de onda corresponde a (1.54184 Å). O equipamento foi operado com tensão de 40 Kv e corrente de 20 mA, o intervalo angular de contagem foi de 3º a 90º em 2 θ , o passo angular 0,2 graus e o tempo de contagem foi de 2 minuto. O grau de cristalinidade foi estimado subtraindo-se o halo amorfo das curvas e calculando-se a relação entre a área da curva resultante (contribuição cristalina) e a área da curva inicial (contribuições cristalinas e amorfas).

3.8 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Esta análise foi realizada no equipamento Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR pertencente ao laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, conforme mostrado na Figura 43. A análise foi realizada no i-PP irradiado com doses de 0, 20, 40, 60, 100, 200, 300 kGy em filmes finos com espessura conforme mostrado na Tabela 6. O espectro foi coletado no modo transmissão e constitui-se de um acúmulo de 128 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.



Figura 43 – Equipamento Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR.

3.8.1 Preparação do corpo de prova para FTIR

Os corpos de prova inicialmente produzidos a partir da prensagem do corpo de prova para ensaio de tração (conforme mostrado na Figura 34) possuíam espessura de 0,3mm. Foram submetidos a prensagem á quente pelo tempo de 5 segundos utilizando-se o estágio a quente Olympus Mettler Toledo FP82HT Hot Stage, pertencente ao laboratório de Processamento e Reologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais . As espessuras finais dos corpos de prova foram apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6- Espessura dos filmes utilizados para ensaio de FTIR no modo transmissão.

Dose de	0(kGy)	20(kGy)	40(kGy)	60(kGy)	100(kGy)	200(kGy)	300(kGy)
radiação							
Espessura (mm)	0,09	0,09	0,07	0,06	0,10	0,12	0,20
Desv pad	0,004	0,010	0,005	0,001	0,001	0,001	0,006

Para se verificar o efeito do método de preparação sobre o espectro produzido repetiu-se o ensaio usando amostras pulverizadas a partir dos corpos de prova de tração.

3.9 Espectroscopia no Ultravioleta/Visível (UV-VIS)

A espectroscopia no ultravioleta/visível (UV-VIS) no modo absorbância foi realizado utilizando-se o espectrofotômetro Cary 50 Conc UV-Visible Spectrophotometer pertencente ao laboratório de Macromoléculas Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. As amostras utilizadas para a realização do ensaio eram os mesmos filmes utilizados no ensaio de FTIR.

3.10 Ensaio de Índice de Fluidez

O ensaio de índice de fluidez foi realizado no Laboratório de Analises Térmicas da Faculdade de Tecnologia de Mauá Fatec - Mauá no equipamento Melt Flow Índex XRL 400 A/B/C/D da empresa Philpolymer NZ conforme mostrado na Figura 44. O ensaio baseio-se na norma ASTM D-1238. As amostras possuíam massa entre 6 a 8 gramas e os resultados são expressos em g/10min. Foram realizados entre 6 a 10 ensaios descartando-se os resultados visivelmente falhos.



Figura 44 - Equipamento Melt Flow Índex XRL 400 A/B/C/D utilizado para o ensaio de índice de Fluidez.

Para o ensaio de índice de fluidez foi utilizado a metodologia A, a temperatura no qual foi submetido o polipropileno foi de 230°C, o peso utilizado no pistão era de 2,16 N. O índice de fluidez é a massa em gramas que flui através da matriz nas condições pré determinadas de pressão e temperatura em 10 minutos, então logo após a coleta das amostras é necessário o cálculo usando a Equação 48 para expressar os valores segundo a norma.

$$IF = \frac{M_a}{t_e}.600 \quad (48)$$

em que t_e o tempo de ensaio das amostras em segundos, M_a é a massa das amostras em grama e *IF* é o índice de fluidez expresso em g/10minutos.

3.11 Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)

As análises de MEV foram realizadas no Microscópio Philips modelo XL 30 com imagens formadas por elétrons secundários e voltagem de 10 Kv pertencente ao laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise (Labmev) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Com a finalidade de observar a superfície de fratura do i-PP irradiados e sem irradiar após o ensaio de tração, a superfície de indentação para verificação da impressão Vickers e subseqüente cálculo de área de contato e estimação da ocorrência do fenômeno "sink-in" ou "pile-up". Estas análises foram realizadas após o recobrimento da amostra com ouro.

Viver e não ter a vergonha de ser feliz

Cantar, a beleza de ser um eterno aprendiz ...

Luiz Gonzaga Filho

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Oxidação Radiolítica

4.1.1 Grupos cromóforos

4.1.1.2 Ensaio UV-VIS

O ensaio UV-VIS é uma técnica capaz de detectar a formação de grupos cromóforos na amostra. Cromóforo refere-se a um grupo em uma molécula que causa absorção eletromagnética, por exemplo: -C=C, -C=O ou -N=O^{83,84, 85}.

Na Figura 45 são mostrados os espectros do i-PP obtidos pelo ensaio UV-VIS para amostras que foram submetidas à radiação por feixes de elétrons com diferentes doses. O ensaio foi realizado para detectar a formação de cromóforos à medida que a dose de radiação aumenta.



Figura 45 - Espectros UV–VIS das amostras de i-PP Prístino submetidas a radiação por feixes de elétrons com 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy.

4.1.2 Amostra de i-PP Prístino

Na Figura 46 é mostrado o espectro do i-PP Prístino onde pode-se observar a presença de um ombro a 222nm que segundo a literatura^{86, 87,99} corresponde a um dieno (ligação dupla conjugada).



Figura 46 - Espectro UV–VIS da amostra de i-PP Prístino.

4.1.3 Amostras de i-PP irradiadas com doses de 20, 40, 60kGy

De um modo geral o perfil espectral aumenta com o aumento da dose de radiação, contudo na posição 190 e 222nm nota-se um aumento maior (conforme é mostrado na Figura 47). O aumento de intensidade de absorvância a 222nm é relativo ao aumento da concentração do grupo cromóforo, formação de dienos correspondente a transição eletrônica $\pi \longrightarrow \pi^*$.⁹⁹



Figura 47- Espectros UV-VIS das amostras de i-PP irradiadas com doses de 20, 40 e 60kGy.

O polímero quando sintetizado ou processado, poderá sofrer algumas modificações como a oxidação.^{7,9,10} No caso do i-PP pode ter ocorrido o processo de oxidação no momento de seu processamento em alguma parte da cadeia polimérica, gerando a ligação dupla conjugada C=O isolada que deu origem a absorção abaixo de 200nm.

4.1.4 Amostras de i-PP irradiadas com doses de 100, 200 e 300kGY

Para amostras irradiadas com doses de 100, 200 e 300kGy, pode-se observar na, Figura 48 o aparecimento de bandas em 222 e 270nm. A nova banda a 270nm corresponde a formação do cromóforo trieno⁸⁸.



Figura 48 - Espectros UV-VIS das amostras de i-PP irradiadas com 100, 200 e 300 kGy.

4.2 Espectroscopia Infravermelho (FTIR)

Com a espectroscopia de absorção no Infravermelho é possível detectar grupos funcionais de bandas características de absorção de modos vibracionais associados à vibração e à rotação molecular. Por esta técnica foi estudado o efeito das diferentes doses de radiação na estrutura química do i-PP Prístino.

Nas Figuras 49 a 55 são apresentados os espectros de absorção infravermelho do i-PP prístino e irradiados com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy.



Figura 49 - Espectro de transmitância na região do Infravermelho do i-PP Prístino.

As principais bandas de absorção do i-PP prístino conforme são mostradas Figura 49, ocorrem a 808 cm⁻¹ que corresponde à deformação angular do C - H fora do plano, a 840 cm⁻¹ e 1167 cm⁻¹ que correspondem ao estiramento C-C do grupo isopropil (-HC(CH₃) — CH₂-), a 972 e 1000 cm⁻¹ que correspondem ao estiramento C-C do grupo CH₂ e do CH₃, respectivamente.^{28,89,90} A banda em 1304 corresponde as vibrações do grupo CH₂ e 1376 e 1455 cm⁻¹ correspondem às deformações angulares simétricas e assimétricas, respectivamente dos grupos CH₃.^{9,91} A banda 1727 cm⁻¹ corresponde ao grupo carbonila (-C=O) que pode ter se formado em razão da oxidação pelo processamento do i-PP prístino ou por aditivos incorporados pelo fabricante ^{9,92,93,94}. As bandas na região de 2838 - 2915 cm⁻¹ correspondem ao estiramento -C - H alifático (CH₂ e CH₃) ⁹². Apresentou-se também a banda em 2722 cm⁻¹ que é atribuída na literatura^{95,96,97,98,99} como banda característica do Polipropileno (-CH₃).



Figura 50 - Espectro de transmitância na região do Infravermelho do i-PP irradiado com dose de 20kGy.



Figura 51 - Espectro de transmitância na região do Infravermelho do i-PP irradiado com dose de 40kGy.



Figura 52- Espectro de transmitância na região do Infravermelho do i-PP irradiado com dose de 60kGy.



Figura 53 - Espectro de transmitância na região do Infravermelho do i-PP irradiado com dose de 100kGy.



Figura 54- Espectro de transmitância na região do Infravermelho do i-PP irradiado com dose de 200kGy.



Figura 55 - Espectro de transmitância na região do Infravermelho do i-PP irradiado com dose de 300 kGy.

Nas Figuras 49 á 55 são registrados os espectros na região do infravermelho do i-PP prístino e irradiado com doses de 20, 40 e 60kGy, aparentemente inalterados. As alterações possíveis de observa ocorrem no polímero irradiado com doses a partir de 100kGy e que ocorrem para 200 e 300kGy,(Figuras 53 á 55) : *diminuição da intensidade da banda 1727 cm⁻¹ (correspondente ao estiramento C=O),

*surgimento de duas bandas em 1644 e 2359 cm⁻¹.

4.2.1 Bandas em 1727 e 1644 cm $^{-1}$ (i-PP irradiado com doses de 100, 200 e 300kGy)

Durante o processo de irradiação do polímero, pode ocorrer auto-oxidação em vista da irradiação ter sido realizada nas condições ambientais e também a formação de C=O conforme a reação (Equação 49) e de H₂O conforme a reação (Equação 50): ^{9,12}

$$\begin{array}{cccc} \mathsf{CH}_{3} & \mathsf{CH}_{3} & \mathsf{CH}_{3} \\ | & | & | & | \\ - & \mathsf{CH}_{2} - & \mathsf{CH} - & \mathsf{CH}_{2} - & \mathsf{CH} - & \mathsf{CH}_{2} - & \mathsf{CH} -$$

Kitchem e Donald¹⁰⁰ estudaram a degradação do polipropileno pelos espectros de infravermelho e perceberam depois da irradiação do polímero a diminuição do pico em 1715 cm⁻¹ que atribuíram a moléculas de águas presentes no polímero.

Shen e Wu⁹¹ investigando os espectros de infravermelho do polipropileno e observaram a presença de uma banda em 1645 cm⁻¹ que foi atribuída a molécula de água presente no material.

Provavelmente o aparecimento desta banda esteja relacionada as moléculas de água que se formaram durante o processo de irradiação do i-PP Prístino a partir da irradiação do polímero a 100kGy, e que estão presentes no interior do material.

4.2.2 Banda em 2359 cm⁻¹

No i-PP irradiado com doses de 100, 200 e 300kGy (Figuras 53 á 55) observou-se o aparecimento da banda em 2359 cm⁻¹, esta banda é característica do CO₂, proveniente da purga do equipamento.

4.2.3 Bandas próximas a 970 e 1000 cm⁻¹

Gussoini e Zerbini¹⁰¹ observaram que as bandas próximas a 970 e 1000 cm⁻¹ dos espectros infravermelho fornecem informações sobre a isotacticidade do

polipropileno. Quando estas duas bandas apresentam a mesma intensidade observa-se que o polímero é dito 100% isotáctico e quando a banda em 1000 cm⁻¹ apresentar uma intensidade menor o polímero é atáctico. Assim a alteração na intensidade relativa entre estas bandas indica a alteração na isotacticidade do PP.

Mishra e Tripathy¹⁰² estudaram o comportamento do i-PP submetido a radiação por feixe de elétrons com dose de 23 kGy. A intensidade de transmitância das bandas de 1166 e 974 cm ⁻¹ foram analisadas conforme Tabela 6. Concluiram que a estrutura hélice do material não foi afetada pela dose de radiação pois não houve divergência nas intensidades de ransmitância. Porém, para doses relativamente altas como por exemplo 1080kGy, Hamid-Abde observou que houve mudança na estrutura hélice do polipropileno conforme mudanças na intensidade das bandas em questão.

No presente trabalho a intensidade de ransmitância das bandas de 972 e de 1000 cm⁻¹ foram analisadas conforme apresentadas na Tabela 7. Conforme os valores de intensidades obtidos para o i-PP Prístino e pelas diferentes doses de radiação, observou-se que não houve variação significativa entre os valores.

Pode-se concluir que não houve alteração na estrutura em hélice do polímero.

nº de onda	Transmitância				
(cm ⁻¹)	i-PP Prístino	i-PP Irradiado			
1166	1,3	1,4			
974	0,3	0,3			

Tabela 7- Valores de intensidade de absorvância para i-PP prístino e irradido com dose de 23kGy.

Dose de Radiação	Intensidade da banda	Intensidade da banda
(kGy)	(972 cm⁻¹)	(1000 cm ⁻¹)
i-PP Prístino	8,2	8,20
20	6,8	6,7
40	7,4	7,4
60	8,3	8,3
100	5,9	5,9
200	7,6	7,5
300	7,8	7,8

Tabela 8 - Intensidade de absorvância das bandas 972 e 1000 cm⁻¹

A espectroscopia na região do IR mostrou que em doses de esterilização (aproximadamente com dose de 20kGy) o i-PP em estudo não foi detectado oxidação radiolítica, não é alterada a isotacticidade e nem os grupos funcionais.

Ocorreu a diminuição da intensidade da banda em 1727 cm⁻¹ correspondente ao estiramento -C=O para o i-PP irradiado a partir de 100 kGy. Conforme a literatura^{14,30,70,71,74,75} um aumento de intensidade correspondente a banda -C=O indica um aumento do amarelecimento no polímero, porém o ensaio de FTIR indicou uma diminuição nesta banda.

Observou-se nos espectros (da Figura 49-55) a diminuição de intensidade da banda 1725 cm⁻¹ e a presença de uma banda a 1645 cm⁻¹. O aparecimento desta banda provavelmente esteja relacionado as moléculas de água que se formaram durante o processo de irradiação do i-PP Prístino a partir da irradiação dos polímeros a 100kGy, e que estão presentes no interior do material, ou poderia ser o estiramento C=O dos cromóforos formados.

As intensidades de transmitância das bandas de 972 e 1000 cm⁻¹ foram analisadas o i-PP prístino e pelas diferentes doses de radiação, observou-se que não houve variação significativa entre os valores concluindo que não houve alteração na estrutura em hélice do polímero.

Para a verificação dos resultados obtidos, realizou-se outro ensaio de FTIR, na Figura 56 são mostrados os espectros de absorção do i-PP Prístino e irradiados com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy no modo transmitância utilizando-se o polímeros em forma de pó, utilizando-se para pulverização uma lâmina de estilete. Por inspeção visual observa-se que os espectros são indistinguíveis.



Figura 56- Espectros de absorção infravermelho do i-PP Prístino e irradiados com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy com amostras pulverizadas.

A dependência dos espectros de FTIR com a forma de preparação das amostras sugere que esta interfere no perfil espectral do aspecto, desta forma os resultados obtidos devem ser analisados em conjunto com os demais resultados deste trabalho.

4.3 Efeito Visual pós Radiação

Os corpos de provas submetidos à radiação por feixe de elétrons sofreram amarelecimento. O amarelecimento aumenta de acordo com o aumento da dose de radiação conforme é mostrado na Figura 57.



Figura 57 - Amarelecimento das amostras irradiadas com diferentes doses de radiação.

Conforme resultados dos espectros de UV – VIS, constatou-se a formação de diferentes cromóforos após o i-PP prístino ser irradiado. Para amostras de i-PP Pristíno irradiadas com doses de 20, 40 e 60kGy, observou-se a formação de dienos e para amostras irradiadas com doses de 100, 200 e 300kGy, observou-se a formação de dienos.

Para amostras irradiadas com doses de 20, 40 e 60kGy observou-se a formação de cromóforos dienos no qual, a intensidade aumenta com o aumento da dose de radiação.

O aumento na intensidade de absorvância na posição 190nm para o i-PP irradiado com doses a partir de 20kGy é relativo ao aumento da concentração do cromóforo (C=O).

Observa-se também que o i-PP irradiado tornou-se cada vez mais amarelo (conforme Figura 57) com o aumento da dose de radiação, ou seja, sofreu amarelecimento. De acordo com Clough⁸⁴ este efeito ocorre devido à formação de dois diferentes tipos de centros de cor, os permanentes, que correspondem a uma modificação estável da estrutura molecular do material, e os instáveis, que estão associados a radicais livres presos na estrutura polimérica e que podem desaparecer em determinadas condições. Como já abordado esses radicais permanecem estáveis na matriz polimérica durante a irradiação, esses radicais

aprisionados na matriz polimérica, responsáveis pelos centros de cor instáveis, reagem com o oxigênio e formam espécies não cromóforas, resultando no desaparecimento da cor com o tempo. Porém para as amostras de i-PP irradiado observou-se que com o passar do tempo, o amarelecimento não diminuiu nem desapareceu e conforme aumenta a formação de cromóforos aumenta o amarelecimento na amostra.

4.4 Difração de Raios X (DRX)

No presente trabalho, utilizou-se a técnica de Difração de Raio X para calcular a cristalinidade e observar possíveis mudanças de fase provenientes do polimorfismo do i-PP Prístino e submetido a radiação por feixes de elétrons com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy , para tanto, utilizou-se corpos de prova com dimensões: 25X25mm e 3mm de espessura conforme Figura 58, estes foram obtidos por compressão (conforme Apêndice I) e subseqüentemente irradiados por feixes de elétrons com as diferentes doses supracitadas.



Figura 58 – Corpo de prova para ensaio de DRX.

A Figura 58 são mostrados os difratogramas de raios X do i-PP Prístino e irradiado com diferentes doses de radiação, pode-se observar diferenças de cristalinidade em virtude do aumento da dose de radiação.

Os picos de difração característico do i-PP Prístino e irradiado com diferentes doses, bem como suas posições em 2 θ são mostradas nas Figuras 59 á 65, os

planos cristalográfico (h,k,l), as intensidades em CPS ^{II} (conforme literatura¹⁰³)e a distancia interplanar (d_{hkl}) em Angstrons (A) calculada pela Lei de Bragg conforme Equação 1 e conforme a literatura³⁸ e FWHM (em graus) que é o valor da largura a meia altura do pico, os quais estão plotados nas Tabelas 9 á 14.

Para uma melhor discusão os difratogramas de raios – X serão considerados separadamente, porém para o i-PP irradiado com doses de 40 e 60kGy, os difratogramas serão considerados juntos, pois possuem o mesmo perfil espectral.



Figura 59 - Difratogramas de raios X do i-PP Prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy.

^{II} CPS é uma unidade de medida de Difração de raios-X que corresponde a quantidade de raios- x captado pelo detector no momento do ensaio.

4.4.1 i-PP Prístino

O i-PP prístino ao longo do plano 20: 0° - 40° apresenta os seis planos cristalográficos conforme Figura 59 e Tabela 8. A reflexão de Bragg em $13.80^{\circ}, 16.60^{\circ}, 18.30^{\circ}, 20.90^{\circ}, 21.60^{\circ}, 25.5^{\circ},$ correspondem aos planos indexados ao cristal monoclínico i-PP α com índices de Miller de: (110), (040); (130); (111); (-131); (060) respectivamente. O plano de maior intensidade é o (110) representado pelo pico 1 com intensidade 397, e este pico servirá de referência comparativa para as outras amostras.



Figura 60 - Difratograma de raios – X do i-PP Prístino.

Picos	Ângulo 2θ	(hkl) ³⁸	d _{hkl (} A) (Lei de Bragg)	$d_{hkl}(\overset{o}{A})$ Literatura ³⁸	Estrutura	Intensidade (CPS)	FWHM (graus)
1	13,80	110	6,417	6,237	α	397	0,628
2	16,60	040	5,340	5,195	α	149	0,780
3	18,30	130	4,848	4,757	α	131	0,847
4	20,90	111	4,250	4,155	α	111	1,142
5	21,60	-131	4,114	4,059	α	115	0,961
6	25,5	060	3,493	3,463	α	37	0,101

Tabela 9 - Resultados de DRX do i-PP Prístino.

4.4.2 i-PP Prístino e irradiado com dose de 20kGy

O difratograma de raios - X do i-PP irradiado com dose de 20kGy comparado com o do i-PP Prístino,(conforme Figura 61 e Tabela 10) não apresentou alterações significativas de deslocamentos dos picos da sua posição referencia 20, porém, observou-se alargamento dos picos de difração (exceto o Pico 4: 20,83° (111)), a alteração das relações de intensidades (para i-PP irradiado com dose de 20kGy houve diminuição de intensidade dos picos) e o desaparecimento do pico 6: 25,5° (060) pertencente ao i-PP prístino.



Figura 61 - Difratograma de raios – X do i-PP irradiado com dose de 20kGy.

Tabela 10 - Resultados de DRX do i-PP irradiado com dose de 20 kGy .

Pico	20	(hkl) ³⁸			Estrutura	Intensidade	FWHM
S			(Lei de	Literatura ³⁸		(CPS)	(graus)
			Bragg)				
1	13,813	110	6,411	6,237	α	304	0,665
2	16,609	040	5,338	5,195	α	69	0,850
3	18,206	130	4,873	4,757	α	54	0,866
4	20,830	111	4,264	4,155	α	47	0,716
5	21,382	-131	4,156	4,059	α	41	1,357

4.4.3 i-PP irradiado com doses de 40 e 60kGy

Os difratrogramas de raios – X, obtidos para o i-PP irradiado com doses de 40 e 60kGy conforme Figura 62 apresentaram diminuição de picos de difração tanto no alargamento quanto na intensidade. O i-PP irradiado com dose de 40kGy apresentou – visivelmente a diminuição do halo amorfo, porém com dose de 60kGy observa-se o surgimento discreto novamente do plano (110) e pico 1 na posição 20 = 13,580° (conforme Tabela 11).



Figura 62 - Difratograma de raios – X do i-PP irradiados com doses de 40 e 60kGy.

Pico s	20	(hkl) ³⁸	d _{hkl (} ^{<i>o</i>} _A) (Lei de Bragg)	d _{hkl (} [°] _{A)} Literatura ³⁸	Estrutura	Intensidade (CPS)	FWHM (graus)
1	13,580	110	6,520	6,237	α	65	1,205

Tabela 11 - Resultados de DRX do i-PP irradiado com dose de 60kGy.

4.4.4 i-PP irradiados dose de 100kGy

Conforme Figura 63 e Tabela 12, o i-PP irradiado com dose de 100kGy ao longo da faixa 20: 0° - 40° apresenta seis planos cristalográficos igual ao i-PP Prístino, porém surgiu a inserção de um plano diferente referente ao pico 2: 15,81 ° (040); e também na amostra não foi detectado o plano (060) apresentado no i-PP Prístino. A amostra apresentou diminuição das intensidades e alargamento dos picos de difração comparado com o i-PP Prístino.



Figura 63- Difratograma de raios – X do i-PP irradiado com dose de 100kGy.

Picos	Ângulo 2θ	(hkl) ³⁸	d _{hkl (} ^o A) (Lei de	d _{hkl} ([°] A) Literatura ³⁸	Estrutura	Intensidade (CPS)	FWHM (graus)
			Bragg)				
1	13,813	110	6,411	6,237	α	306	340
2	15,814	040	5,604	5,195	α	151	181
3	16,587	040	5,345	5,195	α	85	101
4	18,282	130	4,853	4,757	α	74	84
5	20,953	111	4,240	4,155	α	75	84
6	21,517	-131	4,130	4,059	α	69	78

Tabela 12- Resultados de DRX do i-PP irradiado com dose de 100kGy.

4.4.5 i-PP irradiados com dose de 200kGy

Conforme Figura 64 e Tabela 13, o i-PP irradiado com dose de 200kGy apresenta cinco picos cristalográficos igual ao i-PP irradiado com 20kGy, com pouco deslocamento dos picos da sua posição de referência 20, a amostra apresentou diminuição das intensidades e alargamento dos picos de difração comparado com o i-PP irradiado com doses de 20 e 100kGy. O Plano (110) possui intensidade 73 cps.



Figura 64 - Difratograma de raios – X do i-PP irradiado com dose de 200kGy.

Pico	20	(hkl) ³⁸			Estrutura	Intensidade	FWHM
S			(Lei de	Literatura ³⁸		(CPS)	(graus)
			Bragg)				
1	13,720	110	6,454	6,237	α	73	73
2	16,517	040	5,367	5,195	α	70	70
3	18,134	130	4,892	4,757	α	41	41
4	20,852	111	4,260	4,155	α	37	37
5	21,459	-131	4,141	4,059	α	39	39

Tabela 13- Resultados de DRX do i-PP irradiado com dose de 200kGy.

4.4.6 i-PP irradiados com dose de 300kGy

Conforme Figura 65 e Tabela 14, o i-PP irradiado com dose de 300kGy apresenta cinco picos cristalográficos igual ao i-PP irradiado com doses de 20 e 200kGy, com pouco deslocamento dos picos da sua posição de referência 20, a amostra apresentou aumento das intensidades dos picos de difração comparado com o i-PP irradiado com 200kGy. O Plano (110) possui intensidade de 150 cps

metade da intensidade apresentada pelas amostras irradiadas com doses de 20 e 100kGy.



Figura 65- Difratograma de raios – X do i-PP irradiado com dose de 300kGy.

Picos	20	(hkl) ³⁸	$\mathbf{d}_{\mathbf{hkl}}(\overset{o}{A})$	$\mathbf{d}_{\mathbf{bkl}}(\overset{o}{A})$	Estrutura	Intensidade	FWHM
			(Lei de	Literatura ³⁸		(CPS)	(graus)
			Bragg)				
1	13,791	110	6,421	6,237	α	150	150
2	16,582	040	5,346	5,195	α	61	61
3	18,281	130	4,853	4,757	α	43	43
4	20,779	111	4,275	4,155	α	43	43
5	21,468	-131	4,139	4,059	α	42	42

Tabela 14- Resultados de DRX do i-PP irradiado com dose de 300kGy.
4.7 Determinação dos parâmetros de rede a,b,c e do ângulo β' pelo método dos mínimos quadrados

A Tabela 15 são apresentados os resultados obtidos para parâmetros de rede (em Angstron (Å)) da célula monoclínica do i-PP α , ângulo β' (em graus) e o X² obtido no ajuste pelo método dos mínimos quadrados. Nos estudos realizados por Kocsis ^{34,104} foram apresentados os seguinte valores para a célula monoclínica do i-PP α : a= 6,66 ($\stackrel{o}{A}$), b= 20,78 ($\stackrel{o}{A}$), c= 6,49 ($\stackrel{o}{A}$) e β' = 99,62°. Pode-se observar na Tabela 15 que os parâmetros de rede e o ângulo β' , possuem valores bem próximos ao da literatura, para as amostras indicadas na Tabela 14. Observou-se que não houve variação dos valores de parâmetros de rede e do ângulo β' para célula monoclínica do i-PP α , mostrando que as doses de radiação não mudaram significativamente a estrutura cristalina do polímero.

i-PP	а	b	С	β '	(X ²)
	(Å)	(Å)	(Å)		
Prístino	6,81	21,00	6,56	99,00°	1,55 E-6
20 kGy	6,80	21,34	6,64	99,26 °	2,45.E-8
100 kGy	6,70	21,82	6,56	98,50 °	5,96 E-6
200 kGy	6,81	21,46	6,55	98,9 °	7,94 E-8
300 kGy	6,76	21,37	6,64	98,74 °	2,25 E-7

Tabela 15 – Parâmetros de rede e ângulo β' da célula monoclínica do i-PP α .

4.7.1 Determinação da Cristalinidade por DRX

O grau de cristalinidade é uma medida muito importante para estimar como a radiação ionizante age sobre a estrutura cristalina do material a ponto de deixar a

amostra mais amorfa. A determinação da cristalinidade por DRX foi estimado subtraindo-se o halo amorfo das curvas e calculando-se a relação entre a área da curva resultante (contribuição cristalina) denominado Ar_c e a área da curva inicial (contribuições cristalinas e amorfas) denominado Ar_{c+a} conforme Equação 2.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados obtidos de cristalinidade para as amostras listadas na Tabela. Na Tabela 16 observa-se que conforme se aumenta a dose de radiação até 40kGy decresce a cristalinidade, porém a 60kGy observa-se o aumento discreto do pico 1 (conforme Figura 62), a 100kGy observa-se que a cristalinidade é próxima a do i-PP Prístino, porém com doses maiores, a cristalinidade volta a diminuir.

i-PP	Ar _c	Ar _{c+a}	Cristalinidade
	(cps)	(cps)	(%)
Prístino	433,00	2060,32	21,02
20 kGy	247,00	1298,02	19,03
40 kGy	69,45	656,04	10,59
60 kGy	93,82	787,87	11,91
100 kGy	322,00	1568,78	20,53
200 kGy	150,14	1022,96	14,67
300 kGy	190,00	1112,01	17,09

Tabela 16 – Área do pico de cristalinidade (halo cristalino) e área total (halo cristalino + halo amorfo) das amostras submetidas a difração de raios-X.

O i-PP prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy foram submetidos ao ensaio de DRX e observou-se a partir das Tabelas de 9 a 14, o i-PP prístino apresentou forma polimórfica α e o aumento da dose de radiação não mudou a fase da estrutura α do polímero, não houve mudança significativa nos parâmetros de rede e do angulo β ' da célula monoclínica do i-PP α .

Conforme Figura 59 apresentou os difratogramas de raios – X do i-PP prístino e irradiado por diferentes doses de radiação houve modificação na cristalinidade do

material, as amostra irradiadas até a dose de 60kGy apresentaram diminuição dos picos cristalinos, porém a partir de 100kGy ocorreu um aumento da cristalinidade compatível com o i-PP Prístino, porém com aumento da dose (200 e 300kGy), ocorreu a diminuição dos picos cristalinos.Durante o processo de radiação do polímero ocorre aquecimento no polímero de aproximadamente 40°C por passada no polímero por baixo do feixe de radiação, dependendo do tempo de radiação as passadas aumentam conforme Tabela 17. Conforme aumenta-se o grau de radiação aumenta-se a potência de aquecimento calculado pela Equação 51 :

Potência = Energia (En) x Corrente do feixe (Cf) x n° de passadas pelo feixe de elétrons (Np). (51)

Por exemplo: 20 kGy

P= En . Cf . Np

P= P=1,103 x 4,74 x 4 = 20,91 kW

i-PP (kGy)	N ^o de	N [°] de voltas	Potencia de
	passadas		aquecimento
			(kW)
Prístino	0	0	0
20	4	2	20,96
40	8	4	41,91
60	10	6	52,39
100	20	10	104,78
200	40	20	209,56
300	60	30	314,34

Tabela 17 – Parâmetros utilizados para irradiação dos corpos de prova.

O aumento da temperatura mediante a radiação pode ter acarretado na recristalização da amostra isso pode ter influenciado o aumento dos picos cristalinos a partir de 100kGy, que em 200kGy e 300kGy começa novamente apresentar diminuição da porcentagem de cristalinidade.

4.8 Cisão da Cadeia Principal X Reticulação

O i-PP é um polímero semicristalino^{5,6,7,8,9} que, sob a ação de radiação ionizante está sujeito tanto a reações de reticulação quanto de cisão da cadeia principal.^{9,12,13,30} Por ensaios de viscosidade é possível verificar a alteração da massa molar média viscosimétrica ($\overline{M_v}$) do i-PP e concluir qual a reação predominante, cisão ou reticulação. O aumento ou a diminuição da $\overline{M_v}$, por sua vez, altera as propriedades químicas, físicas e as propriedades mecânicas. O ensaio de Índice de Fluidez (MFI) foi realizado para relacionar a $\overline{M_v}$ e, por consequência, do evento predominante na interação da radiação com o material.

4.8.1 Índice de Fluidez (MFI)

O i-PP prístino e irradiado com doses de 20,40, 60, 100, 200 e 300kGy tiveram seu índice de fluidez medidos por meio de ensaio de MFI e os resultados estão apresentados na Tabela 18. Para este ensaio foram utilizados 4 a 6 amostras.

Amostra	Indice de Fluidez	Desvio padrão
(kGy)	(g/10min)	
0	0,35	0,010
20	26,06	0,011
40	61,88	0,14
60	105,15	0,12
100	186,70	0,42
200	*	*
300	*	*

Tabela 18 - Resultados experimentais do ensaio de índice de fluidez^{III}, para i-PP prístino e irradiados com diferentes doses

Conforme Tabela 18 e Figura 66 pode-se observar o aumento do índice de fluidez do material com o aumento da dose de radiação até a dose correspondente a 100kGy, isso sugere um processo degradativo do material, onde ocorre a diminuição da cristalinidade da amostra ou a diminuição da massa molar média, ambas as afirmações podem justificar esta significativa diminuição da viscosidade. Não foi possível obter resultados para o índice de fluidez de i-PP irradiado a 200kGy, pois o material fluiu muito rápido, ou seja, o índice de fluidez é muito mais elevado do que o observado para a dose de 100kGy. Já para o i-PP irradiado com 300kGy, observou-se que o polímero não fluiu, tendo se transformado em uma massa com aspecto borrachoso, que ficou preso na máquina (Figura 67). Isso pode ter ocorrido porque o tempo empregado no ensaio não foi suficiente para fundir o material ou porque há presença de reticulação no polímero. Esta questão pode ser resolvida pela interpretação do resultado do ensaio de fração de Gel.

^{III*} As lacunas da Tabela 18 que aparecem o símbolo * significam que não foi possível medir o índice de fluidez.



Figura 66 - Resultados do ensaio de MFI para i-PP prístino e irradiadas com doses de 20, 40, 60 e 100 kGy.



Figura 67 – i-PP irradiado com dose de 300kGy, preso na máquina de MFI.

O i-PP prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 30kGy foi submetido a ensaio de MFI e verificou-se alteração da $\overline{M_{\nu}}$, um aumento significativo na fluidez do polímero a medida que se aumenta a dose de radiação até a dose de 200kGy. O índice de fluidez é um parâmetro definido empiricamente, inversamente proporcional à viscosidade do material fundido a uma temperatura e taxa de cisalhamento especificado pelas condições operacionais de medida. Sendo assim, é dependente de propriedades moleculares tais como $\overline{M_{\nu}}$ e ramificações bem como, da distribuição dessas propriedades. A $\overline{M_{\nu}}$ diminuí, em consequência da degradação e o índice de fluidez aumenta linearmente.¹⁰⁵

Pôde-se concluir que a até 200kGy ocorre diminuição do $\overline{M_{\nu}}$ e o aumento significativo do índice de fluidez (conforme Figura 65), sugerindo que mecanismo degradativo predominante é a cisão de cadeias, fato este consistente com a literatura^{9,12,13,30}. Este aumento do Índice de Fluidez ocorre por causa do decréscimo dos entrelaçamentos entre as regiões cristalinas do polímero, que é facilitada pela redução de $\overline{M_{\nu}}$.¹⁰⁵

Para o i-PP irradiado com dose de 300kGy, o material não fluiu. É improvável que a massa molar do polímero tenha subitamente se recuperado, portanto outro mecanismo deve ser responsável por este impressionante aumento de viscosidade do material.

4.8.2 Fração Gel ou Grau de Reticulação

A fração gel (porcentagem de PP reticulado) é definida como a fração do polímero não solúvel no xileno em ebulição. As amostras submetidas ao ensaio de fração gel somente a amostra irradiada com dose de 300kGy apresentou cerca de

4% de reticulação conforme apresenta resultados da Tabela 19, para as outras amostras o polímero foi totalmente solubilizado.

Tabela 19 - Resultados obtidos no ensaio de Fração Gel para o i-PP Prístino e com diferentes doses
de radiação .

Dose (kGy)	0kGy	20kGy	40kGy	60kGy	100kGy	200kGy	300kGy
Porcentagem	0	0	0	0	0	0	4,32
de							
Reticulação							
(%)							

O aumento das ligações cruzadas ou reticulação é uma das possíveis consequências da irradiação em macromoléculas, que inicialmente formam radicais livres que podem migrar ao longo da cadeia polimérica, gerando ligações cruzadas quando ficam ao alcance de outro radical livre em uma molécula vizinha (formam-se interconexões dos macroradicais). No caso o i-PP irradiado com 300kGy observou-se que o mecanismo degradativo predominante é o de reticulação, provavelmente porque a densidade de radicais livres formados durante a irradiação atingiu algum valor crítico que tornou provável estes encontros intermoleculares.

4.9 Análise Térmica

4.9.1 Análise Térmica DSC

A análise térmica por DSC visou estudar o efeito das diferentes doses de radiação na estabilidade térmica do i-PP Prístino. Os resultados referentes a temperatura, entalpia e desvio padrão estão listados na Tabela 20, os resultados de temperatura inicial de fusão bem como a entalpia, foram obtidos por meio da média das curvas de DSC com o auxílio do software do equipamento . As curvas analisadas bem como as tabelas contendo o calculo de média e desvio padrão para o i-PP Prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy estão listados no Apêndice II.

Tabela 20 - Resultado do ensaio de DSC para i-PP Prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy.

Dose	Temperatura	Desvio	Entalpia (∆)	Desvio
(kGy)	inicial de	Padrão	J/g	Padrão
	Fusão			
	(onset)			
	(°C)			
0	155,78	0,82	95,73	18,66
20	152,20	0,45	93,19	26,75
40	149,94	0,70	92,90	12,30
60	146,60	1,14	90,59	10,86
100	146,00	1,55	88,32	8,17
200	140,83	0,98	93,00	7,53
300	136,00	1,41	92,14	2,60



Figura 68- Temperatura inicial de fusão do i-PP Prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy.

Conforme Figura 68 e Tabela 20 observa-se que a temperatura inicial de fusão decresce com a dose de radiação, já a entalpia inicialmente decresce, mas sofre uma leve recuperação a partir da dose correspondente a 200kGy, estas variações, entretanto são menores que o valor dos desvios padrões correspondentes e só merecem crédito em função dos resultados de difração de raios-X, que serão discutidos posteriormente.

A redução progressiva da temperatura de pode ser causada ser causada pela diminuição do provocada pela cisão de cadeias. A cisão de cadeias forma segmentos mais curtos com maior mobilidade que podem se ordenar mais facilmente, diminuindo a temperatura de fusão cristalina. O decréscimo na entalpia significa decréscimo da porcentagem de cristalinidade da amostra, já que a fase amorfa não se funde.

4.9.2 Termogravimétria (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) visou estudar o efeito das diferentes doses de radiação na temperatura de degradação do polímero.

Os resultados referentes à temperatura, perda de massa e desvio padrão são apresentados na Tabela 21 e estes valores foram obtidos por meio da média aritmética obtidas pela análise das curvas do ensaio e os resultados de temperatura de degradação e perda de massa foram obtidos utilizando-se o "software" analisador de resultados contido no próprio programa do equipamento. As curvas analisadas bem como as Tabelas contendo o cálculo de média e desvio padrão para o i-PP Prístino e para o i-PP submetido a doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy estão apresentados no Apêndice III.

Tabela 21 - Resultado do ensaio de TGA para amostras de i-PP Prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy.

Dose	Pto Inicio de	Desvio	Perda de	Desvio
(kGy)	decomposição	Padrão	massa	Padrão
	(onset)		(%)	
	(⁰ C)			
0	291,41	12,39	100,00	5,02
20	2970	24,83	97,6	3,48
40	322,17	28,17	97,75	1,62
60	318,88	24,13	100,00	3,62
100	292,60	30,71	92,84	12,23
200	284,40	33,35	98,58	1,08
300	283,00	12,12	97,30	3,17

Conforme resultados mostrados na Figura 69 e Tabela 21, observou-se um aumento inicial na resistência à degradação térmica do i-PP irradiado com doses até 60kGy, porém com doses maiores que 100kGy, observou-se um decréscimo na resistência à degradação térmica do polímero. Quanto à perda de massa, observou-se na Figura 70 que esta permaneceu constante, salvo o i-PP irradiado com 200kGy que apresentou leve decréscimo, mas ainda esta variação é pequena em relação ao desvio padrão das medidas.



Figura 69 - Resultado do ensaio de TGA para i-PP Prístino e irradiado com doses de 20,40, 60, 100, 200 e 300kGy.



Figura 70 – Resultados da perda de massa para o i-PP prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy.

4.10 Propriedades Mecânicas

4.10.1 Ensaio de Tração

.

As alterações provocadas pela radiação no i-PP a nível molecular se refletem na mudança de propriedades macroscópicas. Umas dessas propriedades mecânicas importantes é a resistência à tração no escoamento (Rt_{esc}), outra é o alongamento de fratura, ε_f . Na Tabela 22 e a Figura 71 são apresentados os valores de RT_{esc} para o i-PP Prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy. No Apêndice IV são mostradas curvas obtidas no ensaio de tração bem como as médias dos valores obtidos.

Dose de	RT_{esc}	Desvpad	$oldsymbol{\mathcal{E}}_f$ f	Desvio	
radiação	(MPa)		(%)	padrão	
(kGy)					
i-PP	26.05	0.02	14.40	1 15	
Prístino	30,95	0,92	14,40	1,15	
20	36,89	0,71	13,50	1,06	
40	37,44	0,58	12,70	0,63	
60	33,66	1,46	10,30	1,49	
100	24,55	4,30	7,40	0,71	
200	8,74	0,32	5,30	1,26	

Tabela 22- RTe do i-PP Prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100 e 200kGy.



Figura 71- Resultados de RT_{esc} para i-PP prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100 e 200kGy.

De acordo com a Figura 71 e Tabela 22 observou-se que o RT_{esc} para o i-PP irradiado com doses até 40kGy permaneceu quase constante no valor de 37 MPa, porém para doses a partir de 60kGy, observou-se o decréscimo do Rt_{esc}, tornando o polímero menos resistente, ao mesmo tempo o alongamento de fratura decresceu continuamente com o aumento da dose de irradiação, o que é característico de um polímero degradado.

4.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Resultados de tração

Nas Figura 72 a 78 apresentaram a imagem da superfície de fratura do i-PP Prístino e irradiado com doses de 20,40, 60, 100, 200 e 300kGy. O i-PP prístino assim como os irradiado com doses de 20 e 40kGy (conforme Figuras 73 e 74) apresentam a mesma morfologia de fratura, observaram-se degraus indicando que a trinca principal ramificou-se (ela se propagou em planos diferentes e aproximadamente paralelos).

Para o i-PP irradiado com dose de 60kGy (conforme Figura 75) observa-se que os degraus ficam mais suaves, aparentemente eles convergem a uma direção (observam-se linhas continuas que seguem por toda a imagem).

Conforme Figura 76 pode-se observar para o i-PP irradiado com dose de 100kGy que os degraus se tornam menos definidos. Com o aumento da dose de radiação para 200kGy conforme Figura 77 ocorreu a diminuição da taxa de bifurcação (a diferença de altura dos degraus diminuiu e eles se tornaram mais estreitos). Quanto ao i-PP irradiado com dose de 300kGy (conforme Figura 78) pode-se observar que a bifurcação tornou-se praticamente inexistente indicativo de que a trinca caminha aproximadamente no mesmo plano. Estes resultados são consistentes com o aumento progressivo da fragilidade do polímero com o aumento da dose de radiação.



Figura 72 - Superfície de fratura do i-PP prístino com aumento de 35 e 200 X.



Figura 73 - Superfície de fratura do i-PP irradiado com dose de 20kGy, com aumento de 35 e 200 X.



Figura 74 - Superfície de fratura do i-PP irradiado com dose de 40kGy,com aumento de 35 e 200 X.



Figura 75 - Superfície de fratura do i-PP irradiado com dose de 60kGy,com aumento de 35 e 200 X.





Figura 76 - Superfície de fratura do i-PP irradiado com dose de 100kGy, com aumento de 35 e 200 X .



Figura 77 - Superfície de Fratura do i-PP irradiado com dose de 200kGy, com aumento de 35 e 200 X



Figura 78 - Superfície de Fratura do i-PP irradiado com dose de 300kGy, com aumento de 35 e 200 X.

4.11 Indentação Instrumentada

As amostras de i-PP Prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy foram submetidas ao ensaio de indentação instrumentada para estudar o efeito da radiação por feixes de elétrons na dureza do material e tentar comparar os parâmetros do ensaio com os outros ensaios mecânicos realizados. Após o ensaio de indentação instrumentada foi possível obter uma curva de carregamento, fluência a carga máxima e descarregamento conforme mostradas na Figura 79 que apresenta as curvas obtidas para a amostra do i-PP Prístino com o tempo de fluência de 20 segundos. Os resultados para as demais amostras estão resumido na Tabela 23. As curvas para as demais amostras bem como a sua quantificação estão relatadas no Apêndice V.



Figura 79 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 20 segundos para amostra do i-PP prístino.

20 segundos								
	hf	Desvio	<i>h</i> max	Desvio	hc	Desvio		Desvio
i-PP	(µm)	padrão	(μm)	padrão	(µm)	padrão	$A_c(\mu m^2)$	padrão
Prístino	6,165	0,117	8,433	0,117	7,272	0,115	1324,146	41,566
20	6,141	0,156	8,348	0,160	7,231	0,151	1309,428	53,790
40	6,019	0,263	8,226	0,239	7,124	0,230	1272,021	82,887
60	5,981	0,369	8,175	0,367	7,072	0,367	1255,425	132,905
100	3,032	0,641	8,670	0,516	6,404	0,344	1031,946	107,183
200	2,482	1,243	8,309	0,072	6,218	0,328	973,237	104,779
300	2,015	1,237	8,401	0,089	6,464	0,267	1049,765	86,042
				60 segu	indos			
Prístino	6,545	0,166	8,794	0,163	7,661	0,163	1468,369	61,435
20	6,010	0,153	8,226	0,177	7,125	0,187	1272,099	65,828
40	5,547	0,077	7,822	0,096	6,685	0,079	1120,668	26,068
60	6,107	0,157	8,317	0,183	7,244	0,181	1314,471	65,711
100	2,303	1,001	8,875	0,615	6,611	0,437	1100,119	148,144
200	1,630	1,052	8,900	0,316	6,683	0,349	1122,576	115,977
300	2,002	1,182	8,615	0,102	6,413	0,182	1032,730	57,874

Tabela 23 - Parâmetros obtidos pelo ensaio de inde	ntação instrumentada para amostra do i-PP
prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60,100,200) e 300kGy.

20 segundos									
i-PP	E [GPa]	Desvio padrão	$d_m(\mu m)$	Desvio padrão	HV [GPa]	$\frac{hf}{h \max}$ (μm)	Desvio padrão	HU [GPa]	Desvio padrão
Prístino	1,965	0,046	52,698	0,827	0,100	0,73	0,003	0,085	0,002
20	2,053	0,094	52,401	1,083	0,101	0,74	0,004	0,086	0,003
40	2,110	0,092	51,633	1,651	0,105	0,73	0,006	0,089	0,005
60	2,126	0,108	51,260	2,631	0,107	0,73	0,010	0,090	0,007
100	1,191	0,200	46,461	2,472	0,130	0,35	0,015	0,081	0,009
200	1,325	0,197	45,129	2,357	0,137	0,30	0,013	0,087	0,001
300	1,364	0,146	46,892	1,918	0,127	0,24	0,010	0,085	0,002

60 segundos									
Prístino	1,908	0,043	55,488	1,173	0,090	0,74	0,004	0,078	0,003
20	2,109	0,047	51,643	1,343	0,104	0,73	0,006	0,089	0,004
40	2,178	0,064	48,483	0,566	0,118	0,71	0,003	0,098	0,002
60	2,124	0,081	52,497	1,299	0,101	0,73	0,005	0,087	0,004
100	1,152	0,208	47,947	3,140	0,122	0,26	0,015	0,077	0,010
200	1,308	0,178	48,469	2,508	0,119	0,18	0,012	0,080	0,002
300	1,199	0,076	46,529	1,306	0,129	0,23	0,007	0,081	0,002

4.11.1 Influência do tempo de fluência

Na Figura 80 é mostrado uma comparação das curvas do i-PP prístino com fluência de 20 e 60 segundos para observa se o tempo de influência poderia afetar o comportamento do polímero. Os gráficos para o i-PP irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy estão listados no Apêndice VI.

De acordo com os resultados visualmente observados na curva de descarregamento do polímero, o tempo de fluência afeta o comportamento do polímero, pois quando um polímero sofre uma deformação à taxa constante ocorrem relaxações das cadeias provenientes de suas deformações plásticas que é evidenciado pelo valor de *hf*, nota-se que o aumento do tempo de fluência leva a valores maiores de *hf* (conforme Tabela 23), como esperado, mas esta diferença não é pronunciada.



Figura 80 - Curvas do i-PP prístino obtidas no ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 20 e 60 segundos .

4.11.2 Influência da Radiação de feixes de elétrons nos valores de profundidade final (*hf*)

A fim de detectar as mudanças no comportamento o polímero pela exposição a diferentes doses de radiação, verificou-se a existência de variação no *hf* em função das doses de radiação e do tempo de fluência.

Conforme observado nas Figuras 81 a 82, o valor de hf mantem-se aproximadamente inalterado com doses de radiação até 60kGy, porém com doses a partir de 100kGy, observa-se um decréscimo em hf para o tempo de fluência de 20 e 60s, indicando que a partir desta dose o polímero se torna menos rígido.

Quanto à profundidade hf em relação aos dois tempos de fluência (20 e 60s) pode-se observar na Figura 83 que o tempo de fluência influenciou nos valores de hf.



Figura 81 - Gráfico de comparação da profundidade hf obtido no ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 20s para diferentes doses de radiação.



Figura 82 - Gráfico de comparação da profundidade hf obtido no ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 60s para diferentes doses de radiação.



Figura 83 - Comparação da profundidade hf em relação ao tempo de fluência de 20s e 60s para as diferentes doses de radiação.

4.11.3 Influencia da Radiação de feixes de elétrons nos valores de Módulo de Elasticidade

A fim de detectar as mudanças no comportamento o polímero pela exposição a diferentes doses de radiação, verificou-se a existência de variação do módulo de elasticidade em função das doses de radiação e do tempo de fluência.

Pode-se observar conforme mostrado na Figura 84 e representado na Tabela 23 que o módulo de elasticidade do i-PP aumentou com o aumento da dose de irradiação até 60kGy, porém para a dose de 100kGy houve decréscimo abrupto que se manteve constante para doses de 200 e 300kGy. Observou-se também que o tempo de fluência

Quanto aos valores de módulo de elasticidade em relação aos dois tempos de fluência (20 e 60s) pode-se observar na Figura 84 que o tempo de fluência influenciou nos valores de E.



Figura 84 – Resultados do módulo de elasticidade em função das doses de radiação.

4.11.3 Influência da Radiação nos valores de profundidade máxima (hmax)

O parâmetro $h \max$ indica a máxima profundidade que o indentador consegue penetrar no polímero. Conforme é mostrado na Figura 85 e 86 as dose de radiação não influenciaram nos valores de $h \max$ e nem o tempo de fluência de 20 e 60 segundos conforme mostrado na Figura 87.



Figura 85 - Gráfico de comparação da profundidade $h \max$ obtido no ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 20 s para diferentes doses de radiação.



Figura 86 - Gráfico de comparação da profundidade $h \max$ obtido no ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 60s para diferentes doses de radiação.



Figura 87 - Comparação da profundidade $h \max$ em relação à fluência e as diferentes doses de radiação.

4.11.4 Influência da Radiação de feixes de elétrons nos valores de profundidade de contato (*hc*)

A fim de detectar as mudanças no comportamento o polímero pela exposição a diferentes doses de radiação, verificou-se a existência de variação no *hc* em função das doses de radiação e do tempo de fluência.

Conforme observado nas Figuras 88 e 89, ocorreu um leve decréscimo da profundidade de contato em função do aumento da dose de radiação.

Quanto à profundidade *hc* em relação aos dois tempos de fluência (20 e 60s) pode-se observar na Figura 90 que os valores mantiveram-se inalterados.



Figura 88 - Gráfico de comparação da profundidade hc obtido no ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 20s para diferentes doses de radiação.



Figura 89 - Gráfico de comparação da profundidade hc obtido no ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 60s para diferentes doses de radiação.

.



Figura 90 - Comparação da profundidade hc em relação ao tempo de fluência de 20s e 60s e para diferentes doses de radiação.

4.11.5 Fenômenos "Pile - up" ou "Sink - in"

O fenômeno "pile-up" é caracterizado por um acúmulo de material no momento da indentação e é responsável por uma superestimação da área de contato e "sink-in" é caracterização por um afundamento na superfície no momento da indentação conforme mostrado na Figura 31b.

De acordo com os resultados obtidos através de análise em microscopia eletrônica de varredura, o fenômeno "sink-in" ocorreu no polímero prístino e irradiado com diferentes doses. Na Figura 91 apresentou-se a microscopia eletrônica de varredura do i-PP irradiado com dose de 60kGy caracterizando o fenômeno "sink-in", as micrografias do i-PP prístino e irradiado com as diferentes doses, estão listadas no Apêndice VII .O fenômeno "sink-in" também ficou comprovado pelos resultados obtidos do cálculo da Equação 34, no qual obteve-se valores menores que 0,875 *µm*

(conforme listados na Tabela 23). Isto implica que não ocorrerá uma superestimação dos valores calculados de área de contato pelo ensaio de indentação instrumentada que por sua vez influencia os valores de dureza universal calculados para o polímero em estudo.



Figura 91 – Micrografia da impressão Vickers após ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência 60s do i-PP irradiado com dose de 60kGy (aumento de 2000x).

4.11.6 Influência das doses de radiação na Área de Contato

A área de contato é um fator importante para determinação da dureza do material, a fim de analisar a influência da radiação no comportamento do polímero, relacionou-se a área de contato com as diferentes doses de radiação e o tempo de fluência.

A área de contato para o i-PP prístino e irradiado com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300kGy, foram obtidas através do ensaio de indentação instrumentada utilizando-se a Equação 32.

Conforme resultados apresentados nas Figuras 92 e 93, a análise dos dados sugeriu que a área de contato decresce continuamente como aumento da

dose de radiação. Deve-se ressaltar, entretanto, que no caso do tempo de fluência de 20s a variação inicial (até a dose de 60kGy) é da ordem do desvio padrão da medida, análise conjunta das curvas, entretanto, permite concluir que há um efeito significativo da dose de radiação sobre este parâmetro (conforme apresentado na Figura 94).



Figura 92 – Comparação da área de contato obtida pelo ensaio de indentação instrumentada com diferentes doses de radiação para o tempo de fluência de 20s.



Figura 93 - Comparação da área de contato obtida pelo ensaio de indentação instrumentada com diferentes doses de radiação para o tempo de fluência de 60s.


Figura 94 – Comparação dos valores de área de contato obtida no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 20s e 60s.

4.12 Influência da Radiação com feixes de elétrons nos valores de dureza

4.12.1 Dureza universal (HU)

A dureza HU leva em consideração a máxima força aplicada ($P \max$) e a área em função da profundidade máxima de indentação ($h \max$).

Para o i-PP submetido a ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 20s, observou-se na Figura 95, um leve aumento da dureza universal com o aumento da dose de radiação até 60kGy, porém para doses a partir de 100kGy, observa-se um decréscimo na dureza universal que retorna a valores próximos aos observados para o i-PP prístino. Para o i-PP prístino e irradiado que foi submetido ao tempo de fluência de 60s, observa-se na Figura 96, que o decréscimo na dureza universal começa a partir de doses de 40kGy. Pode-se observar também conforme mostrado na Figura 97que o tempo de fluência influencia nos valores de dureza do polímero.



Figura 95 – Valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 20s para diferentes doses de radiação.



Figura 96 - Valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 20s para diferentes doses de radiação.



Figura 97 – Comparação dos valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada para diferentes doses de radiação com tempo de Fluência de 20s e 60s.

4.12.2 Estimativa da diagonal de impressão e Dureza Vickers (H_{y})

A dureza na escala vickers (H_v) , baseia na área projetada da impressão residual e é determinada a partir das diagonais dessa impressão conforme Equação 52.

$$H_{v} = \underline{P} \qquad (52)$$
$$A_{v}$$

em que, *P* é a carga máxima de ensaio e A_{y} é a área da impressão residual vickers.

A dureza vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136º, sob uma determinada carga depois mede-se as diagonais da impressão d₁ que é a

primeira diagonal e d_2 a segunda diagonal, calculando-se o d que é a média das diagonais d_1 e d_2 conforme Figura 98.



Figura 98 – Ensaio de Dureza Vickers: pirâmide de diamante de base quadrada e medição das diagonais de impressão.

Conhecendo as medidas das diagonais, é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada A_v , utilizando a Equação 53:

$$A_{vind} = \frac{d_m^2}{2sen\frac{136^\circ}{2}} = \frac{d_m^2}{2sen68^\circ} = \frac{d_m^2}{1,8544}$$
(53)

Substituindo a Equação 52 na 53 tem-se a Equação 54:

$$H_{vind} = \frac{F}{A_{v}} = \frac{F}{\frac{d^{2}}{2(sen68^{\circ})}} = \frac{Fx2(sen68^{\circ})}{d^{2}} = \frac{1,8544xF}{d^{2}}$$
(54)

A Tabela 24 apresentou os resultados obtidos através do calculo conforme Equação 54 para os valores diagonais da impressão vickers (d_{vi}) , da área de contato (A_{vi}) e dureza (H_{vi}) , no qual os dados foram obtidos por meio do ensaio de indentação Instrumentada (com tempo de fluência de 20s e 60s). A Tabela 24 apresentou também os resultados calculados a partir da Equação 29, no qual, se utilizou a área de contato Ac.

A Tabela 25 apresentou os resultados das diagonais da impressão vickers d_{vind} que foram medidas por microscopia eletrônica de varredura logo após o final do ensaio de indentação instrumentada (a impressões vickers obtidas por MEV foram listadas no Apêndice VIII), a área vickers A_{vind} e a dureza H_{vind} foram calculadas conforme Equação 54. É necessário salientar que foi escolhida somente uma amostra, então os dados e resultados são provenientes de uma única medida.

A área de contato é um parâmetro muito importante para calculo de dureza, analisando-se a área de contato pode-se afirmar que quanto menores as áreas de contatos, maior o valor da dureza do material.⁶⁵

i-PP (kGy)	$d_{_{vi}}$	Desvio	A_{v_i}	H_{vi}	Н
	(µm)	padrão	(μm^2)	(GPa)	(GPa)
			20s		
Prístino	47,70	4,81	1226,97	0,122	0,113
20	56,75	1,91	1736,71	0,086	0,114
100	49,30	5,94	1310,66	0,114	0,145
200	53,30	1,56	1531,97	0,098	0,154
300	52,95	3,18	1511,92	0,099	0,142
			60s		
Prístino	54,70	2,40	1613,51	0,093	0,102
20	53,00	2,97	1514,78	0,099	0,117
60	52,75	1,34	1500,52	0,100	0,114
100	53,55	2,19	1546,38	0,097	0,136
200	56,55	4,31	1724,49	0,087	0,133
300	53,90	2,12	1566,66	0,096	0,145

Tabela 24 – Resultados de diagonal, área de contato e dureza obtidos por meio do ensaio de indentação instrumenda para o i-PP prístino e irradiado com diferentes doses.

i-PP (kGy)	d_{vind}	A_{vind}	$H_{\scriptscriptstyle vind}$
	(µm)	(µm²)	(GPa)
		20s	
Prístino	31,77	481,12	0,276
20	30,36	439,26	0,302
100	33,18	524,72	0,253
200	30,77	451,32	0,294
300	34,43	565,19	0,235
		60s	
Prístino	22,83	248,48	0,534
20	20,28	196,14	0,676
60	38,55	708,43	0,187
100	17,93	153,20	0,865
200	19,07	173,32	0,765
300	17,25	141,87	0,935

Tabela 25- Resultados de diagonal, área de contato e dureza obtidos através do ensaio de indentação instrumentada do i-PP irradiado com diferentes doses de radiação.

Observou-se Tabela 24 e 25 que os valores de dureza H_{vi} , H_{vind} e calculado pela Equação 54 não variaram significativamente independente do tempo de fluência de 20 e 60s, o mesmo ocorreu com os valores obtidos da dureza H.

O tempo de fluência não influenciou os valores de profundidade final hf. O valor de hf manteve-se inalterado com doses de radiação até 60kGy, porém com doses a partir de 100kGy, observou-se um decréscimo em hf indicando que a partir desta dose o polímero se tornaou menos rígido.

O tempo de fluência e as diferentes doses de radiação não influenciaram os valores de profundidade máxima $h \max$ nem profundidade de contato.

O fenômeno "sink-in" ocorreu no momento do ensaio de indentação instrumentada, por isso não ocorreu uma superestimação no valor de área de contato.

Com o tempo de fluência de 20s observou-se que á área de contato decresceu com o aumento da dose de radiação, e assim os valores de dureza universal para tempo de fluência de 20s aumentaram com o aumento da dose de radiação até 60kGy, porém para doses maiores os valores de dureza universal mantiveram-se praticamente constantes, observou-se ainda que estas variações foram menores que a dispersão das medidas. Para tempo de fluência de 60s, um comportamento semelhante é observado, com um aumento inicial da dureza, que depois permaneceu praticamente constante. Aqui a dispersão dos resultados foi menor, o que permitiu concluir que o aumento inicial da dureza é real.

Para o tempo de fluência de 20s e 60s, a áreas de contato vickers calculadas são muito próximas dos valores estimados pela profundidade de indentação e os valores de dureza não variaram significativamente.

"Se enxerguei longe, foi por que me apoiei em ombros de gigantes."

Isaac Newton

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

O i-PP prístino foi submetido a radiação por feixe de elétrons com doses de 20, 40, 60, 100, 200 e 300 kGy, observou-se que:

a) Sobre as propriedades químicas do polímero:

*A espectroscopia no corpo de prova irradiado mostrou que em doses de esterilização (até 20kGy) o i-PP estudado não sofreu oxidação radiolítica, ou seja não é detectada alteração na isotacticidade ou nos grupos funcionais.

*A partir de doses superiores a 40kGy o polímero apresentou modificação de cor (amarelecimento) no caso do PP estudado, esta formação da cor mostrou ser permanente. De acordo com a literatura este fato ocorreria pela presença crescente do grupo cromóforo -C=O, fato este confirmado pelos resultados de espectroscopia UV –VIS . Os espectros obtidos por FTIR não comprovaram este resultado, mas observou-se que o método de preparação das amostras afetou os espectros, o que não desqualifica os demais resultados.

*O ensaio de UV-VIS apresentou ainda um aumento da formação de dienos e trienos, responsáveis pela reticulação do material.

*O i-PP utilizado neste trabalho é, no estado pristino, um polímero semicristalino de alta cristalinidade. Estes efeitos dependem tanto das reações de reticulação quanto das de cisão da cadeia principal.

b) Sobre as propriedades físicas do polímero:

*O i-PP Prístino apresentou forma polimórfica *α* conforme o ensaio de difração de raios X. Comprovou-se que o aumento da dose de radiação não alterou a estrutura do polímero e não houve mudança significativa nos parâmetros de rede da célula monoclínica.

*Observou-se diminuição da cristalinidade do polímero irradiado com doses de radiação até 60kGy, porém com doses maiores observou-se novamente o aumento de fração cristalina, ou seja a amostra sofreu recristalização induzida por radiação.

*O ensaio de índice de fluidez mostrou um aumento da fluidez do material com o aumento da dose de radiação, isso sugere um processo degradativo do material, pois pode ter ocorrido uma diminuição do emaranhamento das macromoléculas que e resultado da diminuição das ramificações do material. O aumento no MFI e a diminuição da M_v foram comprovados pelo decréscimo da temperatura de fusão cristalina com o aumento da dose de radiação conforme constatado por ensaios de DSC .

*O polímero apresentou um aumento da resistência à degradação Térmica com doses até 60 kGy, porém para doses maiores, observou-se que a temperatura de degradação permanece constante ou diminui levemente para doses superiores a 100kGy.

*Em relação aos ensaios de tração, os resultados obtidos mostraram que o i-PP irradiado com doses até 40 kGy, não apresentaram alteração do limite de escoamento, porém para doses maiores de radiação houve decréscimo desta propriedade.

*A análise dos resultados obtidos no ensaio de indentação instrumentada mostrou que os valores de dureza e de módulo de rigidez permaneceram constantes até a dose de 60kGy. Para doses maiores observou-se uma pronunciada queda do módulo de rigidez e uma leve queda da dureza.

*Os valores de dureza determinados a partir da profundidade de penetração correlacionaram bem com as medições diretas da dureza Vickers determinada a partir das imagens das indentações produzidas. Isto mostrou que o algoritmo usado para estimar a área de contato a partir da profundidade de penetração foi segura para ser usado com o polímero estudado, ao menos no limite da carga utilizada no ensaio de indentação instrumentada.A imagem das indentações produzidas mostrou que ocorreu "sink-in" neste ensaio.

Com base nestes resultados foi possível mostrar que o ensaio de indentação instrumentada não é sensível o suficiente para reproduzir as alterações significativas de propriedades mecânicas produzidas no polímero estudado em função da irradiação por feixe de elétrons. O ensaio de indentação instrumentada, entretanto, detectou alterações no módulo de rigidez e na dureza universal que se correlacionam com alterações em outras propriedades físicas e químicas do polímero. O módulo de rigidez medido no ensaio de indentação instrumentada apresentou uma pronunciada redução a partir da amostra irradiada a 100kGy, justamente a amostra que sofreu recristalização. Desta forma o ensaio de indentação instrumentada poderia ser aplicável ao estudo do polímero i-PP, mas não

da mesma forma como é empregado no estudo dos metais. Este fato comprovou a hipótese defendida neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ MANO, E. B., *Polímeros como materiais de engenharia*".3 ^a impressão, São Paulo:Edgard Blucher, Ltda, 1991.

² MANO, E. B.; Mendes, L. C; *Introdução a polímeros*. 2 ^a Edição., São Paulo: Edgard Blücher Ltda:, 1999.

³ Nova Petroquimica - Polibrasil® HA722 Polipropileno Homopolímero – Datashet Datashet.

⁴ Nova Petroquímica. Ficha de informação de Segurança do Produto Químico,HA722 Polipropileno.

⁵ CALLISTER Jr, W.D.Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 7 ^a Edição, Rio de Janeiro: LTC,2008.

⁶ ASKELAND, DONALD R, PHULÉ, P.P.; *Ciência e Engenharia dos Materiais*.1^a Edição, São Paulo: Cengage Learning, 2008.

⁷ ORÉFICE, R. Conceito sobre Polímeros. Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais Data, Disponível em: http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/r4.htm Acessado em: 19 mai. 2009.

⁸ KARIAN, H.G. *Handbook of Polypropilene and Polypropilene Composites.* 2. ^a Edição, Michigan: Marcel Dekker, 2003.

⁹ De Paoli, M. A. "Degradação e Estabilização de Polímeros", São Paulo: Artliber Editora, 2008.

¹⁰ CANEVAROLO, S.V. Jr. *Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*.2 ^a Edição,São Paulo: Artlíber, 2006.

¹¹ SOUZA, M.C. CHINELLATO, A. MOURA, E.A.B. *Avaliação dos Efeitos da radiação por feixes de elétrons nas propriedades mecânicas do Polipropileno.*In: International Nuclear Atlantic Conference – INAC,Rio de Janeiro, 2009,v.8.

¹² SPINKS, J. W. T.; WOODS, R.J. *An introduction to radiation chemistry*. 3 ^a. Edição, New York : Hardcover, 1990.

¹³ SILVERMAN, J. *Basic concepts of radiation processing*. Radiat. Phys. Chem. Pergamon Press; 1997. Vol. 9, p. 1-15.

¹⁴ CLELAND , M.R.;PARKS, L.A.;CHENG, S. Applications for Radiation Processing of Materials. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,2003 (208), p. 66–73.

¹⁵ PULECIO, R. A.S. Modelamento do Ensaio de Indentação Instrumentada Usando Elementos Finitos e Análise Dimensional – Ánálise de unicidade, variações experimentais, atrito e Geometria e deformações do indentador. Tese de doutorado. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2010.

¹⁶ RABELLO, M S. *Aditivos de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2000.

¹⁷Meijer, H. E.H; Govaert, L. E. *Mechanical Performance of Polymer systems: The Relation between Structure and Properties.* Prog. Poly,2005 .v.(30). p. 915-938.

¹⁸ MOORE Jr., E. P. *Polypropylene Handbook* - cap III, p. 113, PHILLIPS, R. A.; WOLKWICZ, M. D.; *Structure and Morphology*, New York.: Hanser Publishers; 1996.

¹⁹ BRÜCKNER, S. MEILLE, S.V. PETRACCONE, V. PIROZZI, B. *Polymorphism in isotactic polypropylene*. Progress in Polymer Science. Volume 16, Issues 2-3, Pages 331-360. Prog. Polym. Sci., Vol. 16, 361-404, 1991.

²⁰ FLORY, P.J.;YOON, D.Y. *Molecular Morfologia in Semicrystalline Polymers*. Nature,1978. v. 272, 226.

²¹NATTA, G; CORRADINI, P;GANIS, P. *Prediction of the Chain in the Crystallite State of Tactic Polymers*. Journal of Polymer Science, 58., 1962. p.1191-1199

²² PADDEN, F. J. KEITH, H. D. *Spherulitic Crystallization in Polypropylene*. Journal of Applied Physic, 1959,30 (10),p. 1479 – 1484.

²³ TJONG, S. C. SHEN, J. S. Li, R. K. *Li. Morphological Behaviour and Instrumented Dart Impact Properties of β-crystalline-phase Polypropylene*. Polvmer, 1996, 37 (12), p.2309-2316.

²⁴ NAKAFUKU, C. *High Pressure d.t.a. Study on the Melting and Crystallization of Isotactic Polypropylene*. Polymer, 1981,22, (12), p.1673-1676.

²⁵ TJONG, S. C. SHEN, J. S. Li, R. K. *Mechanical Behavior of Injection Molded* β - *Crysta I I ine Phase Polypropylene*. Polymer Engineering and Science, 1996, 36 9(1), p.100-105.

²⁶ IMMIRZI, A. Constrained Powder-Profile Refinement Based on Generalized Coordinates. Application to X-ray Data of Isotactic Polypropylene. Acta Crystallographica B36, 1980, p. 2378-2385.

²⁷ HARPER, C. A. PETRIE, E. M. *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*. Published by John Wiley & Sons, Inc., New Jersey. 2003.

²⁸ SILVERSTAIN, R.M. WEBSTER, F.X. *Indentificação Spectrométrica de Compostos Orgânicos*.São Paulo:LTC, 2000.

²⁹ PIZZOLATTI, M. G. *Textos Curriculares de Análise Orgânica – QMC 5215 e QMC* .Apostila: Departamento de Química –Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

³⁰ CHAPIRO, A. *Chemical Modifications in Irradiated Polymers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1988, (B32).p.111-114.

³¹ Visible and Ultraviolet Spectroscopy. Disponível em < http:// www2.chemistry.msu. edu/faculty/ reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm> acessado em 3 marc.2010. ³² Visible and Ultraviolet Spectroscopy. Disponível em < http://www2. chemistry. msu. edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/uvspec.htm> acessado em 3 marc. 2010.

³³ Kahn,H. Difração de Raio X. Apostila EPUSP. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf> Acessado em 3 marc. 2010

³⁴ KOCSIS, J.K. *Polypropylene An A-Z*. Dordrecht, Nertherlands: Kluwer Academic, 1999.

³⁵ CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, MASSACHUSETTS, 1956

³⁶ MACHADO, G. DENARDIN, E.L.G. KINAST, E.J. GONÇALVES, M.C. de LUCA, M.A. TEIXEIRA, S.R. SAMIOS, D. *Crystalline Properties and Morphological Changes in Plastically Deformed Isotatic Polypropylene Evaluated by X-ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy*. European Polymer Journal, 2005,41(1), p.1129-1138.

³⁷ GRAVINA, E.G. *Caracterização Cristaloquímica de Minerais Ricos em Titânio: Perovskita e Ti-granada da região de Tapira,MG.* 2009. 184p.Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,Minas Gerais,2009.

³⁸ Banco de dados: JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data).

³⁹ TOKUMOTO, S. *Deformação Plástica do Polipropileno Isotática: Aspectos do Mecanismo, Propriedades e Morfologia.* 2003. 262p. Tese (doutorado) - Universidade do Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul ,2003.

⁴⁰ MACHADO, G. *Estudo da Morfologia e Cristalinidade em Polipropileno Isotáctico Submetido a Deformação Uniaxial em Temperatura Ambiente.* 2002.199p. Tese (doutorado) - Universidade do Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2002.

⁴¹ HELENE, O.A.M. VANIN, V.R. *Tratamento Estatísticos de Dados em Física Experimental*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1981.

⁴² COSTA NETO, P.L.O. *Estatística*. São Paulo:Edgard Blucher Ltda, 1981.

⁴³ Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Annual Book of ASTM Standards Plastics , ASTM Standards D 638 – 08 . Dowload em 28/05/2008.

⁴⁴ MEYERS, M.A. CHAWLA, K.K. *Mechanical Behavior of Materials*.[S.I.]:Prentice Hall, 1999.

⁴⁵ PETHICA, J.B, HUTCHINGS, R, OLIVER, W.C. *Hardness measurement at penetration dephts as small as 20 nm*. Philosophical Magazine A,1983, v.48(4), p.593-606.

⁴⁶ OLIVER, W.C. PHARR, G.M. *A new improve technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments*- Journal of Materials Research, 1992. v.7(6), p 1564 – 1582.

⁴⁷ SURESH, S. GIANNAKOPOULOS, A.E. *A new method for estimating residual stress by instrumented sharp indentation*. Acta Materialia,1998.v.46(16), p.5755-5767.

⁴⁸ GIANNAKOPOULOS, A.E. LARSSON, P.L.– *Analysis of pyramid indentation of pressure* – *sensitive hard metals and ceramics*. Mechanics of Materials, 1997.v .(25), p.1-3.

⁴⁹ SANTOS, A.F. SCHÖN; C.G; *Instrumented indentation testing of an Epoxy Adhesive Used in Automobile Body Assembling*. *Polymer Testing*, v.(27),p.632–637, 2008.

⁵⁰ SANTOS, A.F. *Determinação das Propriedades de um Adesivo Estrutural Epóxi.* 2005, 150 p. Dissertação (mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo2005.

⁵¹ WOMYO, E. GALL, KEN. YANG, F. KING, W. *Nanoindentation of Shape Memory Polymer Networks.* Polymer, 2007, v.48 (7) ,p.3213 - 3225.

⁵² GHORBEL, E. A viscoplastic constitutive model for polymeric materials. International Journal of Plasticity,2008, v.24 (7) p.2032–2058.

⁵³ VAN LANDINGHAM, M.R *Nanoindentation of polymers – Review of Instrumented Indentation.* Journal Res.Natl.Inst.Stand.Technol,v.(108),p.249-265, 2003.

⁵⁴ LEPIENSKI, CM.PHARR, GM,PARK, YJ,WATKINS, T.R,MISRA, A, ZHANG, X.factors limiting the measurement of residual stresses in thin films by nanoindentation thin solid films, v.447,p.251-257,2004.

⁵⁵ DAO, M, CHOLLACOOP, N, VAN VLIET, K.J,VENKATESH, T.A, SURESH, S. *Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented Sharp indentation.* Acta Materialia. v. 49. p.3899-3918, 2001

⁵⁶ RODRIGUEZ, S. A. *Modelamento do ensaio de nanoindentação usando elementos finitos e análise dimensional*,2010.167p.Tese (Doutorado)- Escola Politecnica, Universidade de São Paulo,São Paulo, 2010.

⁵⁷ HUTCHINGS, I.M. *Tribology: Friction and wear of engineering materials*. London: Edward Arnold,1992. 273p.

⁵⁸JOHNSON, K.L. *Contact Mechanics*. Cambridge:Cambridge University Press, 1985.

⁵⁹ PHARR, G. M.,OLIVER, W.C, BROTZEN, F.R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. Journal Materials Research Society,1992.,v.7(3),p.613-617.

⁶⁰ DOENER M.F.; NIX, W.C. A method for interpreting the data depht – sensing indentation instruments. Journal of Materials Research, 1986,v.1(4),p.601-609.

⁶¹ ISSO International Organization for Standartization . ISO/FDIS 14577-1 – *Metallic Materials* – *Instrumented indentation test for hardness and material parameter- Part1: Test method*. Geneva, Switzerland, 2002.

⁶² BRISCOE, J.B. FIORI, L. PELILLO, E. *Nano-indentation of Polymeric Surfaces* . J. Phys. D: Appl. Phys, 1998.,v.**31** (7) .p.2395–2405.

⁶³ MUSIL, J. ,KUNC, F.,ZEMAN, H. ,POLA KOVA, H. *Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings.* Surface and Coatings Technology, 2002,v.154),p.304–313.

⁶⁴KING, R.B. *Elastic analysis of some punch problems for a layred medium.* International Journal of Solids and Structures,1987.v.23.p. 1657-1664.

⁶⁵ JEE, A.Y. LEE, M. *Comparative analysis on the nanoindentation of polymers using atomic force microscopy*. Polymer Testing,2010.v. (29),p. 95–99.

⁶⁶ GIANNAKOPOULUS A .E; SURESH. S. Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation. Scripta Materialia , 1999, v.40 (10) p.1191-1198.

⁶⁷ CASALS, O.,ALCALÁ, J. *The duality in mechanical property extractions from Vickers and Berkovich instrumented indentation experiments*, Acta Materialia,2005. v.53, p.3545-3561.

⁶⁸ CHENG, Y.T,.CHENG, C.M. *Effects of sinking and piling up on stimating the contact area under load in indentation*. Philosophical Magazine Lettrs, 1998.v.78,

.

⁶⁹ BOLSHAKOV, A, PHARR, G.M. *Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques*. Journal of Materials Research, 1988. v.13,p 1049-1058.

⁷⁰ CLEGG, D.W. COLLYER, A.A. *Irradiation Effects on Polymers*. 1 ^a Edição. Nova York: Elsevier Applied Science, 1991

⁷¹ WOODS, R.J, PIKAEI, A.K. *Applied Radiation Chemistry*. 1 ^a Edição. New York: John Wiley Sons, 1928.

⁷² CARDOSO, E.M. *Apostila Educativa Radioatividade CNEN*. Disponível em: < http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/radio.pdf > Acessado em 1/04/2010.

⁷³ HALLIDAY, D.,RESNICK, R., MERRIL, J.*Fundamentos de Física 2*. 3 ^a.Edição , [S.I.]:LTC,1994.

⁷⁴ CHAPIRO, A. *Radiation Induced Polymerization*. Radiat. Phys. Chem, 1949, v.(14),p.101-ll6.

⁷⁵ CHAPIRO, A. *Chemical Modifications in Irradiated Polymers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1988.v.32, p.111-114.

⁷⁶ Application of Ionizing Radiation. Disponível em: <http://www.ipen.br/conteudo/upload/201002021819200.3_ionizing_radiations.pdf> acessado em: 15/02/2010.

⁷⁷ COLOMBO, M.A. *Estudo do Efeito da Radiação Ionizante sobre as Propriedades Mecânicas da Poliamidada 66.* 2006, 64p. Dissertação (mestrado).(IPEN) Autarquia Associada á Universidade de São Paulo, São Paulo ,2006.

⁷⁸ MOURA, E.A. B. Avaliação do desempenho de embalagems para alimentos quando submetidos a tratamento por radiação ionozante . 2004, 151 p.Tese (doutorado), (IPEN) Autarquia Associada á Universidade de São Paulo, São Paulo,2004

⁷⁹ MUSICO FILHO, W. *Efeito da Radiação Ionizante no polipropileno Nacional*. 1994, Dissertação (mestrado). (IPEN) Autarquia Associada á Universidade de São Paulo,São Paulo,1994.

⁸⁰ Standard Practice for Determining Permanent Effect of Heat on Plastics. Annual Book of ASTM Standards Plastics , ASTM Standards D794-82. Vol. 08.01.Plastics(1):C177-D1600, S(8).

⁸¹ MACHADO, B.D.L; MATS, R.J. *Análise Térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial.* In: Canevarolo Jr. S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros.São Paulo.:Altiber Editora, ,2004 .pp.229 - 261.

⁸² TURI, A. E. *Thermal Characterization of Polymers materials*. New York: Academic Press,1981. 972 p.

⁸³CLUGSTON, M. J. *The New Penguin Dictionary of Science*. 2 ^a Edição ,London;.Paperback,2000.

⁸⁴CLOUGHL R.L. GILLEN, G.M,MALONE, G.M. WALACE, J.S. *Color formation in Irradiated Polymers*. Radiat. Phys. Chem,,1996,v.48(5),pp.583-594.

⁸⁵ ROUESSAC, F, Rouessac, Annick. *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*. Editora John Wiley & Sons ,2007.

⁸⁶ KAWANISHI, S. SHIMIZU, Y. SHUN'ICHI, S. SUZUKI, N. *Irradiation effects of excimer laser radiation and electron beam on polypropylene and ethylene-tetrafluoroethylene copolymer films*. POLYMER, 1991, v.32 (6),p. 979-983.

⁸⁷ CIENFUEGOS, F. *Tabelas Químicas*. Editora Interciência . Rio de Janeiro 2002.

⁸⁸ Ultraviolet Spectroscopy. Disponível em < http://www2. chemistry. msu. edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/uvspec.htm> acessado em 3 marc. 2010.

⁸⁹ NOGUEIRA, M. L. DUTRA, R.C.L. .DINIZ, M.F..PIRES, M..EVANGELISTA, M. SANTANA, F.A..TOMASI, L. .SANTOS, P.MONEMACHER, R.*Avaliação da Aplicabilidade de Técnicas MIC FTIR DSC para caracterização de filmes multicamadas*. Polímero: Ciência e Tecnologia,2007, v.17 (2), p.158-165.

⁹⁰ HAMIDE-ABDEL, H.M. *Effect of electron beam irradiation on Polypropylene films – dielectric and FT-IR studies.* Solid-State EletronicS, 2005, v.(49), p.1163-1167.

⁹¹ SHEN, Y. WU, P. *Two-Dimensional ATR-FTIR Spectroscopic Investigation on Water Diffusion in Polypropylene Film: Water Bending Vibration*. J. Phys. Chem. B, 2003,v. (107),p. 4224-4226.

⁹²XIANG, Q. ,XANTHOS, M.,PATEL, S. H.,MITRA, S. Comparison of Volatile *Emissions and Structural Changes of Melt Reprocessed Polypropylene Resins*. Advances in Polymer Technology, 2002, v. 21 (10),p. 235 – 242.

⁹³ BRUNA, J.. YAZDANI-PEDRAM, M. QUIJADA, R..VALENTIN, J.L. LOPEZ-MANCHADO, M.A. *Melt grafting of itaconic acid and its derivatives onto an ethylenepropylene copolymer*. Reactive & Functional Polymers, 2005, v. (64), p.169–178.

⁹⁴ Informação QUATTOR,QUENTAL,A.C. [Mensagem Pessoal] Mensagem recebida por:< acquental@quattor.com.br> em data de recebimento:23/11/2009.

⁹⁵ MORLAT-THERIAS, S.MAILHOT, B.GONZALEZ, D.GARDETTE, J.L. *Photooxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites: 2. Interactions with Antioxidants.* Chem. Mater, 2005, v. (17), p.1072-1078.

⁹⁶ LU, Q.W. MACOSKO,C. W. HORRION. J. Melt *Amination of Polypropylenes*. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005,v.(43),p.4217–4232.

⁹⁷ VAINIO,T. .HU, C.H..LAMBLA, JUKKA ,V.S. *Functionalized Polypropylene Prepared by Melt Free RadicalGrafting of Low Volatile Oxazoline and Its Potential in Compatibilization of PP/PBT Blends.* Journal of Applied Polymer Science . 1996, v.61(5), p.843–852..

⁹⁸ GHAEMY, M,.GEORGE, G .A. *Hydroperoxide Formation and the Effect of Stabilisers on Integrated Chemiluminescence in the Early Stages of Polypropylene Photo-oxidation.* Iranian Journal of Polymer Science & Tecnology, 1993, v. 2 (1), p.44-56.

⁹⁹ LA MANTIA, F.P.MORREALE, M. Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites. Polymer Degradation and Stability, 2008, v.9 (3) ,p.1252–1258.

¹⁰⁰ KITCHING, S. DONALD, .M. Beam damage of polypropylene in the environmental Scaning Eletron icroscope an FTIR study. Journal of Microscopy, 1998,v. 190 (7), p.357-365.

¹⁰¹ GUSSOINI,M.ZERBINI ,G. Srtucture of liquid isotact polypropylene from its vibrational spectrum. Spectrochimica Acta. 1967, (23A), 01-311.

¹⁰² MISHRA, R .TRIPATHY, S.P. DWIVEDI, K.K..KHATHING, D.T.GHOSH, S.MULLER, M.FINK, D. *Electron induced modification in Polypropylene*. Radiation Measurements. 2001, v.(33), p.845-850.

¹⁰³ SILVA, C.C.S. PHILIPPOV, S. PÉREZ, G.J.A. MIRANDA, H.C. MOTTA, M.F. FARIAS, J.P. Aplicação da Difração de Raio – X para Inspeção de Campo – Avaliação de Tensões Residuais em Tubulações.. Disponível em http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_6_3_0180-1.pdf> acessado em: 15/8/2010

¹⁰⁴ KOCSIS, .J.K. *Polypropylene Structure, blends and Composites – Structure and Morphology.* Germany: Editora Chapman &Hall , 1995.

¹⁰⁵ ROCHA, M. C.G. COUTINHO, F. M.B. BALKE, S. *Indice de Fluidez: Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa.* Polímeros: Ciência e Tecnologia - 1994, v.(7), p.33-37.

ANEXO A

NOVA petroquímica

FISPQ

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DO PRODUTO QUÍMICO

Revisão: 2

Data: 30/01/2008

Página: 1/6

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

Nome do Produto:	Polipropileno Homopolímero
Código interno de identificação do produto:	Polibrasil [®] HA722J
Nome da Empresa:	Suzano Petroquímica S.A.
Nome Fantasia:	Nova Petroquímica
Endereços:	Nova Petroquímica - Unidade Mauá: Av: Ayrton Senna da Silva, 2700 Jd. Oratório – Mauá – SP – Brasil Fono: (11) 3583 2200 Nova Petroquímica - Unidade Duque de Caxias: Rua: Marumbi, 1400 C. Elíseos – Duque de Caxias – RJ – Brasil Fone: (21) 2773-5000 Nova Petroquímica - Unidade Camaçari: Rua: Hidrogênio, 1404 Jd. Campo Belo – Camaçari – BA – Brasil Fone: (71) 3632-3999 Nova Petroquímica - Corporativo São Paulo: Rua Dr. Fernandes Coelho, 85 13/15 ° andar Pinheiros – São Paulo – SP Fone: (11) 3583-5900
Endereço eletrônico:	sacpp@novapetroquimica.com.br

2. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÃO SOBRE OS INGREDIENTES:

As resinas de Polipropileno são substâncias:				
Nome químico comum ou genérico:	Poliolefina.			
Sinônimos:	PP			
N° CAS:	00 9003-07-0			
Ingredientes que contribuem para o perigo:	Não aplicável, por se tratar de substância inerte.			

3. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS:

Não é conhecido nenhum risco especial:	
Perigos mais importantes:	Produto estável, não apresenta perigo em seu estado normal do manuscio.
Efeitos do Produto:	Produto inofensivo ao contato humano e não biodegradável.
Efeitos adversos à saúde humana:	Os grânulos de polipropileno não apresentam nenhum risco à saúde humana
Efeitos ambientais:	Produto não biodegradável.
Perigos físicos e químicos:	Quando derramado há perigo de escorregamento. Quando o polipropileno Polibrasil é aquecido, a fusão do material ocorrerá entre 140 e 170 °C. O produto fundido em contato com a pele causa queimaduras. Quando submetido às temperaturas típicas de





FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DO PRODUTO QUÍMICO

Revisão: 2	Data: 30/01/2008	Página: 2/6
	processamento (17 de hidrocarboneto produtos de oxida olhos e ao trato prolongada.	70° a 250°C) há emanação de vapores is de baixo peso molecular e seus ição, que podem causar irritação nos respiratório em casos de exposição
	Sua decomposição 320 °C. A emanaç baixo peso molec iniciar sua ignição calor irradiante.	começará em temperaturas próximas a ão de vapores de hidrocarbonetos de cular, na presença de oxigênio, pode por uma fonte aberta ou por fonte de
	O atrito ao qual o processamento fav eletrostáticas. Eve ignição. Portanto, aterrados e evitar inflamável.	o polipropileno é submetido durante o vorece a geração e acúmulo de cargas ntuais descargas elétricas podem gerar é recomendado utilizar equipamentos ambientes de atmosfera explosiva ou
Perigos específicos:	Não apresenta per	igo específico
Classificação do Produto químico:	Produto não classif	ficado pela ONU

4. MEDIDAS PARA PRIMEIROS SOCORROS:

Inalação:	Sem riscos de inalação à temperatura ambiente para os grãos, o pó é irritante quando inalado. Durante o processamento recomenda-se que o local do trabalho possua ventilação (natural ou mecânica). Em caso de exposição excessiva aos vapores de processamento, leve a pessoa a local arejado. Se a vitima não estiver respirando, providenciar respiração artificial e procurar assistência médica. Se estiver respirando com dificuldade, dar oxigênio e procurar assistência médica.
Contato com a pele:	A temperatura ambiente não existe risco à saúde quando em contato com a pele. Em caso de contato do material fundido com a pele, resfriar a parte atingida aplicando água fria em abundância, não remover o material aderido à pele e procurar assistência médica.
Contato com os olhos:	Em contato com os olhos, os grãos não acarretam riscos à saúde. O pó e os fumos são irritantes. Em caso de exposição, recomenda-se lavar a área afetada com água corrente durante 15 minutos e procurar assistência médica. Recomenda-se a utilização de óculos de segurança no ambiento do trabalho
Ingestão:	Não são conhecidos os riscos provenientes da ingestão do polipropileno. A ingestão de polipropileno pode causar obstrução na garganta ao engolir. Em caso de ocorrência acidental procurar assistência médica.

NOVA petroquímica

FISPQ

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DO PRODUTO QUÍMICO

Revisão: 2	Data: 30/01/2008	Página: 3/6
Meios de extinção apropriados:	O fogo deve ser con carbono, pó químic polipropileno quando classe A. Em incênd extintores de dióxid grandes incêndios é ou espuma (não u diretamente sobre o r	nbatido com água (spray), dióxido de co ou agentes extintores, pois o em combustão produze incêndios de lios pequenos é aconselhável utilizar o de carbono ou pó químico. Em aconselhável utilizar spray de água usar o jato de água ou espuma material fundido em chamas).
	Em caso de incêndio se aspectos de exa queima.	, a área deve ser isolada, verificando- austão dos fumos provenientes da
Perigos Específicos:	O polipropileno quar água, dióxido de carl monóxido de carbor irritantes e tóxicos. 700 °C produtos con outros hidrocarbone concentrações de pó	ndo em queima direta, gera chama, bono e na falta de oxigênio é gerado no. Os produtos da combustão são Em altas temperaturas de 400 °C e mo cetonas, acroleína, aldeídos e etos podem ser formados. Altas possuem perigo de explosão.
Proteção de bombeiros:	Utilizar equipamentos e proteção respirato Pessoas que não adequado devem exposição aos gases	s de proteção individual para incêndio ória com pressão positiva (SCBA). possuam dispositivo respiratório abandonar a área para prevenir de combustão.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

Precauções pessoais:	
Remoção de fontes de ignição:	Remover fontes de ignição da resina derramada.
Controle de poeira:	É recomendável o uso de máscaras em operações de carregamento/descarregamento dos grãos ou pó.
Prevenção da inalação e contato com a pele, mucosas e olhos:	As medidas de primeiros Socorros referenciadas no item 4.
Precauções pessoais:	Os grãos de polipropileno derramados acarretam em perigo de escorregamento.
Precauções com o meio ambiente:	Reter o material e evitar que sejam atingidos os mananciais, o solo e a rede de drenagem pública.
Métodos de limpeza:	Varredura ou aspiração do local.
Disposição:	O polipropileno não é classificado como material perigoso segundo a norma NBR-10.004 (classificação de resíduos sólidos – ABNT). A entrega para usinas de triagem e reciclagem de resíduos sólidos urbanos ou mesmo a venda para empresas especializadas em reciclagem é uma alternativa ecologicamente correta para os resíduos de polipropileno.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

Manuseio – Medidas Técnicas:							
Prevenção da exposição do trabalhador:	Não recor	requer nendado	nenhuma que haja	 proteção ventilação 	respiratória (natural ou fo	, mas orçada).	é É

NOVA petroquímica

FISPQ

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DO PRODUTO QUÍMICO

Revisão: 2

Data: 30/01/2008

Página: 4/6

	sempre recomendado o uso de óculos de segurança no local de trabalho.
Prevenção de incêndio e explosão:	O polipropileno é combustível de forma que se deve evitar o contato com fontes de ignição como a chama direta. Em caso de ambientes contendo pó de polipropileno evitar a geração de descargas elétricas.
Precauções para manuseio seguro:	Utilizar luvas de proteção quando do manuseio do material aquecido e/ou fundido.
Orientações para manuseio seguro:	Evitar contato com agentes oxidantes fortes.
Armazenamento:	
Medidas técnicas apropriadas:	Não aplicável.
Condições de armazenamento adequadas:	Armazenar em local seco, protegido da luz solar, com ventilação adequada e longe de fontes de calor e ignição. A embalagem pode ser palletizada (55 sacos de 25 kg cada), ou em <i>big-bags</i> de 700 a 1250 kg. O empilhamento é desaconselhado para os <i>big-bags</i> e no máximo de duas camadas para pallets.
Produtos e materiais incompatíveis:	Não recomendado o armazenamento junto a solventes clorados, compostos aromáticos e ácidos clorossulfônico, nítrico e sulfúrico.
Material seguro para embalagens:	O polipropileno pode ser embalado em sacaria de polietileno ou polipropileno.

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

Equipamento de proteção individual apropriado:				
Proteção respiratória:	Não há necessidade.			
Proteção dos olhos:	Recomendado uso de óculos de segurança.			
Proteção da pele e do corpo:	À temperatura ambiente não há necessidade. Durante o processamento a temperaturas elevadas é recomendado o uso de roupas e luvas de proteção.			
Medidas de higiene:	Deve-se evitar comer e beber em regiões em que o produto estiver sendo manipulado.			

9. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Estado físico:	Sólido.
Forma:	Grão.
Cor:	Translúcido / branco.
Odor:	Baixo.
pH:	Não aplicável.
Densidade:	0,89 – 0,91 g/cm ³
Temperatura de amolecimento:	147 – 150 ℃
Temperatura de auto-ignição:	380 °C
Ponto / faixa de fusão:	140 a 170 ℃
Limite inferior de explosão de pó:	20 g/m ³ pó no ar.
Solubilidade em água:	Insolúvel.
Solubilidade em outros solventes:	Xileno, solventes aromáticos e clorados, decalina.
Condutividade térmica:	11,4 x 10 ⁻³ W/m ℃.



FISPQ

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DO PRODUTO QUÍMICO

18 – 25 mm/min (3 mm espessura).

				0
к	evi	IS2	10.	2

Data: 30/01/2008

Página: 5/6

		Razão	de	queima	horizontal:	
--	--	-------	----	--------	-------------	--

10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Condições específicas:					
Instabilidade:	O polipropileno é estável.				
Reações perigosas:	Não há.				
Materiais ou substâncias incompatíveis:	O polipropileno é apolar e pouco reativo. Algumas substâncias como solventes clorados, compostos aromáticos e ácidos clorossulfônico, nítrico e sulfúrico, podem reagir com o polipropileno. Mesmo sendo aditivado com antioxidantes, a exposição excessiva ao calor e à radiação aceleram o processo natural de degradação do polipropileno.				
Produtos perigosos da decomposição:	A decomposição pode gerar monóxido de carbono, dióxido de carbono e vapor de água e em menores concentrações, aldeídos e outros vapores orgânicos. Os produtos da combustão do polipropileno devem ser considerados tóxicos principalmente devido ao risco de formação de monóxido de carbono.				

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Limite de exposição ocupacional para poeira total:	10 mg/m ³
Dose letal testada em ratos (LD50 – oral-rat):	800,0 mg/kg
Informações de acordo com as diferentes vias de exposição:	O polipropileno é quimicamente pouco reativo e geralmente reconhecido como sendo biologicamente inerte. O produto não é considerado tóxico por nenhuma legislação.

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

Efeitos ambientais, comportamentos e impactos do produto:	O polipropileno não causa qualquer efeito sobre o meio ambiente, porém é importante evitar derramamento e usar empresas especializadas para disposição, evitando poluição visual. O polipropileno é reciclável e, dependendo do tipo de aplicação, pode ser reprocessado diversas vezes. Utiliza-se o número 5 para a identificação do polipropileno como material plástico reciclável.
--	---

13. CONDIÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO

Método de tratamento e disposição:	
	O descarte de resíduos deve ser realizado em aterros
Produto:	licenciados ou por incineração de acordo com
	regulamentações federais, estaduais e locais. O
	polipropileno não é classificado como material perigoso

NOVA petroquímica

FISPQ

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DO PRODUTO QUÍMICO

Revisão: 2	Data: 30/01/2008	Página: 6/6				
Restos de produtos:	segundo a norma Ni sólidos – ABNT). A entrega para us resíduos sólidos ecologicamente corre Utilizar o mesmo pro e tratamento do prod	BR-10.004 (classificação de resíduos sinas de triagem e reciclagem de urbanos é uma alternativa eta para os resíduos de polipropileno. ocedimento descrito para a disposição uto.				
Embalagem usada:	As embalagens de (alternativamente po preferivelmente enca reciclagem de resi especializadas em re	25 kg fabricadas em polipropileno plietileno) podem ser reutilizadas ou aminhadas para usinas de triagem e íduos sólidos ou para empresas pciclagem.				

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

Regulamentações nacionais e internacionais:	O polipropileno não é classificado como produto perigoso pela ONU. O polipropileno tem classificação livre pelo R.I.D/A.D.R. (Rodoviário); I.M.D.G. (Marítimo) e I.A.T.A. (Aéreo).
Cuidados no transporte:	Evitar a sobreposição de palete e, jamais transportar sem amarração, quer seja no caminhão tipo grade baixa ou <i>sider</i> . Em caso de vazamento limpar o local imediatamente.

15. REGULAMENTAÇÕES

Regulamentações:	Não existem regulamentações especificamente aplicáveis às resinas de polipropileno.
------------------	--

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Informações complementares:	Não	é	necessária	rotulagem	de	risco	conforme
	regula	amei	ntação da E.U). (European	Unio	n).	
Fonte de informações:	Não h	ıá.					

Este produto deve ser armazenado e manuseado de acordo com as boas práticas de higiene industrial e em conformidade com as regulamentações locais. As informações acima estão baseadas no melhor de nosso conhecimento atual e têm por objetivo descrever nossos produtos sob o ponto de vista dos requerimentos de segurança. Não devem, porém, ser consideradas como garantia de propriedades específicas. Solicitamos que estas informações sejam levadas ao conhecimento de todas as pessoas que tenham contato direto ou indireto com este produto. Para maiores informações contatar a Suzano Petroquímica S.A., pelo telefone ou endereço eletrônico acima mencionado.

APÊNDICE I



Seqüência utilizada para confecção do corpo de prova para ensaio de tração.

Figura 99 - Chapa metálica recoberta com filme polimérico.



Figura 100 - Molde sobreposto a chapa metálica contendo o polímero em forma de palets.



Figura 101- Aplicação da ultima camada do filme entre o polímero e a placa metálica.



Figura 102 -Sobreposição da última chapa metálica sobre o molde.



Figura 103 - Colocação do aparato dentro da prensa para conformação.


Figura 104 - Conformação dos corpos de prova.

APÊNDICE II



Figura 105 - Curvas obtidas no ensaio de DSC para i-PP Prístino.

Amostra	Temperatura inicial de fusão	Entalpia (Δ)
	(onset)	j/g
	(°C)	
1	155,34	97,99
2	155,46	88,13
3	157,10	82,17
4	155,00	127,2
5	156,00	83,2
Média	155,78	95,73
Desvio Padrão	0,820	18,66

Tabela 26 - Resultados das curvas do segundo aquecimento do ensaio de DSC, para i-PP Prístino.



Figura 106 - Curvas obtidas no ensaio de DSC para i-PP irradiado com dose de 20kGy.

Tabela 27 - Resultados das curvas do segundo aquecimento do ensaio de DSC, para amostras irradiadas com 20kGy.

Amostra	Temperatura inicial de fusão	Entalpia (∆)
	(onset)	j/g
	(°C)	
1	152,00	83,20
2	152,00	80,85
3	152,00	80,9
4	152,00	80,0
5	153,00	100
Média	152,20	93,19
Desvio Padrão	0,45	26,75



Figura 107 - Curvas obtidas no ensaio de DSC para i-PP irradiado com dose de 40kGy.

Amostra	Temperatura inicial de	Entalpia (Δ)
	fusão (onset)	j/g
	(°C)	
1	151,00	75,00
2	150,00	92,29
3	150,00	88,50
4	149,60	100
5	149,10	100
Média	150,00	92,09
Desvio Padrão	0,70	12,30

Tabela 28 - Resultados das curvas de segundo aquecimento do ensaio de DSC, para amostras irradiadas com 40kGy.



Figura 108 - Curvas obtidas no ensaio de DSC para i-PP irradiado com dose de 60kGy.

Figura 29 - Resultados d	las curvas	de segundo	aquecimento	do ensaio	de DSC,	para amostras
irradiadas com dose de	60kGy.					

Amostra	Temperatura inicial de	Entalpia (Δ)		
	fusão (onset)	j/g		
	(°C)			
1	148,00	85,40		
2	147,00	81,50		
3	147,00	82,20		
4	146,00	97,78		
5	145,00	100		
Média	146,67	89,83		
Desvio Padrão	1,03	9,89		



Figura 109 - Curvas obtidas no ensaio de DSC para i-PP irradiado com dose de 100 kGy.

Tabela 30 - Resultados das curvas de segundo	aquecimento do ensaio de DSC, para amostras
irradiadas com 100kGy.	

Amostra	Temperatura inicial de	Entalpia (∆)
	fusão(onset)	j/g
	(°C)	
1	144,00	82,21
2	148,00	98,76
3	145,00	83,44
4	147,00	86,53
5	145,00	80,59
6	147,00	98,36
Média	146,00	88,32
Desvio Padrão	1,55	8,17



Figura 110 - Curvas obtidas no ensaio de DSC para i-PP irradiado com dose de 200kGy.

Amostra	Temperatura inicial de	Entalpia (∆)
	fusão(onset)	j/g
	(°C)	
1	142,00	100
2	141,00	100
3	140,00	95,01
4	142,00	83,5
5	140,00	86,95
6	140,00	90,28
Média	140,83	93,16
Desvio Padrão	0,98	7,53

Tabela 31 - Resultados das Curvas de segundo aquecimento do Ensaio de DSC, para amostras irradiadas com dose de 200 kGy.



Figura 111 - Curvas obtidas no ensaio de DSC para i-PP irradiado com dose de 300kGy.

Amostra	Temperatura inicial de fusão(onset) (°C)	Entalpia (∆) j/g
1	135	- 93,97
2	137	-90,30
Média	136,00	-92,14
Desvio Padrão	1,41	2,60

Tabela 32 - Resultados das curvas de segundo aquecimento do ensaio de DSC, para amostras irradiadas com dose de 300 kGy.

APÊNDICE III



Figura 112 - Curvas obtidas no ensaio de TGA para i-PP Prístino.

Tabela 33 - Resultados das	s Curvas do	Ensaio de TGA	, para i-PP Prístino.
----------------------------	-------------	---------------	-----------------------

Amostra	Temperatura inicial de	Perda de massa
	decomposição	(%)
	(onset)	
	(⁰ C)	
1	303,00	100
2	298,07	98,70
3	279,00	97,78
4	300,00	98,93
5	277,00	96,49
Média	291,00	100
Desvpad	24,21	9,45



Figura 113- Curvas obtidas no ensaio de TGA para i-PP irradiado com dose de 20kGy.

Tabela 3	84 - Resultados	das curvas o	btidas a parti	r do Ensaio de	e TGA, para	i amostras i	irradiado	com
dose de	20kGy.							

Amostra	Temperatura inicial de	Perda de massa
	decomposição(onset)	(%)
	(°C)	
1	277,00	98,08
2	333,00	96,68
3	312,00	95,84
4	280,00	100
5	281,00	93,80
6	269,00	90,72
Média	297,00	97,60
Desvpad	24,83	3,48



Figura 114 - Curvas obtidas no ensaio de DSC para i-PP irradiado com dose de 40kGy.

Tabela **Erro! Apenas o documento principal.**5 - Resultados das curvas obtidas a partir do Ensaio de TGA, para amostras irradiadas com dose de 40kGy

Amostra	Temperatura inicial de	Perda de massa
	decomposição(onset)	(%)
	(°C)	
1	273,00	99,3
2	306,00	97,05
3	332,00	100
4	351,00	97,27
5	337,00	95,57
6	334,00	97,3
Média	322,17	97,75
Desvpad	28,17	1,62



Figura 115- Curvas obtidas no Ensaio de TGA para i-PP irradiado com dos de 60kGy.

Tabela 36 - Resultados das curvas obtidas a partir do Ensaio (de TGA, para amostras irradiadas com
dose de 60kGy.	

Amostra	Temperatura inicial de	Perda de massa
	decomposição(onset)	(%)
	(°C)	
1	282,00	85,20
2	325,00	100
3	351,00	97,00
4	321,00	98,60
5	340,00	97,00
6	294,00	97,60
7	336,00	9660
8	302,00	96,70
Média	318,88	100
Desvpad	24,13	3,00



Figura 116- Curvas obtidas no ensaio de DSC para i-PP irradiado com dose de 100kGy.

Tabela 37 - Resultados das curvas obtidas a partir do Ensaio de TGA, para amostras irradiadas com dose de 200kGy.

Amostra	Temperatura inicial de decomposição(onset) (⁰C)	Perda de massa (%)
1	324,00	99,00
2	307,00	99,00
3	311,00	98,00
Média	314,00	99,00
Desvpad	8,90	0,57



Figura 117- Curvas obtidas no Ensaio de T para i-PP irradiado com dose de 200kGy.

Tabela 38 - Resultados das curvas obtidas a partir do Ensaio de TGA, para amostras irradiadas com dose de 200kGy.

Amostra	Temperatura inicial de	Perda de massa
	decomposição(onset)	(%)
	(°C)	
1	285,00	100
2	246,00	98,50
3	310,00	97,00
4	324,00	98,90
5	257,00	98,50
Média	284,40	98,58
Desvpad	33,35	1,08



Figura 118 - Resultados das Curvas do Ensaio de TGA, para amostras irradiadas com dose de 300kGy.

Tabela 39 -	 Resultados 	das Curva	as do	Ensaio	de T(GA, para	amostras	irradiadas	com	dose d	de
300kGy.											

Amostra	Temperatura inicial de	Perda de massa
	decomposição(onset)	(%)
	(°C)	
1	271,00	94,18
2	276,00	93,60
3	294,00	100
4	276,00	100
5	298,00	98,75
Média	283,00	97,30
Desvpad	12,12	3,17

APÊNDICE IV

Ensaio de Tração



Figura 119 - Curvas tensão deformação para i-PP Prístino

Tabela 40 - Resultados de Tração do i-PP Prístino.

Amostra	σ	Deformação
	(MPa)	(%)
1	36,75	13,95
2	35,93	13,43
3	36,30	14,03
4	37,82	15,04
5	37,60	13,81
6	36,36	17,00
7	38,00	15,34
8	37,11	13,18
9	38,15	14,12
10	35,49	14,42
Média	36,95	14,43
DesvPad	0,93	1,12



Figura 120 - Curvas tensão deformação para amostras irradiadas com dose de 20kGy.

Amostra	σ	Deformação
	(MPa)	(%)
1	38,10	13,00
2	36,43	13,00
3	37,25	14,50
4	37,27	12,33
5	36,01	15,67
6	37,32	13,17
7	36,06	13,83
8	36,71	13,00
Média	36,90	13,5
DesvPad	0,71	1,06

Tabela 41- Resultados do i-PP irradiado com dose de 20kGy.



Figura 121- Curvas tensão deformação para amostras irradiadas com dose de 40kGy.

Amostra	σ	Deformação
	(MPa)	(%)
1	36,93	13,00
2	38,06	12,17
3	38,17	13,17
4	36,74	12,17
5	37,51	13,50
6	37,28	12,00
Média	37,45	12,67
DesvPad	0,58	0,63

Tabela 42- Resultados do i-PP irradiado com dose de 40kGy.



Figura 122 - Curvas tensão deformação para amostras irradiadas com dose de 60kGy.

Amostra	σ	Deformação
	(MPa)	(%)
1	35,7	12,83
2	33,74	11,16
3	32,06	8,66
4	32,68	9,5
5	35,18	10,83
6	34,21	10,16
Média	33,93	10,52
DesvPad	1,40	1,45

Tabela 43 - Resultados do i-PP irradiado com dose de 60kGy.



Figura 123- Curvas tensão deformação para amostras irradiadas com dose de 100kGy.

Amostra	σ	Deformação		
	(MPa)	(%)		
1	20,92	7,67		
2	26,21	8,00		
3	24,02	6,67		
4	19,77	7,67		
5	21,17	6,33		
6	28,53	7,50		
7	31,24	8,33		
Média	24,55	7,45		
DesvPad	4,30	0,71		

Tabela 44 - Resultados do i-PP irradiado com dose de 100kGy.



Figura 124 - Curvas tensão deformação para amostras irradiadas com dose de 200kGy.

Amostra	σ	Deformação		
	(MPa)	(%)		
1	8,40	7,00		
2	8,97	4,17		
3	8,97	4,17		
4	8,94	6,17		
5	8,93	6,00		
6	8,26	4,17		
Média	8,74	5,28		
DesvPad	0,32	1,26		

Tabela 45 - Resultados do i-PP irradiado com dose de 200kGy.

APÊNDICE V

i-PP Prístino



Figura 125 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 20 segundos para amostra do i-PP Prístino.



Figura 126 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 60 segundos para amostra do i-PP Prístino.

Tabela 46 - Valores médios dos parâmetros obtidos no ensaio de indentação instrumentada o i-PP prístino para tempos de fluência de 20 e 60 segundos.

Amostra	hf	<i>h</i> max	<i>hf I h</i> max	hc (µm)	E	HU
PP	(µm)	(µm)	(µm)		(GPa)	(GPa)
prístino	. ,					
20 (s)	6,165	8,433	0,731	7,272	1,965	0,085
Desv.Pad	0,117	0,117	0,005	0,115	0,046	0,002
60 (s)	6,545	8,794	0,744	7,661	1,908	0,078
Desv.Pad	0,166	0,163	0,006	0,163	0,043	0,003





Figura 127 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 20 segundos para amostra irradiada com dose de 20kGy.



Figura 128 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 60 segundos para amostra irradiada com dose de 20kGy.

Tabela 47 - Valores médios dos parâmetros obtidos no ensaio de indentação instrumentada para amostra irradiada com 20kGy para tempos de fluência de 20 e 60 segundos.

Amostra	hf	h max	<i>hf I h</i> max	<i>hc</i> (µm)	E	HU
PP20	(µm)	(µm)	(µm)		(GPa)	(GPa)
20 (s)	6,141	8,348	0,736	7,231	2,053	0,086
Desv.Pad	0,156	0,160	0,006	0,151	0,094	0,003
60 (s)	6,010	8,226	0,731	7,125	2,109	0,089
Desv.Pad	0,153	0,177	0,004	0,187	0,047	0,004



Figura 129 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 20 segundos para amostra irradiada com dose de 40kGy.



Figura 130 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 60 segundos para amostra irradiada com dose de 40kGy.

i-PP 40 kGy

Amostra	hf	<i>h</i> max	<i>hf I h</i> max	<i>hc</i> (µm)	E	HU
PP40	(µm)	(µm)	(µm)		(GPa)	(GPa)
20 (s)	6,019	8,226	0,731	7,124	2,110	0,089
Desv.Pad	0,263	0,239	0,013	0,230	0,092	0,005
60 (s)	5,547	7,822	0,709	6,685	2,178	0,098
Desv.Pad	0,077	0,096	0,003	0,079	0,064	0,002

Tabela 48- Valores médios dos parâmetros obtidos no ensaio de indentação instrumentada para amostra irradiada com dose de 40kGy para tempos de fluência de 20 e 60 segundos.

i-PP 60 kGy



Figura 131 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 20 segundos para amostra irradiada com dose de 60kGy.



Figura 132 - Curvas obtidas no ensaio de ndentação instrumentada com o tempo de fluência de 60 segundos para amostra irradiada com dose de 60kGy.

Tabela **Erro! Apenas o documento principal.**9 - Valores médios dos parâmetros obtidos no ensaio de indentação instrumentada para amostra irradiada com 60kGy para tempos de fluência de 20 e 60 segundos

Amostra	hf	<i>h</i> max	<i>hf I h</i> max	hc (µm)	Е	HU
PP 60	(µm)	(µm)	(µm)		(GPa)	(GPa)
20 (s)	5,981	8,175	0,731	7,072	2,126	0,090
Desv.Pad	0,369	0,367	0,012	0,367	0,108	0,007
60 (s)	6,107	8,317	0,734	7,244	2,124	0,087
Desv.Pad	0,157	0,183	0,007	0,181	0,081	0,004

i-PP 100kGy



Figura 133 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 20 segundos para amostra irradiada com dose de 100kGy.



Figura 134 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 60 segundos para amostra irradiada com dose de 100kGy.

Amostra	hf	<i>h</i> max	<i>hf I h</i> max	<i>hc</i> (µm)	E	HU
PP100	(µm)	(µm)	(µm)		(GPa)	(GPa)
20 (s)	3,032	8,670	0,350	6,404	1,191	0,081
Desv.Pad	0,685	0,551	0,080	0,368	0,214	0,010
60 (s)	2,303	8,875	0,258	6,611	1,152	0,077
Desv.Pad	1,001	0,615	0,114	0,437	0,208	0,010

Tabela 51 - Valores médios dos parâmetros obtidos no ensaio de indentação instrumentada para amostra irradiada com 100kGy para tempos de fluência de 20 e 60 segundos

i-PP 200 kGy



Figura 135-Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 20 segundos para amostra irradiada com dose de 200kGy.



Figura 136 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 60 segundos para amostra irradiada com dose de 200kGy.

Tabela 52- Valor	es médios	dos parâme	etros obtidos	no ensaio de	e indentação	instrumentada pa	ra
amostra irradiada	a com dose	e de 200kGy	/ para tempo	os de fluência	a de 20 e 60	segundos.	

Amostra	hf	<i>h</i> max	<i>hf I h</i> max	<i>hc</i> (µm)	E	HU
PP200	(µm)	(µm)	(µm)		(GPa)	(GPa)
20 (s)	2,482	8,309	0,299	6,218	1,325	0,087
Desv.Pad	1,243	0,072	0,150	0,328	0,197	0,001
60 (s)	1,630	8,654	0,188	6,683	1,308	0,080
Desv.Pad	1,052	0,093	0,122	0,349	0,178	0,002

i-PP 300 kGy



Figura 137 - Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 20 segundos para amostra irradiada com dose de 300kGy.



Figura 138- Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 60 segundos para amostra irradiada com dose de 300kGy.

Amostra	hf	<i>h</i> max	<i>hf I h</i> max	hc (µm)	E	HU
PP300	(µm)	(µm)	(µm)		(GPa)	(GPa)
20 (s)	2,015	8,401	0,240	6,464	1,364	0,085
Desv.Pad	1,237	0,089	0,148	0,267	0,146	0,002
60 (s)	2,002	8,615	0,232	6,413	1,199	0,081
Desv.Pad	1,182	0,102	0,137	0,182	0,076	0,002

Tabela 53 - Valores médios dos parâmetros obtidos no ensaio de indentação instrumentada para amostra irradiada com dose de 300kGy para tempos de fluência de 20 e 60 segundos

Influência do tempo de Fluência:



Figura 139 - Curvas da amostra 1 irradiadas prístino com tempo de fluência de 20 e 60 segundos.


Figura 140 - Curvas da amostra 1 irradiadas com 20kGy com tempo de fluência de 20 e 60 segundos.



Figura 141 - Curvas da amostra 1 irradiadas com 40kGy com tempo de fluência de 20 e 60 segundos.



Figura 142 - Curvas da amostra 1 irradiadas com 60 kGy com tempo de fluência de 20 e 60 segundos.



Figura 143 - Curvas da amostra 1 irradiadas com 100 kGy com tempo de fluência de 20 e 60 segundos.



Figura 144 - Curvas da amostra 1 irradiadas com 200 kGy com tempo de fluência de 20 e 60 segundos.



Figura 145 - Curvas da amostra 1 irradiadas com 300 kGy com tempo de fluência de 20 e 60 segundos.



Influencia da Radiação de feixes de elétrons nos valores de Dureza

Figura 146 – Valores de Dureza com templo de Fluência de 20 e 60s para i-PP prístino.

Dose de Radiação	HU – 20	HU – 60
(kGy)	(GPa)	(GPa)
0	0,085	0,078
20	0,086	0,089
40	0,089	0,098
60	0,09	0,087
100	0,081	0,077
200	0,087	0,08
300	0,085	0,081

Tabala	5 1 '	Valoroo	do	Duroza	Linivorcal
rapela	54 –	valores	ue	Dureza	Universal



Influencia da Radiação de feixes de elétrons nos valores de Módulo de Elasticidade

Figura 147- Módulo de elasticidade para tempo de fluência 20 e 60s.

Dose de Radiação	E – 20	E – 60
(kGy)	(GPa)	(GPa)
0	1,965	1,908
20	2,053	2,109
40	2,11	2,178
60	2,126	2,124
100	1,191	1,152
200	1,325	1,308
300	1,364	1,199

Tabela 55- Módulo de elasticidade para tempo de fluência 20 e 60s.



Influência da Radiação de feixes de elétrons nos valores de hf

Figura 148 - Gráfico de hf versus doses de radiação para fluência de 20 s.



Figura 149 - Gráfico de hf versus doses de radiação para fluência de 60 s.



Figura 150 - Comparação da profundidade hf em relação à fluência e as diferentes doses de radiação.

Influência da Radiação de feixes de elétrons nos valores de hmax



Figura 151 - Gráfico de hmax versus doses de radiação para fluência de 20 s.



Figura 152 - Gráfico de hmax versus doses de radiação para fluência de 60 s.



Figura 153 - Comparação da profundidade hmax em relação à fluência e as diferentes doses de radiação.

Influência da Radiação de feixes de elétrons nos valores de hc



Figura 154 - Gráfico de hc versus doses de radiação para fluência de 20 s.



Figura 155 - Gráfico de hc versus doses de radiação para fluência de 60 s.



Figura 156 - Comparação da profundidade hc em relação à fluência e as diferentes doses de radiação.



Influência das doses de radiação na área de contato

Figura 157 - Influência das doses de radiação na área de contato.



Figura 158 - Valores de Área de contato obtidos por O&P versus profundidade de contato.



Figura 159 - Valores de Modulo de Elasticidade em função de hmax para fluência de 20 s.



Figura 160 - Valores de Modulo de Elasticidade em função de hmax para fluência de 60 s.



Figura 161 – Tempo de Fluência de 20s.



Figura 162 – Tempo de Fluência de 20s.



Figura 163 – Tempo de Fluência de 20s.



Figura 164 – Tempo de Fluência de 60s.



Figura 165 – Tempo de Fluência de 60s.



Figura 166 – Tempo de Fluência de 60s.

APÊNDICE VI



Figura 167- MEV do i -PP Prístino submetido ao ensaio de Indentação Instrumentada com tempo de Fluência de 20s, com aumento de 2000x.



Figura 168 - MEV do i -PP irradiado com 20 kGy e submetido ao ensaio de Indentação Instrumentada com tempo de Fluência de 20 s, com aumento de 2000x.



Figura 169 - MEV do i -PP irradiado com 100 kGy e submetido ao ensaio de Indentação Instrumentada com tempo de Fluência de 20 s, com aumento de 2000x.



Figura 170 - MEV do i -PP irradiado com 200 kGy e submetido ao ensaio de Indentação Instrumentada com tempo de Fluência de 20 s, com aumento de 2000x.



Figura 171 - MEV do i -PP irradiado com 300 kGy e submetido ao ensaio de Indentação Instrumentada com tempo de Fluência de 20 s, com aumento de 2000x.



Figura 172 - MEV do i -PP Prístino submetido ao ensaio de Indentação Instrumentada com tempo de Fluência de 60 s, com aumento de 2000x.



Figura 173 - MEV do i -PP irradiado com 20 kGy submetido ao ensaio de Indentação Instrumentada com tempo de Fluência de 60 s, com aumento de 2000x.



Figura 174 - MEV do i -PP irradiado com 60 kGy submetido ao ensaio de Indentação Instrumentada com tempo de Fluência de 60 s, com aumento de 2000x.



Figura 175 - MEV do i -PP irradiado com 100 kGy submetido ao ensaio de Indentação Instrumentada com tempo de Fluência de 60 s, com aumento de 2000x.



Figura 176 - MEV do i -PP irradiado com 200 kGy submetido ao ensaio de Indentação Instrumentada com tempo de Fluência de 60 s, com aumento de 2000x.



Figura 177- MEV do i -PP irradiado com 300 kGy submetido ao ensaio de Indentação Instrumentada com tempo de Fluência de 60 s, com aumento de 2000x.