INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à universidade de São Paulo

**Estudo da influência da radiação gama nas propriedades mecânicas e
térmicas de “elastômeros termoplásticos” blendas de poli (cloreto de vinila)
com poli (vinil butiral)**

ÍTALO FERNANDO FARIAS

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Gerson Marinucci

São Paulo

2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à universidade de São Paulo

**Estudo da influência da radiação gama nas propriedades mecânicas e
térmicas de “elastômeros termoplásticos” blendas de poli (cloreto de vinila)
com poli (vinil butiral)**

ÍTALO FERNANDO FARIAS

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Gerson Marinucci

São Paulo

2018

“Pois Deus não nos deu espírito de covardia, mas de poder, de amor e de equilíbrio”.

2 Timóteo 1:7

A minha família, filhos e esposa pela paciência e confiança. Toda dedicação faço a vocês e toda a honra é dada a Deus pela oportunidade.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Professor. Gerson Marinucci, pela orientação, apoio e incentivo a realização deste trabalho.

À Dra. Duclerc Fernandes Parra, pelo apoio técnico e liberdade para realização dos ensaios no laboratório de Polímeros. Ao Sr. Eleosmar Gasparin, do laboratório de Polímeros – Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) pelas análises térmicas realizadas.

Ao Dr. Pablo Antônio Vasquez Salvador, por permitir realizar parte deste trabalho no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), e aos técnicos desse Centro, em especial ao Sr. Paulo de Souza Santos pelos ensaios e orientações técnicas.

À instituição SENAI Mário Amato por me proporcionar tempo de pesquisas e disponibilidades dos laboratórios de ensino para confecção de parte deste trabalho, aos colegas do Núcleo de Tecnologia do Plástico que contribuíram de alguma forma para a efetivação deste trabalho em especial ao professor Márcio Claudino pelo auxílio nos ensaios químicos e mecânicos, à especialista Maria Degmar dos Reis Carvalho pelas análises de microscopia, Sr. Douglas Takase pelas informações técnicas.

Ao Sr. Hélio Veras da empresa ZIRCOBRAX INDÚSTRIA e COMÉRCIO de PRODUTOS CERÂMICOS, especializado em materiais cerâmicos pela doação dos resíduos de PVB.

Aos meus familiares, os quais acabaram perdendo uma parcela da minha atenção em decorrência da dedicação exigida pela elaboração e desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

FARIAS, Ítalo F., *Estudo da influência da radiação gama nas propriedades mecânicas e térmicas de “elastômeros termoplásticos” blendas de poli (cloreto de vinila) com poli (vinil butiral)*. 2018. 120 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEM/SP. São Paulo.

A vasta gama de sistemas poliméricos classificados como blendas tem sido alvo crescente no meio acadêmico e científico. A possibilidade de obtenção de propriedades combinadas e múltiplas, associada a incorporações de blendas poliméricas, enriquece a condição de pesquisa abrindo assim uma extensa área de atuação. Neste trabalho foi proposto o estudo de mistura de composto de poli (cloreto de vinila) plastificado com resíduo de poli (vinil butiral), proveniente de laminados para produção de para-brisas da indústria automotiva, bem como a investigação do efeito da irradiação gama com dose absorvida de 25 kGy, 30 kGy e 40 kGy, controlado com uso de dosímetro de PMMA e taxa de dose equivalente de 0-10 kGy.h⁻¹. Foram analisadas variações das propriedades mecânicas e térmicas das amostras antes e após exposição à radiação gama. As formulações foram constituídas em diferentes concentrações: composto de PVC-C, resíduo de PVB-R, PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50. O composto de poli (cloreto de vinila) foi formulado e aditivado, apresentando comportamento de um elastômero termoplástico, produto flexível. Foram incorporadas aparas moídas de poli (vinil butiral), provenientes de laminados para produção de para-brisas. Ambos os materiais foram incorporados em extrusora granuladora tipo rosca simples e submetidos ao processo de calandragem para efetivação da mistura e formação de mantas plásticas. As mantas foram irradiadas em um reator multipropósito de ⁶⁰Co e caracterizadas para verificação das propriedades mecânicas e térmicas. Para tanto, as blendas após exposição à radiação gama apresentaram propriedades mecânicas e térmicas intermediárias as propriedades dos seus componentes, mostrando-se um material resistente e de baixo custo. Por meio da microscopia eletrônica de varredura obteve uma redução nos vasos interfaciais mostrando um aumento na capacidade de percolação do PVB na matriz de PVC, favorecendo suas propriedades físicas.

Palavras-chave: blendas poliméricas, PVC, PVB, irradiação gama, propriedades térmicas, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

FARIAS, Ítalo F., Study of the influence of gamma radiation on the mechanical and thermal properties of "thermoplastic elastomers" poly (vinyl chloride) blends with poly (vinyl butyral). 2018. 120 p. Dissertation (Masters in Nuclear Technology) - Institute of Energy and Nuclear Research - IPEN - CNEM / SP. Sao Paulo.

The wide range of polymer systems classified as blends has been increasingly targeted in the academic and scientific milieu. The possibility of obtaining multiple and combined properties, combined with the incorporation of polymer blends, enriches the research condition, thus opening up an extensive area of performance. In this work the study of the poly (vinyl butyral) plasticized polyvinyl chloride mixture from laminates for automotive windshield production was investigated, as well as the investigation of the effect of gamma irradiation with absorbed dose of 25 kGy, 30 kGy and 40 kGy, controlled with use of PMMA dosimeter and equivalent dose rate of 0-10 kGy.h⁻¹. Variations of the mechanical and thermal properties of the samples were analyzed before and after exposure to gamma radiation. The formulations were constituted in different concentrations: PVC-C compound, PVB-R residue, PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 and PVC-R/PVB-R 50/50. The polyvinyl chloride compound was formulated and added, exhibiting the behavior of a thermoplastic elastomer, a flexible product. Poly (vinyl butyral) ground chips were produced from laminates for the production of windshields. Both materials were incorporated in a single-thread granulator extruder and submitted to the calendering process to effect the mixing and formation of plastic blankets. The blankets were irradiated in a 60Co multipurpose reactor and characterized for verification of mechanical and thermal properties. In order to do so, the blends after exposure to gamma radiation presented mechanical properties and intermediate thermal properties of their components, showing a resistant material and low cost. By means of the scanning electron microscopy it obtained a reduction in the interfacial vessels showing an increase in the percolation capacity of the PVB in the PVC matrix, favoring its physical properties.

Keywords: polymer blends, PVC, PVB, gamma irradiation, thermal properties, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emaranhado molecular bloqueado por crosslink	22
Figura 2 - Fórmula estrutural do poli (cloreto de vinila)	23
Figura 3 - Fórmula estrutural do poli (vinil butiral)	29
Figura 4 - Reações de acetilação do vinil butiral (esquema 1-3).....	30
Figura 5 - Representação da morfologia da blenda miscível: polímero A (linha contínua) e polímero B (linha tracejada)	35
Figura 6 - Representação da morfologia da blenda imiscível: polímero A (linha contínua) e polímero B (linha em círculo tracejada)	36
Figura 7 - Estrutura de reticulação possível de PVC/PVB	39
Figura 8 - Fluxograma de atividades desenvolvidas na 1ª fase do trabalho	51
Figura 9 - Fluxograma de atividade da 2ª fase do trabalho.....	52
Figura 10 - Materiais utilizados para formulação das blendas: a) PVC-C, b) PVB-R e c) PVC-R.....	52
Figura 11 - Misturador de composto de PVC	55
Figura 12 - Fluxograma de processo para formulação do PVC	56
Figura 13 - Misturador para composto de PVC (a) e hélice de mistura (b)	57
Figura 14 - Extrusora granuladora a seco Miotto	59
Figura 15 - Rosca simples utilizada no processo de extrusão por granulação	59
Figura 16 - Sistema de filtração e retenção de impurezas	60
Figura 17 - Cabeçote e matriz de granulação a seco.....	60
Figura 18 - Granulados de blendas de PVC/PVB	61
Figura 19 - Processo de calandragem para confecção das mantas	62
Figura 20 - Mantas das blendas PVC/PVB	62
Figura 21 - Prensa manual/mecânica para cortes do corpo de prova.....	63
Figura 22 - Gabarito para fabricação dos corpos de prova: (a) para ensaio de tração e (b) rasgamento.....	64
Figura 23 - Irradiador Multipropósito de ^{60}Co do CTR/IPEN/CNEN-SP	65
Figura 24 - Dosímetro Harwell Red 4034.....	66
Figura 25 - Amostras de mantas armazenadas em embalagens de polipropileno com dosímetro de PMMA.....	67
Figura 26 - Fluxograma do processo de irradiação.....	67

Figura 27 - Tipo de corpo de prova de ensaios para determinação de resistência ao rasgo, provete em ângulo reto.	69
Figura 28 - Plastômetro usado no ensaio de Índice de fluidez.....	70
Figura 29 – Análise de dureza Shore A: PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.	75
Figura 30 - Dureza Shore A: das blendas PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50 após exposição à radiação gama.....	76
Figura 31– Propriedades mecânicas de resistência a tensão na ruptura e módulo elástico do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.	78
Figura 32 – Propriedades mecânicas de resistência à tensão na ruptura e módulo elástico das blendas após exposição à radiação gama.	79
Figura 33– Propriedades mecânicas de deformação na ruptura do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.	80
Figura 34- Propriedades mecânicas de deformação na ruptura do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas após exposição à radiação gama.	81
Figura 35- Propriedade de resistência ao rasgamento do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.	83
Figura 36- Propriedade de resistência ao rasgamento das blendas após exposição à radiação gama.	84
Figura 37- Índice de fluidez do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após a exposição à radiação gama.....	86
Figura 38 - Curva Termogravimétrica da amostra de PVC-C.....	88
Figura 39 - Curvas Termogravimétricas da amostra de PVB-R.	89
Figura 40 – Curvas Termogravimétricas da blenda PVC-C/PVB-R 90/10 antes e após exposição à radiação gama. Sem irradiação (a) e com irradiação (b).	90
Figura 41- Curva Termogravimétrica da blenda PVC-C/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama. Sem irradiação (a) e com irradiação (b).	91
Figura 42- Curvas Termogravimétricas da blenda PVC-R/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama. Sem irradiação (a) e com irradiação (b).	92
Figura 43- Curvas DSC das amostras de PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.	94
Figura 44- Curvas de DSC da blenda de PVC-C/PVB-R 90/10 após exposição à radiação gama.	95

Figura 45- Curvas de DSC da blenda de PVC-C/PVB-R 50/50 após exposição à radiação gama.	96
Figura 46- Curvas de DSC da blenda de PVC-R/PVB-R 50/50 após exposição à radiação gama.	97
Figura 47 – Análise de micrografias de MEV da amostra de PVC-C com ampliação: a) 29x e b) 2000x.	99
Figura 48- Análise de micrografia de MEV da amostra de PVB-R com ampliação: a) 29x e b) 3000x.	100
Figura 49- Micrografias de MEV da blenda PVC-C/PVB-R 90/10 antes e após exposição à radiação gama com amplitude 2000X.....	101
Figura 50 - Micrografias de MEV da blenda PVC-C/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama com amplitude 2000X e 3000X.	102
Figura 51 - Micrografias do MEV da blenda PVC-R/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama com ampliação de 29X e 2000X.....	103
Figura 52 - Espectro do infravermelho da amostra de PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.	105
Figura 53 - Espectro de infravermelho da blenda de PVC-C/PVB-R 90/10 antes e após exposição à radiação gama.....	107
Figura 54- Espectro do infravermelho da blenda de PVC-C/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama.....	107
Figura 55- Espectro do infravermelho da blenda de PVC-R/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeitos da radiação gama nas propriedades dos polímeros	18
Tabela 2 - Propriedades do poli (cloreto de vinila)	28
Tabela 3 - Propriedades do poli (vinil butiral)	32
Tabela 4 - Fatores de compatibilidade e incompatibilidade entre misturas miscíveis e imiscíveis.....	36
Tabela 5 - Formulação do composto de poli (cloreto de vinila)	53
Tabela 6 - Propriedades físicas do composto de PVB-R	54
Tabela 7- Formulação para composto de PVC utilizado no presente estudo.	57
Tabela 8 - Temperaturas do processo de extrusão por granulação a seco	59
Tabela 9- Relação entre Índice de fluidez com os processos de transformação ..	70
Tabela 10 - Proporção em massa dos materiais antes da exposição à radiação gama (-) e das blendas após exposição à radiação gama (BI).	74
Tabela 11 – Variação de dureza Shore A dos materiais antes e após da exposição à radiação gama.	74
Tabela 12 - Tensão na ruptura (σ_r), deformação na ruptura (ϵ_r) e módulo elástico (E) do composto de PVC, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama.	77
Tabela 13 – Propriedade de resistência ao rasgamento do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após da exposição à radiação gama.....	82
Tabela 14- Índice de Fluidez a 190 °C, carga de 2,16 kg para o composto de PVC-C, PVB-R e as blendas antes e após exposição à radiação gama.	85
Tabela 15 – Resultados obtidos do TGA para diferentes estágios de degradação do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama.	87
Tabela 16– Análise calorimétrica diferencial de varredura da amostra de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama.....	93
Tabela 17- Principais grupamentos observados para a amostra de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama.....	104

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIMBOLOS

ABIPLAST	Associação Brasileira das Indústrias dos Plásticos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
BBP	Butil benzil ftalato
CCTM	Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais
CQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
CTR	Centro de Tecnologia dos Reatores
DHA	Diexil adipato
DMA	Análise Dinâmico mecânico
DOP	Diocil ftalato
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
ISO	Organização padrão internacional
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
kGy	kilogray
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PVB-R	Poli (vinil butiral) – Resíduo
PVC-C	Poli (cloreto de vinila) – Composto
PVC-R	Poli (cloreto de vinila) – Reciclado
PVA	Poli (álcool vinílico)
PCR	Concentração partes por cem de resina
RPI	Reticulado Polimérico Interpenetrante
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
T_{onset}	Temperatura de início do evento térmico
T_{endset}	Temperatura de final do evento térmico
TG	Termogravimetria
T_m	Temperatura de fusão
T_c	Temperatura de Cristalização

T_g	Temperatura de transição vítrea
ΔG	Variação de Energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de Entalpia
ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔS	Variação de Entropia
^{60}Co	Cobalto 60

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
3.1 Polímeros	20
3.1.1 Plásticos	21
3.1.2 Elastômeros	21
3.2 Poli (cloreto de vinila) - PVC	22
3.2.1 Polimerização	23
3.2.2 Morfologia	24
3.2.3 Estrutura química	24
3.2.4 Massa molar	24
3.2.5 Copolímero	25
3.2.6 Porosidade	25
3.2.7 Estabilidade térmica	25
3.2.8 Aditivos	26
3.2.9 Plastificantes	26
3.2.10 Propriedades dos plastificantes	27
3.3 Poli (vinil butiral) – PVB	29
3.4 Blendas poliméricas	34
3.4.1 Blendas miscíveis	34
3.4.2 Blendas imiscíveis	35
3.4.3 Compatibilidade PVC/PVB	40
3.5 Radiação	40
3.5.1 Radiação particulada e ondulatória	41
3.5.2 Radiações ionizantes e não ionizantes	43

3.5.3 Processamentos por radiação	43
3.5.4 Fontes de cobalto-60	44
3.5.5 Irradiações de polímeros.....	44
4 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA	46
4.1 Efeitos da radiação no PVC	46
4.2 Efeitos da radiação no PVB	49
5 MATERIAIS E MÉTODOS	51
5.1 Materiais	52
5.1.1 Poli (cloreto de vinila) composto	53
5.1.2 Poli (vinil butiral) resíduo.....	54
5.1.3 Poli (cloreto de vinila) reciclado	54
5.2 Métodos.....	55
5.2.1 Preparação do composto de PVC.....	55
5.2.2 Processos por extrusão de granulação a seco	58
5.2.3 Processamento por calandragem	62
5.3 Processo de irradiação gama por cobalto ⁶⁰ Co	64
5.4 Ensaios mecânicos	68
5.4.1 Ensaios de dureza Shore A	68
5.4.2 Ensaio de tração	68
5.4.3 Ensaio de resistência ao rasgamento	68
5.5 Análises térmicas	69
5.5.1 índice de fluidez (MFI).....	69
5.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	70
5.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	71
5.6 Análises morfológicas	71
5.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
5.7 Análises químicas	72
5.7.1 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR).....	72

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
6.1 Caracterizações das amostras	73
6.2 Propriedades mecânicas	74
6.2.1 Análise de Dureza Shore A	74
6.2.2 Ensaio de tração	76
6.2.3 Análise da resistência ao rasgamento	82
6.3 Índices de Fluidez (MFI)	84
6.4 Termogravimetria (TG)	86
6.4.1 Análises Termogravimétricas (TGA) das amostras PVC-C e PVB-R	87
6.4.2 Análise Termogravimétrica da blenda de PVC-C/PVB-R 90/10 antes e após exposição à radiação gama	89
6.4.3 Análise Termogravimétrica da blenda de PVC-C/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama	90
6.4.4 Análise Termogravimétrica da blenda de PVC-R/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama	91
6.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	92
6.5.1 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial da amostra de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama	93
6.5.2 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial da blenda PVC-C/PVB-R 90/10 após exposição à radiação gama	95
6.5.3 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial da blenda PVC-C/PVB-R 50/50 após exposição à radiação gama	95
6.5.4 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial da blenda PVC-R/PVB-R 50/50 após exposição à radiação gama	96
6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	98
6.6.1 Análise micrográfica de varredura (MEV) da amostra de PVC-C e PVB-R	98

6.6.2 Análise micrografia (MEV) das blendas PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama.	100
6.7 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR).....	104
6.7.1 Análise de espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR) das blendas antes da exposição à radiação gama.	105
6.7.2 Análise de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) das blendas antes e após exposição à radiação gama.	106
7 CONCLUSÃO	109
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

1 INTRODUÇÃO

As empresas de pequeno e médio porte se tornam competitivas à medida que buscam alternativas para reduzir os custos e manter a qualidade dos seus produtos, tendo em vista que o investimento em pesquisas e a criação de novas técnicas muitas vezes se tornam inviáveis em razão da estrutura econômica e financeira que possuem. Neste sentido, a utilização de recursos, oriundos principalmente de matéria prima reciclada pode elevar a competitividade e se tornar um fator de grande viabilidade na condição final do produto e ainda colaborar com programas de sustentabilidade (MANO e MENDES, 1999).

Os fatores que incentivam a reciclagem de materiais decorrem da necessidade de poupar e preservar os recursos naturais e da possibilidade de minimização de resíduos, o que reduz o volume a ser transportado, tratado e descartado. A reciclagem do ponto de vista econômico proporciona a redução do custo de gerenciamento dos resíduos, com menores investimentos em instalações de tratamento e disposição final, além de promover a criação de empregos (PIVA e WIEBECK, 2004).

O poli (cloreto de vinila), PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma capacidade de produção anual da resina em 2016 de 710 mil toneladas. O PVC é o mais versátil dentre os plásticos. Em razão da necessidade a resina pode ser formulada mediante a incorporação de aditivos, este pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, podendo variar desde o produto rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações desde tubos e perfis para uso na construção civil até brinquedos. É um dos polímeros mais utilizados na fabricação de artefatos e suprimentos médicos, tais como, bolsas de sangue e conjuntos para diálise entre outras, as quais necessitam serem esterilizados antes da sua utilização (BRASKEM, 2017).

Outro material proposto no presente estudo é o poli (vinil butiral) – PVB, um polímero muito utilizado na indústria automotiva, precisamente na produção de para-brisas para vidros laminados em automóveis, na qual seu descarte apresenta uma problemática significativa no meio ambiente, pois ainda não se dispõe de uma técnica de custo baixo para sua reciclagem, devido ao seu comportamento higroscópico, que não facilita o processo de

reciclagem. No entanto, sua incorporação com outros materiais em baixa proporção pode ser uma alternativa interessante e viável para redução dos resíduos plásticos descartados no meio ambiente (VERAS, 2015).

As propriedades de um determinado polímero podem ser somadas às de outros materiais poliméricos, estes são conhecidos por blends, pois, alguns materiais podem ser compatíveis ou não e são misturados a fim de garantir melhores propriedades que sozinhos não as tem. Mas é importante estudar a compatibilidade destes materiais para conseguir as características e propriedades desejadas (UTRACKI, 1989).

Segundo TUPY (2014), a mistura PVC/PVB pode ser uma alternativa em aplicações como revestimento de fios, produção de tapetes, drenagem, perfis de janelas, membrana de impermeabilização e lençóis, canos de esgoto, aplicações automotivas, adesivos e couro sintético podendo ser utilizado também como alternativa em suprimentos médicos, neste último caso será necessário a esterilização. A esterilização pode ser feita utilizando-se radiação ionizante, sendo empregado como uma alternativa para a esterilização pelo processo convencional, que utiliza o óxido de etileno (ETO), e que devido à sua natureza carcinogênica oferece risco à saúde, como também dificuldade do controle dos parâmetros operacionais.

Conforme PANZARINI (1996), os polímeros apresentam grandes variações em sua estrutura por conta da interação com a radiação ionizante. A interação da radiação ionizante em polímeros resulta na formação de moléculas ionizadas e moléculas excitadas que posteriormente se recombinaem ou se dissociam para produzir radicais livres ou íons. A formação de radicais livres é o processo mais importante da interação da radiação ionizante com os polímeros. Estes radicais livres têm uma participação importante nas reações químicas que ocorrem nos polímeros irradiados.

As transformações estruturais induzidas pela radiação ionizante produzem mudanças nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais irradiados. Ainda que a reticulação e a degradação ocorram simultaneamente durante a irradiação do polímero, um destes fenômenos é geralmente predominante dependendo da estrutura química do polímero, da dose, da taxa de dose e tipo de radiação e das condições (meio, pressão e temperatura) nas quais o material é irradiado. Entretanto, os polímeros quando submetidos a dose alta de

radiação podem sofrer degradação por quebra de ligações químicas e pode ocorrer também a reticulação. A degradação em polímeros é um fenômeno visível pela presença de amarelecimento, escurecimento e/ou fragilização e, pode acarretar alterações nas propriedades mecânicas (DE PAOLI, 2008).

Segundo SCHNABEL (1981) os efeitos das radiações gama nos polímeros afetam algumas propriedades, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Efeitos da radiação gama nas propriedades dos polímeros

PROPRIEDADES	RETICULAÇÃO	CISÃO
Massa molar	Aumenta	Diminui
Resistência mecânica	Aumenta	Diminui
Dureza	Aumenta	Diminui
Alongamento	Diminui	Aumenta
Elasticidade	Diminui	Diminui
Fragilização	Ocorre	Ocorre

Fonte: SCHNABEL (1981).

Neste trabalho foram feitos estudos para compreender os efeitos da radiação gama nas propriedades mecânicas e térmicas da blenda de poli (cloreto de vinila), incorporado com diferentes percentuais de resíduo de poli (vinil butiral), provenientes de laminados para confecção de para-brisas da indústria automotiva.

2 OBJETIVOS

Os objetivos principais do trabalho foram:

Obter blendas a partir da incorporação do composto de poli (cloreto de vinila), PVC-C adicionado com resíduo de laminados de poli (vinil butiral) PVB-R e com reciclados de PVC-R, por **mistura mecânica do fundido** e analisar em condições experimentais a compatibilidade, a miscibilidade e avaliar os efeitos do processo de irradiação gama nas propriedades mecânicas e térmicas das blendas.

E como objetivo específico pretende:

- Avaliar e comparar o comportamento físico-químico das blendas não irradiadas com as blendas irradiadas com radiação gama nas doses de 25 kGy, 30 kGy e 40 kGy;
- Caracterizar e obter as propriedades mecânicas (tração, dureza e resistência ao rasgamento), térmicas (TGA e DSC) e reológicas (MFI).
- Conduzir um estudo da análise microestrutura utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) e análise química de FTIR.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão abordados a importância dos polímeros, fundamentos teóricos e aplicações, definição de blendas, elastômeros termoplásticos, processos de radiação gama e sua influência na matéria.

3.1 Polímeros

Polímeros são compostos de origem natural ou sintética com massa molar da ordem de 10^4 a 10^6 formados pela repetição de um grande número de unidades químicas. Existem polímeros orgânicos e inorgânicos; sendo os primeiros os mais estudados e mais importantes comercialmente. Entre os polímeros incluem-se materiais como filmes que embalam alimentos, fibras têxteis, borrachas, etc. a diferença entre macromolécula e polímero consiste no fato de que neste a alta massa molar é proveniente da repetição de unidades estruturais simples (poli “muitos”; meros “partes”) e naquela é consequência da complexidade molecular, como macromoléculas presentes nos organismos vivos. Assim, os polímeros são considerados macromoléculas, mas a recíproca não é obrigatoriamente verdadeira. (AKCELRUD, 2007)

Segundo CANEVROLO (2013) a palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas dezenas de milhares de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras.

O termo macromolécula tem o significado de grandes moléculas e é usado como um sinônimo de polímeros. Ambos os termos são utilizados para se referir a estruturas mais complexas compostas por mais de um monômero. Alguns polímeros importantes têm sua estrutura linear, mas as arquiteturas ramificadas, reticuladas ou ainda mais complexas também são comuns.

Segundo MANO (1999) os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intramoleculares e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por reações covalentes e repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominados meros.

Ainda seguindo essa definição, MANRICH (2005), resume que os polímeros podem ser classificados distintamente dependendo de suas propriedades. As formas mais comuns de classificação são do ponto de vista da estrutura química, do método de preparação, das características tecnológicas e do comportamento mecânico.

3.1.1 Plásticos

Os plásticos são materiais que possuem como seu componente principal um tipo de macromolécula denominada polímero. Esses materiais fazem parte da vida moderna e contribuem de maneira significativa na qualidade de vida. São usados para confeccionar artefatos plásticos, elastômeros ou compósitos (MANO e MENDES 1999).

Os plásticos são materiais que possuem rigidez estrutural quando submetidos a uma carga podendo ser rígidos e apresentar fragilidade; outros são flexíveis exibindo tanto deformações elásticas como plásticas e quando submetidos a uma tensão apresentarem uma deformação considerável antes de fraturar (MANRICH, 2005).

3.1.2 Elastômeros

Os elastômeros são materiais semelhantes à borracha consistem em cadeias poliméricas com alto grau de flexibilidade e mobilidade, que se juntam em forma de rede. A flexibilidade e mobilidade permitem uma deformabilidade muito alta. Quando submetido a uma força, as longas cadeias podem alterar sua configuração rapidamente por causa da alta mobilidade da cadeia. Quando as cadeias estão ligadas a uma estrutura em forma de rede, o sistema tem características sólidas, onde as correntes são impedidas de fluir em relação uns aos outros sob estresse externo. Como resultado, a borracha típica pode ser esticada até 10 vezes do seu comprimento original. Na remoção das forças

externas, é rapidamente restaurada às suas dimensões originais, sua cadeia é ancorada por ligações reticuladas conhecidas por crosslink, como representado na Figura 1. Esse conceito foi introduzido a materiais termorreversíveis, podendo estes ser processados como termoplásticos (ou seja, processo de fusão) e que exibem um comportamento elástico semelhante ao vulcanizado (quimicamente reticulado) elastômeros convencionais. Tais materiais representam um grande grupo de polímeros chamados elastômeros termoplásticos. (DROBNY, 2014).

Elastômeros termoplásticos são materiais que combinam as características de processamento dos termoplásticos com as propriedades físicas das borrachas vulcanizadas (HOLDEN, 2011).

Figura 1 - Emaranhado molecular bloqueado por crosslink

Fonte: próprio autor.

3.2 Poli (cloreto de vinila) - PVC

O PVC é obtido a partir de 57% de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (sal-gema), e somente 43% de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural. Estima-se que somente 0,25% do suprimento mundial de gás e petróleo são consumidos na produção do PVC. Existem tecnologias disponíveis para a substituição dos derivados de petróleo e gás pelos de álcool vegetal (cana de açúcar e outros). O cloro presente na estrutura molecular do PVC é proveniente do sal marinho ou salgema ou

cloreto de sódio, uma fonte praticamente inesgotável de matéria prima. Além do uso na produção do PVC, correspondente a cerca de 30% de sua demanda mundial, o cloro é utilizado em aplicações nas indústrias de cosméticos, purificação de água, papel e celulose, desinfetantes para piscinas, agricultura e indústria farmacêutica, dentre outras (BRASKEM, 2006).

Em razão do seu processo de obtenção, baseado na eletrólise de uma mistura de sal e água, o cloro deve ser utilizado em balanço com a soda cáustica. O processo ainda fornece hidrogênio, normalmente utilizado como combustível nas próprias plantas de eletrólise para geração de energia. A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular, conforme simplificado na Figura 2, torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações nas quais o retardamento à chama é um item desejado, tais como em fios e cabos elétricos, eletrodutos forros e revestimento residencial.

Figura 2 - Fórmula estrutural do poli (cloreto de vinila)

Fonte: próprio autor.

3.2.1 Polimerização

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo são produzidos por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão. Pelos processos de polimerização em emulsão e microsuspensão (10 a 15%) obtêm-se resinas que são empregadas basicamente em compostos líquidos. Polimerização em massa e polimerização em solução são outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC, e possuem pouca representatividade

no consumo total dessa resina. As resinas de PVC comerciais produzidas pelo processo de polimerização em suspensão normalmente atingem, durante a reação, conversões da ordem de 75 a 95%. O limite superior é definido pela taxa de polimerização muito lenta acima desses valores, o que torna as tentativas de aumento da conversão economicamente pouco atrativas (BRASKEM, 2006).

3.2.2 Morfologia

Nos valores comercialmente viáveis, a porosidade normalmente decai com o aumento da conversão. É observado que maiores valores de conversão fazem as partículas primárias aumentar em tamanho, aumentando sua tendência de aglomeração e reduzindo a área superficial e o volume disponível para absorção de plastificantes. Com base no exposto, poderia parecer adequado produzir resinas para aplicação em produtos flexíveis via baixas conversões, mas o efeito dos dispersantes secundários permite obter resinas com valores de porosidade adequados sem comprometer a conversão. O termo morfologia refere-se ao modo como todas as estruturas físicas das partículas de uma resina de PVC encontram-se organizadas. Essa morfologia de partícula, definida durante a polimerização, influencia fortemente a processabilidade e as propriedades físicas do produto (BRASKEM, 2006).

3.2.3 Estrutura química

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que essa varia conforme as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, mas, em condições especiais, é possível aumentar significativamente esse valor. Polímeros obtidos a 5 °C apresentam cristalinidade da ordem de 15%, ao passo que, se a polimerização for realizada a -75 °C a cristalinidade é de cerca de 30% (BRASKEM, 2006).

3.2.4 Massa molar

O peso molecular das resinas de PVC é normalmente caracterizado por parâmetros de medida relacionados à viscosidade do polímero em solução

diluída, utilizando-se viscosímetros do tipo Oswald. São comuns as especificações de resinas de PVC por meio de sua viscosidade inerente e valor K (BRASKEM, 2006).

3.2.5 Copolímero

A copolimerização do monômero de cloreto de vinila com comonômero diversos é realizada com o intuito de alterar as propriedades do homopolímero PVC. De maneira geral, os copolímeros vinílicos apresentam, em relação ao homopolímero:

- Menor temperatura de processamento;
- Menor temperatura de amolecimento;
- Maior facilidade de solubilização em uma gama de solventes mais amplas;
- Maior capacidade de adesão a substratos, variando desde metais e cerâmicas até tecidos naturais e sintéticos;
- Menor estabilidade térmica (BRASKEM, 2006).

3.2.6 Porosidade

Pode-se afirmar que a porosidade e a capacidade de absorção de plastificantes têm a mesma importância para as resinas de aplicações em produtos flexíveis que a densidade aparente possui para as resinas de aplicação em produtos rígidos. Porosidade uniforme e capacidade de rápida absorção de plastificantes e outros aditivos são imprescindíveis para obter produtividade e qualidade nos compostos de PVC flexível (BRASKEM, 2006).

3.2.7 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das resinas de PVC é uma preocupação evidente tanto para o produtor da mesma quanto para o transformador. A estabilidade térmica da resina é função tanto dos aditivos incorporados à batelada na polimerização quanto da história térmica à qual a mesma foi submetida. A avaliação da estabilidade térmica pode ser feita por meio de duas análises: avaliação da estabilidade térmica da resina pura ou na forma de composto (BRASKEM, 2006).

3.2.8 Aditivos

A utilização prática das resinas de PVC, salvo em aplicações extremamente específicas, demanda sua mistura com substâncias, compostos ou produtos químicos variados, conhecidos como aditivos. Definidas as características da resina de PVC adequadas ao processo de transformação e desempenho do produto, incorporam-se os aditivos nas proporções suficientes para promover características específicas, tais como rigidez ou flexibilidade, transparência ou opacidade, ou, ainda, apresentar resistência à exposição ao intemperismo (BRASKEM, 2006).

3.2.9 Plastificantes

De maneira geral, os produtos de PVC podem ser classificados como pertencentes a dois grandes grupos: *rígidos* e *flexíveis*. A resina de PVC é naturalmente rígida; entretanto, durante a produção dos compostos de PVC, uma classe especial de aditivos pode ser incorporada à resina de PVC de modo a gerar compostos flexíveis é o caso dos plastificantes (BRASKEM, 2006).

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, ou União Internacional de Química Pura e Aplicada) define os plastificantes como “substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento”. “Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar sua temperatura de transição de segunda ordem (temperatura de transição vítrea ou T_g) ou diminuir seu módulo de elasticidade.” Para fins práticos, podemos definir os plastificantes como toda e qualquer substância que, incorporada ao PVC, reduz sua dureza e aumenta sua flexibilidade. Os plastificantes comerciais são, de maneira geral, líquidos inodoros, incolores, insolúveis em água e de baixa volatilidade. São em sua grande maioria ésteres ou poliésteres, incluindo outros com base em ácidos adípicos, fosfóricos, sebáceos, trimelíticos ou azeláticos.

3.2.10 Propriedades dos plastificantes

Para que uma substância seja considerada um bom plastificante, ela deve possuir algumas propriedades que podem ser classificadas, de maneira geral, como:

Características essenciais

Permanência: relacionada com a volatilidade e com a resistência à extração por água, óleos, solventes, graxas e combustíveis, dentre outros. Relaciona-se ainda com a resistência à exsudação, ou seja, à migração para a superfície;

Compatibilidade: depende da polaridade da molécula do plastificante e de sua configuração molecular;

Eficiência: relacionada com o poder de solvatação do plastificante; quanto maior o poder de solvatação, maior a capacidade de flexibilização do polímero PVC, ou seja, para se alcançar determinada dureza, tanto menor será a quantidade de plastificante necessária quanto maior sua eficiência ou poder de solvatação. Além disso, o grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna a molécula polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama de aditivos muito maiores que a de qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características adequadas a cada aplicação. O átomo de cloro atua ainda como um marcador nos produtos de PVC permitindo a separação automatizada dos resíduos de produtos produzidos com esse material de outros plásticos em meio ao lixo sólido urbano, facilitando assim, sua separação para reciclagem. O poli (cloreto de vinila) é um dos plásticos mais versáteis em razão da necessidade de formular essa resina mediante a incorporação de aditivos, por este motivo é um dos materiais mais estudados e utilizados na atualidade (BRASKEM, 2006).

As propriedades do poli cloreto de vinila são representados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do poli (cloreto de vinila)

Poli (cloreto de vinila)	
Temperatura de fusão	150 - 273 °C
Massa molar	50.000 – 100.000 g/mol
Densidade	1,16 – 1,35 g/cm ³
Índice de refração	1,53 – 1,56
Temp. transição vítrea (T _g)	-50 – 80 °C
Cristalinidade	5 – 15 %

Fonte: BRASKEM (2006).

Segundo ainda BRASKEM (2006) o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um espectro amplo de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se em parte, também à sua adequação aos processos de moldagem mais variados, podendo ser injetado, extrudado, calandrado e espalmado. No Brasil a reciclagem do PVC é realizada há décadas e existe uma estrutura industrial organizada para esse fim. Além da tradicional reciclagem mecânica, existem disponíveis outras tecnologias como a reciclagem energética e química.

Segundo CAVALHAIS (2013), os polímeros plastificados mais frequentes incluem o PVC, o poli vinil butiral (PVB), o poli (álcool vinílico), PVA, o acrílico, a celulose moldada, as poliamidas e certas copoliamidas. O grau de plastificação dos polímeros é bastante dependente da estrutura química dos plastificantes, incluindo a composição química, massa molar e os grupos funcionais. Os plastificantes com um peso molecular baixo e um reduzido número de grupos polares conferem normalmente uma flexibilidade e uma plastificação elevadas. Normalmente os plastificantes são escolhidos atendendo aos seguintes critérios:

- Compatibilidade do plastificante com um dado polímero;
- Características de processamento;
- Propriedades térmicas, elétricas e mecânicas do produto;

- Resistência à água, químicos, radiação solar, intempéries, impurezas e microrganismos;
- Toxicidade;
- Relação volume\custo.

3.3 Poli (vinil butiral) – PVB

O polímero PVB é obtido por reação do poli (álcool vinílico) com o butiraldeído em meio ácido. Como o poli (álcool vinílico) é obtido por hidrólise do poli (acetato de vinila) há também grupos acetais na estrutura do PVB. Assim, o PVB é na verdade um terpolímero randômico de vinil butiral-ran-vinil álcool-ran-vinil acetato (VALÉRA, 2005).

Para tanto, a fórmula estrutural do PVB é representada de forma simplificada na Figura 3.

Figura 3 - Fórmula estrutural do poli (vinil butiral)

Fonte: VALÉRA (2005).

Os grupos hidroxila de poli (vinil butiral) reagem com butiraldeído para formar anéis de 1,3-dioxano (anéis de acetal) podendo ocorrer à troca parcial ou quase completa do grupo funcional original por um novo grupo, obtendo caráter de um copolímero. Os equilíbrios entre grupos hidroxila residuais e anéis de acetal dependem das condições da reação, e este equilíbrio fornece propriedades distintas para o polímero final (Fernandez et al. 2006).

Na acetilação de PVA com aldeídos para produzir poli (acetato de vinila), podem ocorrer três reações diferentes: 1º acetilação intramolecular do grupo 1,3-glicol, 2º acetilação intermolecular do grupo 1,3-glicol e 3º acetilação intramolecular do grupo 1,2-glicol como mostrado no esquema da Figura 4.

Figura 4 - Reações de acetilação do vinil butiral (esquema 1-3)

Acetilação intramolecular 1,3 glicol

Acetilação intermolecular 1,3 glicol

Acetilação intramolecular 1,2 glicol

Fonte: Adaptação, FERNANDEZ, FERNANDEZ (2006).

Segundo, FERNANDEZ (2006) o PVA reage com um aldeído principalmente para formar anéis de seis membros entre grupos hidroxila intramoleculares adjacentes, em menor grau, também são formados acetatos intermoleculares. Esta reação secundária pode levar ao polímero ramificado e eventualmente, reticulado. Para a preparação de poli (acetato de vinila) são conhecidos cinco processos diferentes:

1. Precipitação: uma solução aquosa de PVA com o aldeído até que a reação da fase homogênea mude para uma reação heterogênea quando o acetal precipita.
2. Dissolução: o pó de PVA é suspenso num dissolvente adequado que dissolve o aldeído e o produto. A reação começa de forma heterogênea e é completado de forma homogênea.
3. Reação homogênea: a reação começa em uma solução aquosa de PVA. Um solvente para o acetal, que pode misturar com água é adicionado continuamente para evitar a precipitação.
4. Reação heterogênea: o PVA em forma de filme ou fibra reage com o aldeído.

5. Conversão direta de poli (acetato de vinila) em poli (acetato de vinila). Esta é também uma reação homogênea. O poli (acetato de vinila) é dissolvido num solvente adequado e é hidrolisado por um ácido mineral forte e acetalizado ao mesmo tempo.

O grau de acetilação e polimerização definem exatamente a sua solubilidade e as propriedades da película ou filme, bem como sua compatibilidade e capacidade de reagir com outros veículos e adesivos. Os filmes de PVB são foto-resistentes, apresentam elasticidade alta, tenacidade (capacidade de receber energia na zona elástica e plástica) e força. A impermeabilidade à água dos filmes cresce à medida que o índice de poli (acetato de vinila) nas moléculas aumenta. Os revestimentos com maior resistência à água são aqueles baseados em grupos ricos em acetil. Todos que possuem alto grau de acetilação possuem polaridade baixa e tem desta forma, melhor solubilidade em solventes não polares. A temperatura de transição vítrea dos grupos do PVB diminui com o aumento da concentração de plastificantes.

Segundo MAYERCRYL (2015) sua Tg diminui com o aumento do grau de acetilação e diminuição com o grau de polimerização. Suas propriedades fundamentais são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades do poli (vinil butiral)

Poli (vinil butiral)	
Temperatura de fusão	90 - 120 °C
Massa molar	40.000 – 120.000 g/mol
Densidade	1,07 – 1,10 g/cm ³
Índice de refração	1,47 – 1,50
Temp. transição vítrea (Tg)	57 – 71 °C
Cristalinidade	5 – 10 %

Fonte: HANDBOOK OF POLYMERS (2016).

O poli (vinil butiral) é utilizado em diversas aplicações industriais, onde se destaca a aplicação como filme para fabricação de vidros laminados, incluindo para-brisas de carros e vidro utilizados na construção civil. O grande interesse no

uso do PVB está relacionado à sua estrutura que apresenta tantas unidades hidrofílicas quanto hidrofóbicas. A unidade hidrofóbica vem do grupo (vinil butiral), garantindo ao polímero boa processabilidade termoplástica e solubilidade em um número grande de solventes, enquanto que os hidrofílicos do grupo (vinil álcool) fazem com que o polímero apresente afinidade com materiais inorgânicos, tais como os vidros. O filme de PVB pode ser tratado como um elastômero, pois do ponto de vista de propriedades mecânicas, é facilmente estirado atingindo valores altos de alongamento e rapidamente recupera sua dimensão original quando a tensão aplicada é aliviada, atendendo assim às definições de um material elastômero. O plastificante presente na formulação do filme de PVB é responsável pelo seu comportamento borrachoso. A afinidade entre o vidro e o PVB gera um material composto, o vidro laminado, com propriedades excelentes, principalmente em relação à segurança em caso de acidentes, pois os fragmentos de vidro, durante a fratura, ficam aderidos ao polímero ao invés de serem arremessados. Por outro lado, essa grande afinidade dificulta a reciclagem do vidro laminado. Os filmes de PVB utilizados em vidros laminados são obtidos industrialmente pela mistura mecânica em extrusoras, utilizando o PVB puro em forma de pó com cerca de 30% em massa de plastificantes. Esta mistura ocorre em temperatura de 150 °C. Esses filmes podem ser produzidos com tipos diferentes de plastificantes. Os principais tipos de plastificantes utilizados na produção dos filmes são: tetraetileno glicol di heptanoato (Dupont Chemical Co), trietileno glicol di-2 etihexanoato, butil benzil ftalatos e dibutil sebacato (Monsanto Chemical Co. e Union Carbide), (VALERA et.al (2005); JEENG et.al (2000); HALLENSLEBEN et.al (1992); MARK et.al; STRIEGELL et.al (2002).

Segundo VERAS (2016) em todo mundo, a quantidade total de lâminas de PVB produzida para a indústria automotiva e de engenharia civil é estimada em 120.000 kg por ano. O processo atual de reciclagem de para-brisas baseia-se na descamação mecânica. Esse tipo de tecnologia de reciclagem produz um PVB que contém um grau alto de resíduo de pó de vidro (1 a 5%), além de outros materiais contaminantes tais como água, partículas de lâminas coloridas de PVB, misturas de diversos PVB's e lodo, assim como partículas de outros plásticos. O PVB gerado na reciclagem é um subproduto e não pode ser reprocessado em lâminas de PVB utilizadas na laminação de vidros. Sendo assim, esta sucata de PVB é incinerada ou despejada em aterros sanitários.

Uma alternativa para o reaproveitamento desse polímero é utilizá-lo, por exemplo, em blendas com polímeros semelhantes. Os materiais obtidos podem ser utilizados em diversas aplicações como pisos, produção de cola, na engenharia civil, assim como indústria automotiva. Este também é um dos pressupostos para a utilização do PVB reciclado como proteção de estrutura de concretos contra os efeitos ambientais, que provocam degradação (TUPY, 2014).

3.4 Blendas poliméricas

As blendas poliméricas representam as misturas físicas ou mecânicas de dois ou mais polímeros, de forma que entre as cadeias moleculares dos diferentes polímeros ocorra interação intermolecular secundária, ou seja, que não tenha qualquer reação química entre as cadeias moleculares dos polímeros. Muitas blendas poliméricas são utilizadas como plástico de engenharia em importantes aplicações industriais (WIEBECK e HARADA, 2005).

Segundo VEENSTRA (1999) as propriedades das blendas são determinadas pela morfologia, tamanho, forma e distribuição e seus componentes. A morfologia resultante da mistura de polímeros depende das propriedades interfaciais e reológicas dos componentes e frequentemente das condições de processamento.

O desenvolvimento de blendas poliméricas é comercialmente atrativo, pois raramente um único polímero reúne todas as propriedades necessárias para a aplicação final da maioria dos produtos. Muitas vezes o tempo e os recursos necessários para o desenvolvimento de uma blenda são menores do que os necessários para o desenvolvimento de um polímero novo com propriedades semelhantes às da blenda (WIEBECK e HARADA, 2005).

3.4.1 Blendas miscíveis

Uma blenda é dita miscível quando seus componentes se misturam intimamente, considerando ligações moleculares não havendo qualquer segregação, ou seja, separação de fases entre os componentes. Esta definição é equivalente ao conceito de solução, em que se tem uma mistura homogênea de soluto e solvente coexistindo numa única fase, desta forma faz-se a analogia de

miscibilidade e solubilidade. Por outro lado, a definição de compatibilidade de uma blenda é mais abrangente do que a miscibilidade. Enquanto a miscibilidade representa estados de mistura de polímeros de forma estrutural molecular, a compatibilidade representa estados de mistura física, nos quais as propriedades finais da blenda podem alcançar valores desejados. Os fatores que afetam a miscibilidade da blenda estão diretamente ligados aos tipos de interações existentes nos homopolímeros de origem e principalmente à morfologia no que diz respeito à cristalização dos mesmos, bem como as interações resultantes entre os componentes pós mistura (UTRACKI, 1989).

Ainda afirma em seus estudos UTRACKI (1989), que as blends poliméricas podem ser feitas a partir de três métodos existentes para sua obtenção: por solução, por reticulado polimérico Interpenetrante (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido. Uma questão importante a ser considerada sobre blends poliméricas é a miscibilidade das fases presentes. Blendas miscíveis apresentam apenas uma fase, isto é, os polímeros misturam-se intimamente não havendo qualquer segregação entre os componentes, conforme representação na Figura 5.

Figura 5 - Representação da morfologia da blenda miscível: polímero A (linha contínua) e polímero B (linha tracejada)

Fonte: próprio autor.

3.4.2 Blendas imiscíveis

Misturar dois polímeros imiscíveis é um desafio muito grande, pois os materiais resultantes da mistura são dificilmente processados, extrudados ou injetados além de serem muito quebradiços. Tais dificuldades aparecem porque

não há adesão entre os polímeros já que a tensão superficial entre eles é muito alta. Blendas imiscíveis apresentam uma separação natural entre os componentes, formando assim um sistema heterogêneo de duas ou mais fases. Conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Representação da morfologia da blenda imiscível: polímero A (linha contínua) e polímero B (linha em círculo tracejada)

Fonte: próprio autor.

Segundo MANO (2000) a compatibilidade pode ser observada por meio de índice de refração, transparência ou lucidez da amostra, transição vítrea (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), comportamento dinâmico-mecânica (DMA), resistência a tração, impacto e dureza. Na Tabela 4 são ilustrados os fatores que geram compatibilidade ou incompatibilidade entre misturas miscíveis e imiscíveis.

Tabela 4 - Fatores de compatibilidade e incompatibilidade entre misturas miscíveis e imiscíveis.

Polímeros imiscíveis e incompatíveis	Polímeros miscíveis e compatíveis	Polímeros imiscíveis e Compatíveis
Estrutura molecular diferente	Estrutura molecular similar	Estrutura molecular diferente
Polaridade diferente	Polaridade similar	Boa interação
Peso molecular diferente	Nenhuma atração interfacial	Baixa energia de interface
Duas fases	Fase única	Duas fases

Fonte: Adaptação, MANO (2000).

Um dos agentes mais frequentemente usados para melhorar a interação entre dois polímeros imiscíveis é a adição de um terceiro componente à mistura, chamado de agente compatibilizante, o qual aumenta a adesão entre os polímeros e melhora as propriedades mecânicas do material resultante. O compatibilizante pode ser um copolímero em bloco, enxertado ou estatístico, sendo os dois primeiros os mais utilizados (MANRICH, 2005).

Conforme, WIEBECK e HARADA (2005) uma das maneiras de se obter blendas compatíveis é pelo processamento reacional em que inicialmente os polímeros são colocados e processados em uma extrusora. Em razão do cisalhamento ocorrem quebras de cadeias com a formação de grupos reativos nos segmentos das cadeias, as quais reagem entre si formando copolímeros e melhorando as propriedades mecânicas do material resultante. Pode-se também adicionar um iniciador com radicais livres. Este método difere de outros métodos pois a blenda é compatibilizada durante o processamento sem precisar da adição de um compatibilizante. Os equipamentos mais comuns para processamento reativo são as extrusoras de roscas simples e duplas. A grande vantagem deste método é que se pode trabalhar com produção contínua obtendo-se grande flexibilidade na escolha dos componentes da blenda. As blendas poliméricas podem ser obtidas de duas formas:

1- Em um misturador, onde a temperatura de trabalho é suficientemente alta para fundir ou amolecer os componentes poliméricos e não causa degradação dos mesmos;

2- Dissoluções dos polímeros utilizando um solvente comum aos mesmos e deixando-o evaporar posteriormente.

Segundo AKCELRUD (2007) a homogeneidade da mistura depende de alguns fatores como: aditivos, cinética no processo de mistura, temperatura de processamento e viscosidade. A condição para dois polímeros serem usualmente miscíveis ocorre pela natureza termodinâmica. A energia livre da mistura (ΔG_m) para uma mistura é dada pela seguinte equação (1):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Em que, T é a temperatura absoluta, ΔH_m e ΔS_m são respectivamente a entalpia e a entropia de mistura.

Ainda define AKCELRUD (2007) uma solução polimérica é termodinamicamente estável quando a energia livre da mistura (ΔG_m) for negativa. Como consequência, os polímeros serão miscíveis se a entalpia de mistura for favorável ($\Delta H < 0$). A condição de estabilidade para existência de uma só fase na mistura exige que a derivada segunda em relação à fração volumétrica do segundo componente (Φ^2), tenha valor maior que zero, nas composições, equação (2):

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \Phi_i^2)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Em que Φ_i corresponde à fração volumétrica do polímero i .

De acordo com a teoria de Flory-Huggins, apud LIMA, J. A entropia de mistura é dada pela seguinte equação (3):

$$\Delta S_m = -k [(\Phi_1/r_1) \ln \Phi_1 + (\Phi_2/r_2) \ln \Phi_2] \quad (3)$$

Em que, k é a constante de Boltzmann, r_1 e r_2 são os graus de polimerização dos polímeros 1 e 2 e Φ_1 e Φ_2 são as frações volumétricas dos polímeros 1 e 2 respectivamente.

A diminuição da massa molar do polímero, ou seja, a diminuição nos valores de r_1 e r_2 acarreta um acentuado aumento da entropia da mistura. Isto significa que os componentes tendem a interagir, comparando-se com as macromoléculas cuja entropia tende a zero à medida que aumenta a massa molar. Outro parâmetro para a avaliação da miscibilidade é a temperatura de transição vítrea (T_g), que é uma característica fundamental dos polímeros, pois representa um limite de temperatura abaixo da qual a energia térmica não é suficiente para que as barreiras rotacionais em torno da ligação sejam separadas e assim as mudanças conformacionais dos polímeros são inibidas (QUENTAL, 2010).

BENDAOUD, Amine e colaboradores (2013) estudaram várias misturas de PVB plastificado com o plastificante DBS e PVC plastificado com DIDP. Por meio da técnica de dissolução foi identificada a miscibilidade e a interação dos

plastificantes em ambos os polímeros. Composição de PVB abaixo de 10% em volume possui morfologias consistindo de gotículas dispersas na matriz de PVC.

PENG, Yuelian e colaboradores (2005) pesquisaram a miscibilidade de PVC/ PVB. Os resultados mostraram que a mistura de PVC/PVB apresenta um sistema parcialmente miscível a certa proporção. A adição de PVB pode melhorar a propriedade hidrofílica das membranas de PVC e a adição de PVC pode aumentar diâmetros dos poros no fundo das membranas de PVB.

MOHAMED, Nádia A. e colaboradores (1999) analisaram a estabilidade térmica de blenda de PVC/PVB, mostrando que a incorporação do PVB no sistema de mistura minimiza uma possível reação cruzada de desidratação entre as cadeias de PVC. Isto é, além da possível interferência de algumas porções de PVB, especialmente nos grupos de acetato residual no processo de degradação de PVC.

Um mecanismo ilustrativo provável que pode ilustrar essa interação está representado na Figura 7.

Figura 7 - Estrutura de reticulação possível de PVC/PVB

Fonte: Adaptação, N.A. MOHAMED (1999).

Este mecanismo pode ser razoável à medida que a degradação nas amostras misturadas for totalmente insolúvel em tetrahidrofurano, em contraste com as amostras de PVC não misturados, o que significa que a substituição do cloro lábil nos átomos nas cadeias de PVC com éter é muito mais estável, grupo que através da intervenção térmica do PVB mostra que a reação de desidrocloração do PVC ocorra, o que leva à reticulação do polímero (A+B) (MOHAMED, 1999).

3.4.3 Compatibilidade PVC/PVB

Segundo TUPY (2014) é importante salientar que tanto o PVC quanto o PVB são polímeros que precisam ser plastificados a fim de se conseguir boa resistência mecânica. O PVB e o PVC têm polaridade muito semelhante em suas macromoléculas, que também é o caso dos plastificantes utilizados. Em razão dessa semelhança na polaridade, pode se presumir que algumas blendas de PVC/PVB podem apresentar uma boa miscibilidade, resultando em misturas com propriedades mecânicas também muito boas.

O termo compatível em alguns casos é usado como sinônimo de miscibilidade. No entanto, na tecnologia dos plásticos a compatibilidade é frequentemente usada para descrever se um resultado ou propriedade desejada é alcançado quando os componentes são combinados, sem que para isso a mistura seja miscível (QUENTAL, 2010).

A compatibilização de uma determinada mistura ocorre com a diminuição da tensão interfacial estabilizando a fase dispersa, o que gera aumento de adesão entre as fases. O efeito macroscópico é a melhoria nas propriedades óticas e mecânicas da mistura polimérica final (MORAIS, 2008).

3.5 Radiação

Em física, o termo radiação refere-se usualmente a partículas e campos que se propagam (transferindo energia) no espaço, preenchido ou não por matéria. A radiação pode ser de natureza particulada ou ondulatória (ABRAMYAN, 1988).

A radiação de natureza particulada é caracterizada por sua carga, massa e velocidade; e pode ser carregada ou neutra, leve ou pesada, lenta ou rápida. Os prótons, nêutrons e elétrons ejetados de átomos ou núcleos atômicos são exemplos de radiação particulados.

A radiação eletromagnética é constituída por campos elétricos e magnéticos variando no espaço e no tempo. É caracterizada pela amplitude (tamanho) e pela frequência (ou, alternativamente, pelo comprimento de onda) da oscilação. A velocidade de propagação da radiação eletromagnética num dado meio é sempre constante, atingindo seu valor máximo no vácuo (cerca de 300.000 km/s). Apesar de não possuir carga ou massa, carrega energia e momento. A radiação eletromagnética é absorvida e emitida pela matéria em quantidade de energia. As ondas de rádio, a luz visível e os raios X são exemplos de radiação eletromagnética (YAMASAKI, 1997).

3.5.1 Radiação particulada e ondulatória

Os trabalhos de Rutherford ocupam novamente nossa atenção. A radioatividade, ou melhor, as radiações emitidas pelas substâncias. Em 1903, Ernest Rutherford idealizou um experimento para separar e determinar a natureza das radiações emitidas. Colocando uma chapa fotográfica ou material fluorescente perpendicularmente ao feixe de radiações, encontramos três marcas devidas a três tipos de radiações: · Radiações α , que se desviam no sentido da placa negativa; · Radiações β , que se desviam no sentido da placa positiva; esse desvio é mais acentuado que o das partículas α ; e as Radiações γ , que não sofrem desvio; são ondas eletromagnéticas. As radiações α e β são constituídas, respectivamente, de partículas α e β (XAVIER, 2007).

3.5.1.1 Radiação Alfa (α)

A partícula alfa é constituída por 2 prótons e 2 nêutrons, isto é, o núcleo de átomo de hélio (He). Quando o núcleo as emite, perde 2 prótons e 2 nêutrons. Sobre as emissões alfa, foi enunciada por Soddy, em 1911, a chamada primeira lei da Radioatividade: Quando um núcleo radioativo emite uma partícula alfa, seu número de massa diminui 4 unidades e seu número atômico diminui 2

unidades. $X \rightarrow \alpha (2p + 2n) + Y$ (sem 2p e 2n) Ao perder 2 prótons o núcleo radioativo X se transforma no núcleo radioativo Y com número atômico igual a $(Y = X - 2)$, (XAVIER, 2007).

3.5.1.2 Radiação Beta (β)

As partículas betas são elétrons emitidos pelo núcleo de um átomo instável. Outra forma de um núcleo atômico se estabilizar é quando existe um número bem maior de nêutrons do que de prótons. Nesse caso poderá ocorrer a transformação de um nêutron em um próton. Para esta transformação ocorrer, e a quantidade de prótons aumenta em relação à de nêutrons, é necessário que ocorra a liberação de um elétron pelo núcleo atômico. Ou seja, o núcleo atômico irá emitir, ou seja, liberar, um “elétron”, ou melhor, uma sub-partícula carregada negativamente, também conhecida como partícula beta, ou beta menos, (β^-). É importante que a atenção seja voltada para o fato do “elétron” (partícula β) ser emitido pelo núcleo atômico, ou seja, não tem nada a ver com os elétrons da eletrosfera. Por outro lado, quando o número de nêutrons for insuficiente para estabilizar a quantidade de prótons presentes no núcleo atômico, poderá ocorrer a transformação de um próton em um nêutron. Para esta transformação ocorrer, será necessária a liberação de uma sub-partícula positiva do núcleo atômico. Será emitida uma partícula beta positiva, (β^+) também conhecida como pósitron. Assim ao emitir uma partícula beta, o núcleo tem a diminuição de um nêutron e o aumento de um próton. Desse modo, o número de massa permanece constante. (OKUNO, 2018).

3.5.1.3 Radiação gama (γ)

Ao contrário das radiações alfa e beta, que são constituídas por partículas, a radiação gama é formada por ondas eletromagnéticas emitidas por núcleos instáveis logo em seguida à emissão de uma partícula alfa ou beta. A emissão de uma onda eletromagnética (radiação gama) ajuda um núcleo instável a se estabilizar. É importante dizer que, das várias ondas eletromagnéticas (radiação gama, raio X, microondas, luz visível, etc.), apenas os raios gama são emitidos pelos núcleos atômicos. É importante que seja observado que a radiação

gama é neutra, mas não tem relação alguma com os nêutrons, que também são neutros, ou seja, radiação gama não é nêutron. Mesmo porque, quando um núcleo atômico emite nêutrons, esta radiação (de partículas) é denominada de feixe de nêutrons. (OKUNO, 2018).

3.5.2 Radiações ionizantes e não ionizantes

As radiações (partículas ou ondas) podem ser ionizantes ou não ionizantes. A ionização acontece quando a energia da radiação incidente sobre um material é suficiente para arrancar elétrons dos seus átomos. A radiação é dita não ionizante quando sua energia não é suficiente para arrancar elétrons dos átomos. Neste caso, pode acontecer a excitação do átomo, onde elétrons são levados a camadas mais externas do átomo, sem serem ejetados. Para a excitação de um átomo, a energia fornecida pela radiação deve ser igual à diferença de energia entre os níveis de energia de origem e de destino do elétron. Este fato ocorre porque os elétrons se encontram em níveis de energia bem definidos nas camadas eletrônicas dos átomos (YAMASAKI, 1997).

3.5.3 Processamentos por radiação

Os últimos 30 anos, pesquisas aplicadas no campo da química da radiação, foram desenvolvidos em vários países, incluindo Estados Unidos, Inglaterra, União Soviética, Alemanha, França e Japão. Essas atividades de pesquisa e desenvolvimento resultaram em várias aplicações industriais de processos de irradiação nos campos de esterilização de produtos médicos, polimerização, modificação de polímeros e irradiação de alimentos. A capacidade de a radiação provocar reações químicas despertou um enorme interesse comercial hoje a utilização de fontes intensas de radiação se apresenta como uma tecnologia de vanguarda, abrindo campo para o estabelecimento de novos processos e para a fabricação de novos produtos. O comércio mundial de produtos irradiados está estimado em mais de dois bilhões de dólares por ano, e continua crescendo a uma taxa anual de 15 a 20% (ABRAMYAN, 1988).

3.5.4 Fontes de cobalto-60

As fontes de cobalto-60 são utilizadas industrialmente quando materiais "volumosos" necessitam ser uniformemente irradiados, com base na emissão de raios gama (de ^{60}Co ou de ^{137}Cs , os quais são produzidos em reatores nucleares) a partir de elementos que são denominados fontes radioisotópicas. Os quatros principais tipos de fontes são: piscina, caverna, panorâmica e Gammacell (ABRAMYAN, 1988).

O ^{60}Co utilizado nas fontes de radiação decai para ^{60}Ni por emissão beta (elétron) e por meio de dois raios gama. A meia vida do ^{60}Co é de 5,271 anos. Estes dois raios gama com energia de 1,1732 MeV e 1,3325 MeV são as emissões de interesse. Raios gama e raios X são semelhantes com a diferença de sua origem: os raios gama são produzidos por núcleos excitados na tentativa de alcançar um estado fundamental; os raios X são provenientes de elétrons orbitais, eles movem de um alto nível para um menor nível de energia (OKUNO, 1998).

3.5.5 Irradiações de polímeros

O estudo da influência da radiação sobre os polímeros são fundamentais, pois muitos são aplicados onde a presença de radiação se faz necessária, como no processo de esterilização de material médico cirúrgico, odontológico e hospitalar; na redução da contagem microbiana de matérias primas e produtos acabados para as indústrias farmacêuticas e de cosméticos; na modificação de materiais poliméricos para modificar determinadas propriedades; no tratamento de alimentos com radiação para redução de contagem microbiana e preservação. É importante citar que todas estas aplicações podem ser realizadas na embalagem do produto. Estes métodos são reconhecidos, recomendados e aprovados pela legislação brasileira por meio da portaria DINAL nº 9 do Ministério da Saúde de 08/03/1985 (ARTEL, 2000; ABRAMYAN, 1988 e YAMASAKI, 1997).

A radiação ionizante é utilizada pelas indústrias para modificar polímeros pela reticulação e cisão da cadeia polimérica, da enxertia (para a produção de polímeros enxertados) e da cura de certos sistemas poliméricos. A

irradiação de polímeros como matéria-prima ou produtos acabados, a partir desses polímeros pode melhorar muitas propriedades importantes incluindo a propriedade de barreira a gases e líquidos específicos, sem a formação de resíduos. As propriedades macroscópicas e a estrutura supramolecular dos materiais poliméricos podem ser afetadas pela radiação ionizante ou de alta energia (ARTEL, 2000; ABRAMYAN, 1988 e YAMASAKI, 1997).

Os maiores efeitos da interação da radiação ionizante são em decorrência da dissociação de ligações de valências primárias como C-C e C-H em radicais. Os principais efeitos são:

- Cisão da cadeia principal ocorrendo como um rompimento aleatório (randômico) das ligações, o qual reduz a massa molar do polímero. A tendência à cisão está relacionada com a ausência de átomos de hidrogênio terciário, uma ligação mais fraca que a ligação C-C que é média e com a presença de ligações não usuais consideradas fortes como (C-F) em algum outro local da molécula;
- Reticulação (*crosslinking*) que resulta na formação de várias ligações cruzadas tridimensionais, com o aumento da massa molar.

A cisão da cadeia polimérica é caracterizada pela quebra das ligações C - C da cadeia principal, a qual reduz a massa molar do polímero, promovendo a formação de gases e insaturações, com a perda das propriedades físicas e químicas do material. O local onde ocorrerá a cisão será determinado pela estereoquímica, pelo grau de cristalinidade e pela energia de rompimento das ligações dos grupos contidos no polímero. A reticulação é um processo nas quais duas cadeias poliméricas tornam se unidas por meio de uma ligação covalente entre elas, podendo formar uma rede tridimensional insolúvel, resultando em um acréscimo na massa molar média do polímero. O processo de reticulação geralmente resulta em um aumento da resistência à tração, ao passo que decai a resistência ao impacto, tornando o polímero frágil com o aumento da dose de radiação. Outras alterações de propriedades incluem: aumento de viscosidade, diminuição da solubilidade em solventes, aumento da temperatura de fusão e consequentemente maior estabilidade térmica e dimensional (ARTEL, 2000; ABRAMYAN, 1988; CLEGG e COLLYER, 1991).

4 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

No âmbito das pesquisas bibliográficas realizadas, não foi encontrado nenhum trabalho relacionado à radiação gama em blendas de PVC/PVB. Assim, é possível afirmar que o ineditismo do estudo proposto poderá contribuir para que novas pesquisas e novos trabalhos sejam conduzidos, estimulando o reaproveitamento de resíduo de PVB e gerando benefícios para a sociedade e para o meio ambiente. Por essa razão surge por meio deste trabalho uma alternativa de pesquisa e aplicações.

4.1 Efeitos da radiação no PVC

No trabalho de PANZARINI (1996) foram feitos ensaios de GPC que mostraram que o PVC-Puro, irradiado e condicionado em temperatura ambiente e na presença de ar, sofre predominante cisão da cadeia principal com uma diminuição acentuada massa molar numérica média (M_n) em dose de 25 kGy, que é a dose de esterilização. Porém, para doses acima de 35 kGy observou-se um ligeiro aumento na M_n , o que foi atribuído a reticulação na cadeia polimérica, devido a cisões das ligações C-Cl, diminuindo assim o impedimento estérico entre os macrorradicais. Por outro lado, o PVC-Composto, irradiado nas mesmas condições, apresentou reações de reticulação. Entretanto, nas doses de esterilização a variação da M_n foi de apenas 0,7%. Este fato demonstra que os estabilizantes antioxidantes e o plastificante (DOP) presentes na composição do polímero, protegeram o PVC-C da cisão radiolítica da cadeia principal, favorecendo as reações de reticulação. O PVC-P apresentou diminuição na T_g com aumento da dose indicando aumento na mobilidade em torno das ligações nas extremidades da cadeia, consequentemente com aumento do volume livre. Esta variação na T_g confirma a predominância de reação de cisão. Nas doses de esterilização o PVC comercial (PVC-C) não sofreu nenhuma alteração significativa de suas propriedades. Algumas alterações ocorreram somente acima de 80 kGy. Os artefatos médicos, confeccionados com PVC-C, podem ser radioesterilizados três vezes, sem que haja alteração de suas propriedades.

Conforme Panzarini (1996), em seu estudo, conclui-se que a interação da radiação gama com uma cadeia de uma macromolécula de PVC, inicialmente, pode desencadear três principais eventos:

- Cisão homolítica da ligação carbono-cloro (C - Cl);
- Cisão homolítica da ligação carbono-hidrogênio (C - H);
- Cisão homolítica da ligação carbono-carbono (C - C).

Em seguida, o cloro radicalar ($\text{Cl} \cdot$), produzido na Equação 3, abstrai um átomo de hidrogênio de uma macromolécula de PVC, produzindo HCl e um macrorradical alquil. O ataque ao átomo de hidrogênio do grupo metileno é o evento preferível (Equação 4) (MILLER, 1959).

O evento seguinte consiste na eliminação de cloro radicalar, originando uma insaturação na cadeia carbônica, de acordo com a Equação 5 (ZAHARAN; HEGAZY e ELDIN, 1985).

Segundo Miller (1959) o novo cloro radicalar acaba por atacar, preferencialmente, um átomo de hidrogênio pertencente ao grupo metileno adjacente à insaturação (Equação 6), produzindo um macrorradical alil e eliminando mais uma molécula de HCl.

No entanto, LUTHER e LINSKY (1996) investigaram a estabilidade de formulações de PVC flexível irradiadas, com radiação gama, nas doses de 25 e 50 kGy. Foi observado que houve uma diminuição do amarelecimento dos corpos de prova irradiados, na medida em que se aumentou a concentração do plastificante empregado, indicando que houve uma melhoria na estabilidade do polímero.

Conforme estudos de VINHAS (2004) observou-se que a exposição dos filmes PVC/plastificantes a radiação gama provoca a degradação do polímero por cisão de cadeia, a diminuição das suas propriedades mecânicas (resistência à tração e percentual de alongamento) e o aumento da absorção a 400 nm que caracteriza a degradação evidenciada pelo amarelamento do filme. Dos sistemas PVC com plastificantes que foram estudados o PVC com DOP foi o que apresentou menor degradação por cisão de cadeia, bem como minimizou a redução dos valores das propriedades mecânicas dos filmes submetidos à radiação gama.

ARAUJO (2016) avaliou no seu trabalho o efeito da radiação no PVC com pentóxido de nióbio. As amostras foram irradiadas com 25 e 50 kGy. Os resultados comprovaram que a concentração de 5% de pentóxido de nióbio conferiu proteção radiológica ao polímero, diminuindo o evento de cisão de cadeia da matriz do polímero de PVC.

CASTRO (2008) estudou a radiação gama em embalagens de blister feitas de poli cloreto de vinila, com dose absorvida de 50, 100, 150 e 200 kGy.

Nas amostras irradiadas, a coloração do material foi modificada assim com seu alongamento que foi maior, quanto maior a dose de irradiação recebida, indicando a cisão das cadeias de PVC.

No trabalho de RATNAM e ZAMAN (1998) foi estudada a estabilização do PVC a partir das alterações nas formulações e concluíram neste estudo que além da escolha de estabilizadores, é necessária uma combinação devidamente equilibrada de estabilizadores e co-estabilizadores para obter uma formulação de PVC estável para a radiação.

FACIO et al (2014) analisaram a estabilização térmica do PVC irradiado e formulado com vários sistemas de estabilização com taxa de dose de 75 kGy. A TGA indicou que a formulação com estabilizante (Ca/Zn) irradiada a 75 kGy é mais resistente à degradação do que com o uso de estabilizante de chumbo. Quando a amostra foi irradiada a dose elevada mostra maiores valores de energia de ativação na formulação com chumbo. Foi concluído que as formulações são comparáveis entre outros aspectos e a formulação com o estabilizador Ca/Zn pode ser uma alternativa convencional.

4.2 Efeitos da radiação no PVB

O poli (vinil butiral) PVB é amplamente utilizado para sistemas ópticos, células solares nas indústrias aeroespacial e militar, como também em janelas ópticas da indústria automotiva devido às suas excelentes propriedades, tais como mecânica e térmica, apresenta alta resistência à radiação e alta aderência à superfície metálica e cerâmica. Existem quantidades significativas de radiação gama fora da atmosfera terrestre, devido a esse fenômeno da irradiação a dose de radiação absorvida e seu efeito sobre o desempenho dos sistemas ópticos utilizados nos equipamentos aeroespaciais foram amplamente estudados por alguns pesquisadores.

EBRAHEEM et al. (1988) analisaram um estudo da estabilidade das mudanças induzidas por radiação em filmes de PVB durante um período de 70 dias entre irradiação ($D = 150$ kGy) e leitura por meio de espectrofotômetro ultravioleta a 230 e 275 nm. Após a irradiação, os filmes foram armazenados, com umidade relativa do ambiente de 35-40%, sobre diferentes condições de armazenamento, mostraram que a estabilidade resulta em absorbância relativa

em função do tempo de armazenamento da irradiação, os resultados indicam que podem ocorrer mais processos de oxidação na massa do polímero após a irradiação.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os resultados experimentais obtidos no decorrer deste trabalho são apresentados a seguir, e discutidos principalmente em função das alterações radiolíticas sofridas pela blenda de PVC/PVB quando submetida ao efeito da radiação ionizante.

O trabalho consistiu em duas fases. A 1ª fase foi formular inicialmente amostras de blendas PVC/PVB, compostos, resíduos e reciclados alterando suas formulações a fim de verificar nas amostras as eventuais alterações nas propriedades mecânicas, tais como tração, dureza e resistência ao rasgamento. A partir da análise morfológica (MEV) observar diferença interfacial, tendo como referência o composto de PVC-C puro aditivado. Para melhor visualização foi elaborado um fluxograma apresentado na Figura 8 que corresponde a um esquema das atividades desenvolvidas neste trabalho.

Figura 8 - Fluxograma de atividades desenvolvidas na 1ª fase do trabalho

Fonte: próprio autor.

Na 2ª fase as amostras aprovadas, foram submetidas à irradiação gama por Cobalto (^{60}Co) em um irradiador multipropósito para posterior caracterização mecânica, térmica, química e morfológica. As blendas irradiadas foram comparadas com as blendas sem irradiação tendo como referência o composto

PVC-C e como material de incorporação foi adotado o PVB-R, conforme mostra o fluxograma na Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma de atividade da 2ª fase do trabalho

Fonte: próprio autor.

5.1 Materiais

Para este estudo, foi utilizado o PVC-C composto flexível aditivado, PVB-R resíduo de laminado para confecção de para-brisas e PVC-R reciclado proveniente de mangueiras flexíveis reprocessadas, respectivamente ilustrados na Figura 10 como: a) PVC-C, b) PVB-R e c) PVC-R.

Figura 10 - Materiais utilizados para formulação das blendas: a) PVC-C, b) PVB-R e c) PVC-R.

Fonte: próprio autor.

5.1.1 Poli (cloreto de vinila) composto

Foi utilizada nesta formulação a resina de suspensão de valor K-65, fornecido pela empresa Solvay do Brasil, utilizada no processo de extrusão. Os materiais foram aditivados e condicionado em um misturador a fim de atingir propriedades específicas para produção de mangueiras flexíveis. Os aditivos utilizados neste trabalho estão representados na Tabela 5.

Tabela 5 - Formulação do composto de poli (cloreto de vinila)

COMPOSIÇÃO	*PCR
PVC -S 265	100
Plastificante primário - DOP	50
Plastificante secundário - OSE	5
Estabilizante térmico - Ca/Zn	2,4
Lubrificante externo – Estearina	0,2

Fonte: próprio autor.

*PCR- parte por cem partes de resina

Propriedades dos aditivos

O DOP (dioctil ftalato) é um plastificante usado com a finalidade de diminuir a força de atração molecular, diminuindo assim a cristalinidade para próximo à zero, garantindo maior mobilidade nas cadeias poliméricas, gerando flexibilidade ao polímero. Quanto a utilização do óleo de soja epoxidado (O.S.E) e sua interação com o plastificante DOP permite boas propriedades de interação e flexibilidade, diminuindo a força de coesão do polímero, podendo atuar como lubrificante interno, facilitando o deslizamento entre as cadeias. O estabilizante térmico Ca/Zn é um aditivo que tem por finalidade impedir ou retardar o processo de degradação do PVC. O modificador de fluxo ou estearina, lubrificante externo, conforme sugere o nome altera o fluxo do material no momento do processamento, diminuindo turbulências e reduzindo a taxa de cisalhamento do composto no momento do processamento.

5.1.2 Poli (vinil butiral) resíduo

Foi utilizado neste trabalho o poli (vinil butiral), PVB-resíduo, material proveniente da rebarbação na produção de para-brisas de indústria automotiva, material moído de diferentes fornecedores com quantidades de plastificantes indefinidos, material na cor natural e colorido causado pelo efeito degrade. O resíduo de PVB/FLAKEBRAX, doado pela empresa ZIRCOBRAX apresenta as seguintes propriedades apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades físicas do composto de PVB-R

Descrição	Especificação	Método/ outros
Estado físico	Granular	Interno/Zircobrax
Teor de umidade (%)	5,0	Termogravimetric. WS 03-90-03 B
Densidade (g/cm³)	1,066	ASTM D-792 (23 °C)
Ponto de fusão	135 – 149	ASTM D- 3418
Índice de fluidez (g/10min)	2,88	ASTM D- 1238 (235°C/2,16kg)
Índice de refração	1,478	ASTM D- 542 (23°C)
Resistência a tração na ruptura (MPa)	23,8	ASTM D- 412 (23°C)
Alongamento na ruptura (%)	190	ASTM D-412 (23°C)
Módulo de Elasticidade (MPa)	24,4	ASTM D-412 (23°C)
Dureza Shore A	±57	ASTM F-1362 (23°C)

Fonte: ZIRCOBRAX (2017)

5.1.3 Poli (cloreto de vinila) reciclado

Foi utilizado material de PVC-reciclado obtido a partir de descartes de mangueiras flexíveis produzido na oficina de transformação da escola SENAI, submetidas ao reaproveitamento e moagem por meio de moinhos de facas com controle de tamanho de aproximadamente 6 mm. O material recebido apresenta característica física diferente proveniente do descarte de mangueiras flexíveis contendo 50 partes em massa de plastificantes DOP.

5.2 Métodos

5.2.1 Preparação do composto de PVC

A fabricação de manufaturados de produtos utilizando PVC, demanda a preparação da resina com aditivos, que é constantemente realizada em misturadores intensivos do tipo bateadeiras, também conhecido como turbo misturador ou misturadores de alta velocidade, conforme mostrado na Figura 11. Esses misturadores consistem basicamente em uma câmara cilíndrica. No fundo são instaladas pás de misturas, em cada fabricante define uma geometria particular. As pás de mistura são movimentadas por motores elétricos de elevada potencia capazes de fazê-las girar em altas rotações, necessárias para a efetiva agitação do sistema e mistura dos componentes.

Figura 11 - Misturador de composto de PVC

Fonte: RODOLFO JR. (2006).

Devido à necessidade de incorporação de aditivos e desenvolvimento de uma formulação padronizada, o composto de poli (cloreto de vinila) foi confeccionado utilizando o seguinte fluxograma de processo indicado na Figura 12.

Figura 12 - Fluxograma de processo para formulação do PVC

Fonte: próprio autor.

Identificados e pesados os materiais, os mesmos foram inseridos no misturador tipo Mecanoplast, conforme ilustra a Figura 13a. Foram utilizados 25 kg de resina de poli (cloreto de vinila), aditivos sólidos do tipo lubrificante externo (estearina) e estabilizante térmico (Ca/Zn). Utilizada velocidade do hélice de 2800 rpm, em temperatura de 25 °C, e ao atingir a temperatura de 40 °C foi inserido o plastificante secundário (O.S.E) para facilitar a mistura. O DOP foi dividido em 4 partes iguais adicionados a partir da temperatura de 45 °C de 5 em 5 °C até atingir a temperatura de 110 °C, conhecida como temperatura de descarga, e finalmente aberto a válvula para resfriamento do composto. Na tabela 7 é mostrada a formulação em gramas do PVC.

Figura 13 - Misturador para composto de PVC (a) e hélice de mistura (b)

Fonte: próprio autor.

Tabela 7- Formulação para composto de PVC utilizado no presente estudo.

Composição	PCR	QTDE. (g)
PVC-S 265	100	25000
Plastificante D.O.P	50	12500
Plastificante O.S.E	5	1250
Estabilizante térmico Ca/Zn	2,4	600
Lubrificante externo Estearina	0,2	50

Fonte: próprio autor.

Os compostos flexíveis são fabricados a partir da adição de resina mais lubrificantes sólidos e estabilizantes térmicos e sua mistura em alta rotação até que a temperatura atinja entre 80 a 90 °C. Nesta faixa de temperatura, a resina

tem sua porosidade completamente aberta, sendo receptiva à incorporação dos aditivos líquidos e plastificantes, que devem ser lentamente adicionados à mistura em rotação reduzida uma vez que os líquidos forem absorvidos pela resina. A mistura é descarregada quando a temperatura da massa atinge 110 °C a 120 °C e esta devem ser cuidadosamente monitoradas, especialmente no caso de composto flexível devido ao risco de pré gelificação e formação de aglomerados no misturador o que causaria perda de fluidez do composto.

5.2.2 Processos por extrusão de granulação a seco

O princípio fundamental do processo de extrusão é converter um material sólido em uma massa fluida pela aplicação de calor e trabalho mecânico e extrudá-lo por meio de uma matriz, promovendo assim a termoplastificação da resina. O parafuso ao girar conduz o material na direção de uma matriz aplicando-lhe, portanto, um cisalhamento e transformando-o numa massa uniforme. A extrusão é um processo extremamente versátil e o equipamento pode se comportar como trocador de calor devido às trocas térmicas envolvendo as paredes do cilindro, a rosca e o material.

Após a formulação dos compostos os materiais foram submetidos ao processo de extrusão por granulação a seco, e o equipamento é mostrado na Figura 14. Foi adotado um parafuso de rosca simples, que está ilustrado na Figura 15, com taxa de compressão 3:1 e relação L/D: 22. As temperaturas utilizadas no processo estão apresentadas na Tabela 8. Foi utilizada uma velocidade média da rosca de 40 rpm e a corrente de 30 Ampére, com sistema de retenção de impurezas como ilustra a Figura 16.

Figura 14 - Extrusora granuladora a seco Miotto

Fonte: próprio autor

Figura 15 - Rosca simples utilizada no processo de extrusão por granulação

Fonte: <https://ctborracha.com>

Tabela 8 - Temperaturas do processo de extrusão por granulação a seco

ZONAS	TEMPERATURA PROGRAMADA °C	TEMPERATURA REAL °C
1	140	135
2	145	147
3	150	144
4	150	151
5	150	148
6	155	155

Fonte: próprio autor

Figura 16 - Sistema de filtração e retenção de impurezas

Fonte: <https://ctborracha.com>

No final do cilindro da extrusora foi instalado um sistema de retenção de impurezas composto por duas ou três malhas de aberturas diferentes (a mais fina é sempre montada no lado da fieira) e um disco de aço perfurado (porta telas). À medida que a operação decorre, as telas ficam mais saturadas, até que o rendimento da extrusora começa a ser afetado, bem como a qualidade do material extrudado (forma e dimensões). Se existir um manômetro para medir a pressão no cabeçote observa-se uma elevação na pressão; e o valor desta pode ser uma informação de que é o momento adequado para substituir as telas evitando o comprometimento do material extrudado. Na Figura 17 é mostrada o material extrudado, observando-se o cabeçote e a matriz de granulação.

Figura 17 - Cabeçote e matriz de granulação a seco

Fonte: próprio autor.

É possível verificar a distribuição da massa polimérica fundido e devidamente plastificado por meio dos canais (furos) na matriz, bem como manter a uniformidade das dimensões e homogeneidade e ainda garantir um fluxo volumétrico na saída do cabeçote para posterior granulação. Este sistema corta o composto no cabeçote da extrusora com a refrigeração a ar. A questão deste sistema é que a refrigeração pneumática é suficiente apenas para algumas poucas resinas bases, devido seu comportamento reológico principalmente o policloreto de vinila. Ao final da extrusão, o material granulado é soprado por meio de uma tubulação e resfriado por uma câmara de ar e embalado, para seguir para o processo de calandragem. O material granulado da blenda PVC/PVB é mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Granulados de blendas de PVC/PVB

Fonte; próprio autor.

A granulação a seco é um processo viável para aplicações das blendas de PVC/PVB, o estresse térmico é reduzido para evitar a degradação do poli (cloreto de vinila) e evitado o contato com o meio líquido, pois o poli (vinil butiral) apresenta alto grau de higroscopicidade. O controle do torque resultante nos processos de granulação provou ser um importante indicador para estabilidade do processo especialmente em comparação com a granulação via úmida. O nível de preenchimento é influenciado pela taxa de alimentação e velocidade do parafuso. Por um lado com um nível de enchimento muito baixo dificulta a granulação e por outro, um nível de enchimento muito alto pode resultar no bloqueio dos parafusos e um alarme de torque é disparado para parar processo. Este efeito também pode ser induzido em temperaturas de processo muito baixas. A temperatura apropriada para granulação destes materiais devem ser determinadas para cada

formulação, uma vez que este parâmetro depende da interação e propriedades técnica e reológica dos materiais.

5.2.3 Processamento por calandragem

O equipamento utilizado foi uma calandra Mecanoplast com dois rolos em aço inox paralelos, conforme mostrado na Figura 19. A calandra é alimentada pelo material na forma de pellets que é transformado numa massa fundida. Os parâmetros de processo da calandra foram os seguintes: 25 rpm a 140 °C por 3 minutos. A massa que sai da calandra se apresenta na forma de mantas plástica mostrada na Figura 20 e posteriormente cortada para obtenção dos corpos de prova.

Figura 19 - Processo de calandragem para confecção das mantas

Fonte: próprio autor.

Figura 20 - Mantas das blendas PVC/PVB

Fonte: próprio autor.

Esse tipo de calandra é a mais simples e relativamente pouco utilizada em laboratório para confecção das mantas devido à baixa produtividade. O seu funcionamento é muito similar ao de um misturador aberto: a passagem de um composto plastificado, previamente aquecido, entre os rolos da calandra, afastados entre si de uma distância também previamente regulada, que permite conferir-lhe uma determinada espessura, embora não muito regular, mas que poderá satisfazer determinados tipos de aplicações.

5.2.3.1 Confecção dos corpos de prova

Para a confecção das mantas as formulações foram separadas em uma quantidade de 300 g para cada amostra para a produção das mesmas, controladas nas seguintes dimensões: 300 mm² de área e 2 mm $\pm$ 0,2 de espessura.

As mantas foram prensadas no equipamento mostrado na Figura 21, utilizados gabaritos específicos para confecção dos corpos de prova, mostrado na Figura 22 e posteriormente submetido ao processo de irradiação gama conforme normas ASTM D412, ASTM D2240 e ASTM D624, respectivamente para ensaio de tração, dureza e rasgamento.

Figura 21 - Prensa manual/mecânica para cortes do corpo de prova

Fonte: próprio autor.

Figura 22 - Gabarito para fabricação dos corpos de prova: (a) para ensaio de tração e (b) rasgamento

Fonte: <https://ctborracha.com>

5.3 Processo de irradiação gama por cobalto ^{60}Co

O processamento por radiação gama vem se tornando uma tecnologia aceita mundialmente para beneficiamento de produtos e tem como aplicações a esterilização de produtos médicos, a irradiação de alimentos e produtos agrícolas, a modificação de materiais poliméricos e de materiais na biomedicina, a preservação de objetos de patrimônio cultural, a esterilização de tecidos humanos para transplante, a mudança de cor em gemas, dentre outros.

O Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, conforme mostrado na Figura 23, tem desenvolvido as suas atividades basicamente seguindo duas linhas: a de prestação de serviços e a de apoio à pesquisa. Na área de prestação de serviços têm sido executadas atividades rotineiras processando diversos materiais que precisam de desinfecção, desinfestação e esterilização.

A instalação Radiativa do Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 é uma das unidades mais importantes, projetada e construída completamente com tecnologia nacional pelo Centro de Tecnologia das Radiações – CTR – do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), sob o projeto de número 1997/07136-0 e está localizado no campus da USP, na cidade de São Paulo, e opera formalmente desde 2004.

O sistema de irradiação é totalmente automatizado e é manejado por controladores lógicos programáveis (CLP). O equipamento pode ser operado em modo estacionário ou contínuo, dependendo da finalidade da irradiação. A câmara de irradiação tem uma capacidade máxima de 8 m³ para irradiações no modo estacionário; e de 16 contêineres, cada um com 270 L, para irradiações no modo contínuo.

Além dos sistemas de controle citados anteriormente, a instalação conta com vários sistemas de monitoração de radiação dentro e fora da câmara de irradiação; com sistema de desmineralização com filtros, colunas de carvão e troca iônica para o tratamento contínuo da água da piscina; com sistema de exaustão de ar; com sistemas de proteção contra incêndios; e com sensores de proximidade que desativam o equipamento para evitar intrusões nas proximidades da máquina. (SANTOS, 2017).

Figura 23 - Irradiador Multipropósito de ⁶⁰Co do CTR/IPEN/CNEN-SP

Fonte: Instituto de Pesquisas Energéticas

As amostras foram organizadas e acomodadas em caixas de polipropileno e estrategicamente identificadas com dosadores de PMMA. Este tipo de dosímetro é fabricado em poli (metacrilato de metila) com adição de um corante específico, não divulgado pelo fabricante. São comercializados em

embalagens de poliéster/alumínio e sua embalagem é selada para proteger o dispositivo de agentes ambientais, como a umidade atmosférica.

Os dosímetros PMMA têm dimensões aproximadas de 30 mm x 11 mm x 3 mm e em função do corante adicionado, o dosímetro apresenta uma determinada faixa de trabalho. Após o processo de irradiação, é realizada a leitura do dosímetro. Este passo consiste na medição da absorbância específica (quociente da absorbância pela espessura) num espectrofotômetro UV-VIS e num micrômetro digital. O comprimento de onda dependerá do corante utilizado. Dosímetro de PMMA para radiação ionizante com ampla faixa de dose mensurável e baixa dependência de sensibilidade à temperatura. Como material fotossensível para ionizantes raios γ e radiação, um ponto de transição vítrea T_g utilizando 120 °C ou mais PMMA, (1) a uma temperatura de 25 °C, a variação de absorvância por dose 1 kGy na dose de 140 kGy (comprimento de onda de medição 320 nm) não é menos de 0,003 (ABS / mm) ou mais (gama de medição de largura), e, (2) a uma temperatura entre uma temperatura de 10 °C de temperatura de 50 °C, e o valor máximo absorvância em doses 140 kGy e um valor mínimo absorvância, um dosímetro de PMMA é construído no qual $ABS_{max} / ABS_{min} \leq 1,06$ é estabelecido (pequena dependência de temperatura). (SANTOS, 2017)

A Harwell Dosimeters Ltda produz e fornece mundialmente estes dispositivos desde a década de 60, oferecendo vários modelos, tais como o Red 4034 (faixa de trabalho 5 – 50 kGy), A Figura 24 mostra uma imagem do modelo Red Perspex utilizado neste trabalho.

Figura 24 - Dosímetro Harwell Red 4034

Fonte: SANTOS (2017).

Antes de serem submetidas ao processo de irradiação as mantas foram acomodadas em caixas de polipropileno conforme mostrado na Figura 25 para serem posteriormente irradiadas por meio de uma logística criteriosa para a efetivação das radiações das amostras, conforme o fluxograma na Figura 26. Após processo, as amostras foram preparadas para caracterização e análises dos resultados.

Figura 25 - Amostras de mantas armazenadas em embalagens de polipropileno com dosímetro de PMMA.

Fonte: próprio autor.

Figura 26 - Fluxograma do processo de irradiação

Fonte: ADAPTAÇÃO, SANTOS (2017).

5.4 Ensaios mecânicos

5.4.1 Ensaios de dureza Shore A

O ensaio de dureza Shore A determinou a resistência que o material oferece à penetração, por meio da aplicação de uma carga de compressão definida. Foram utilizados 6 corpos de prova com espessura de 2 mm e realizadas 6 medidas em diferentes partes do corpo de prova. Para a determinação da dureza Shore A foi utilizado o equipamento ZWICK, modelo 7203 com uma carga de massa igual a 1 kg, de acordo com a Norma ASTM D2240, considerando média de 15 segundos para cada determinação.

5.4.2 Ensaio de tração

As amostras de PVC-C, PVB-R e das blendas irradiadas e sem irradiação foram conduzidas a ensaio de tração a fim de determinar limite de resistência a tração na ruptura, módulo elástico e deformação na ruptura. Os corpos de prova foram conduzidos em máquina universal, marca KRATOS, seguido a Norma ASTM D 412, a temperatura ambiente e sem controle de umidade, nas seguintes condições: célula de carga de 500 Kgf e velocidade de ensaio de 500 mm.min. Foram ensaiados 6 corpos de prova e feitos em duplicatas.

5.4.3 Ensaio de resistência ao rasgamento

Foi feito o ensaio de resistência ao rasgamento a fim de determinar o limite de resistência ao rasgamento do PVC-C, PVB-R e das blendas com irradiação e sem irradiação, sob ação deste tipo de esforço, seguindo orientação da Norma ASTM D-624. Os ensaios foram feitos em uma máquina universal de ensaios da KRATOS, utilizando uma célula de carga de 500 kgf e velocidade de ensaio de 500 mm.min, conforme Figura 27. Foram ensaiados 6 corpos de prova tipo corpo de prova de ângulo reto-Método C e feitos em duplicatas.

Figura 27 - Tipo de corpo de prova de ensaios para determinação de resistência ao rasgo, provete em ângulo reto.

ISO 34-1 Mét.B
ASTM D624 Mét.C

Fonte: ADAPTAÇÃO, CTBORRACHA (2017).

5.5 Análises térmicas

5.5.1 índice de fluidez (MFI)

O índice de fluidez de um polímero é obtido em um equipamento denominado de Plastômetro, no qual são feitos testes para controle de qualidade em relação às propriedades do material e o processo produtivo. Na prática os polímeros de baixa fluidez são utilizados em processos de extrusão, enquanto os de média e alta são direcionados para moldagem por injeção. Define-se o índice de fluidez a quantidade em gramas de polímero que flui em dez minutos através de um orifício calibrado e em condições de uma carga em massa e temperatura definidas (2,160 kg e 190 °C).

Foi utilizado para determinação do índice de fluidez dos polímeros deste trabalho um plastômetro de marca Dynisco para análise de índice de fluidez dos polímeros do presente estudo, com temperatura de fusão de 190°C por 180 segundos de tempo de fusão e tempo de corte 60 segundos. As mantas foram trituradas para amostras de índice de fluidez, sendo feitos repetições múltiplas para análise de resultados. A Figura 28 ilustra o equipamento utilizado. O ensaio seguiu Norma ASTM D-1238-95.

O índice de fluidez do material tem uma relação direta com os processos da qual este material será submetido, conforme ilustrado na tabela 9.

Figura 28 - Plastômetro usado no ensaio de Índice de fluidez

Fonte: próprio autor.

Tabela 9- Relação entre Índice de fluidez com os processos de transformação

Índice de fluidez versus processos de transformação						
g/ 10 min	Sopro	Filme	Vacum Form.	Mangueiras e perfis	Rotomoldagem	Injeção
< 3,5	sim	sim	sim			
3,5 – 6,0		sim	sim	sim	sim	sim
6,0 – 42,0						sim
>42						sim

Fonte: próprio autor

*Método 190 °C / 2,16 kg e unidade de medida utilizada g/10min.

5.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

No ramo de análises térmicas a análise de termogravimetria monitora a variação da massa de uma determinada amostra polimérica em função da temperatura ou tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controlada.

As amostras de PVC-C, PVB-R e das blendas irradiadas e sem irradiação foram submetidas a testes termogravimétricos para obtenção das faixas de perda de massa. Foi utilizado um termo balança Mettler-Toledo TGA/851 em programa de aquecimento de 25–700 °C em taxa de aquecimento de 10 °C/min, em ar atmosférico inerte de N₂ (50 mL/min) e em atmosfera oxidante de O₂ (50 mL/min) e massa de aproximadamente 10 mg ± 1 mg.

5.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria Diferencial de Varredura é uma das atividades presentes na rotina de profissionais de controle de qualidade e especialista de pesquisas e desenvolvimento, independente da indústria de atuação. Em polímeros é usada para caracterizar as temperaturas de fusão, cristalização, bem como entalpias, temperatura de transição vítrea, entre outras. Realizou-se o ensaio em um equipamento Mettler-Toledo DSC/822 sob atmosfera de nitrogênio de (50 mL/min) numa taxa de aquecimento de 10 °C/min nas temperaturas de 25–250 °C, mantendo 250 °C por 5 minutos e taxa de resfriamento -10 °C/min. As amostras contendo massa 8-12 mg foram colocadas em cápsula de alumínio e adequadamente vedadas.

5.6 Análises morfológicas

5.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução permitindo as observações mais precisas e que geralmente apresentam valores da ordem de 2 a 5 nanômetros nos equipamentos comerciais, enquanto nos equipamentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI et al. 1987).

As amostras de PVC-C, PVB-R e as blendas irradiadas e sem irradiação foram cobertas com uma fina camada de ouro antes de serem analisadas. Foram criofraturada em nitrogênio por 12 minutos numa velocidade de

15 mL/min. Utilizou-se um MEV do laboratório físico-químico do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais Avançados da escola SENAI de Tecnologia Ambiental, SBC/SP. Após ampliação das micrografias, as mesmas foram observadas em um microscópio tipo TESCAN modelo VEGA 3 LMU com metalizador LEICA EMACE 600.

De acordo com MARINUCI (2001) os materiais poliméricos não apresentam boa resolução das características topográficas para exame do MEV, sendo necessário o recobrimento das amostras por *sputtering*, que consiste em depositar uma fina camada de ouro, grafite ou platina sobre toda região da fratura da amostra, tornando-a condutora e minimizando ao mesmo tempo a presença de cargas estáticas, o que produz deste modo melhores imagens para análise, etapa que foi cumprida nas amostras do presente estudo.

5.7 Análises químicas

5.7.1 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia é amplamente utilizada para análise de vários compostos, nos polímeros tem-se aumentando o interesse de pesquisas e técnicas relacionadas à medição das alterações de espectros vibracionais dos grupos moleculares causados pela interação eletromagnética com a matéria.

Os materiais identificados por FTIR foram caracterizados utilizando o equipamento espectrômetro VARIAN, modelo 640-IR. O equipamento se encontra no laboratório de análise física e química da empresa ARTEB Indústria de materiais automotivos, localizada em São Bernardo do Campo, com amostras mínimas de 2 mg no seu estado sólido. Foram acondicionadas em tubos de Eppendorf adequado ao tipo de amostra, analisadas, identificadas e etiquetadas. Depois de registrados os resultados em formas de bandas de absorção foram analisados as regiões do espectro de maior interesse entre 4000 a 400 cm^{-1} .

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As blendas desenvolvidas no presente estudo consistiram da mistura de Poli (cloreto de vinila) PVC-C, aditivado com plastificantes e estabilizantes para produção de mangueiras flexível, resíduo de Poli (vinil butiral) PVB-R provenientes da rebarbação de laminados utilizados na fabricação de para-brisas de veículos e reciclados de poli (cloreto de vinila) proveniente de reprocessamento de mangueiras nas proporções em massa de 10 e 50 partes em massa de PVB-R incorporado na matriz de PVC. E também com 50% em massa de PVB-R na matriz de poli (cloreto de vinila) reciclado, PVC-R. A representação adotada para representar as blendas será na forma de PVC X/Y, onde X representa o percentual em massa de PVC e Y o percentual em massa de PVB. Exemplo: PVC-C/PVB-R 90/10, simboliza 90% de massa de PVC composto e 10% de massa de PVB-R ou PVC-R/PVB-R 50/50 em que existem 50% de PVC-R e 50% de PVB-R.

Os materiais constituintes da blenda foram misturados por extrusão de granulação a seco e conduzidos ao processo de calandragem para confecção de mantas plásticas e posteriormente acondicionadas em caixas de polipropileno e submetidas ao processo de irradiação gama proveniente de uma fonte de ^{60}Co em um reator multipropósito por cobalto.

6.1 Caracterizações das amostras

As blendas de PVC/PVB irradiadas foram avaliadas e comparadas com as blendas sem irradiação e com o composto de PVC-C adotado como o material de referência e o resíduo de PVB-R, como material de incorporação, os dois últimos não foram submetidos ao processo de irradiação por não ser este o objetivo do estudo. As formulações das blendas estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Proporção em massa dos materiais antes da exposição à radiação gama (-) e das blendas após exposição à radiação gama (BI).

Amostra	Proporção em massa (%)				Irradiação (kGy)		
	PVC-C	PVC-R	PVB-R	0	25	30	40
PVC-C	100	0	0	-	-	-	-
PVB-R	0	0	100	-	-	-	-
PVC-C/PVB-R 90/10	90	0	10	-	BI	BI	BI
PVC-C/PVB-R 50/50	50	0	50	-	BI	BI	BI
PVC-R/PVB-R 50/50	0	50	50	-	BI	BI	BI

Fonte: próprio autor.

6.2 Propriedades mecânicas

6.2.1 Análise de Dureza Shore A

A Tabela 11 apresenta os resultados médios obtidos de dureza Shore A para o PVC-C sem irradiação, PVB-R sem irradiação, das blendas sem irradiação e blendas irradiadas. O valor da dureza é inversamente relacionado à intensidade de penetração de um identor e tem relação com o módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico do polímero. Os valores de dureza para o composto de PVC-C, apresentou dureza de 100% maior comparado com o material de incorporação, indicando menor dureza para o resíduo de PVB-R.

Tabela 11 – Variação de dureza Shore A dos materiais antes e após da exposição à radiação gama.

Amostras	Material sem irradiação (SI)	Blendas irradiadas (kGy)		
	Dureza Shore A	25	30	40
PVC-C	76 ± 3	-	-	-
PVB-R	38 ± 1	-	-	-
PVC-C/PVB-R 90/10	65 ± 2	61 ± 5	58 ± 3	58 ± 12
PVC-C/PVB-R 50/50	55 ± 6	47 ± 4	51 ± 3	49 ± 8
PVC-R/PVB-R 50/50	60 ± 6	51 ± 4	54 ± 8	48 ± 8

Fonte: próprio autor.

As blendas sem irradiação PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R apresentaram uma redução de dureza em média 15 a 30% comparado com o composto de PVC-C. Isto ocorre devido à característica flexível do material de incorporação, PVB-R mostrado na Figura 29.

Figura 29 – Análise de dureza Shore A: PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

No entanto, para verificação de seus valores comparativamente, as blendas irradiadas apresentaram um decréscimo de até 17% em média comparado com o composto de PVC-C sem irradiação, esperava-se que o processo de irradiação gama, promovesse um aumento na atração intermolecular e consequentemente na dureza, possivelmente pela formação de ligações cruzadas e a exsudação do plastificante, mas de acordo com os gráficos da Figura 30 observa-se que essa reticulação não ocorreu. Isto se deve, possivelmente, a quantidade de DOP presente na formulação e a estrutura destes plastificantes, compostas de grupos aromáticos os quais segundo alguns estudos são bons absorvedores de radiação.

Segundo, PANZARANI (1996) o PVC-C, irradiado nas mesmas condições, apresenta uma predominância das reações de reticulação. Entretanto, nas doses de esterilização (25 kGy) a variação da massa molar numérica é baixa.

Este fato demonstra que os estabilizantes, antioxidantes e o plastificante (DOP), presentes na composição dos polímeros, protegem da cisão radiolítica da cadeia principal, favorecendo as reações de reticulação.

Figura 30 - Dureza Shore A: das blendas PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50 após exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

Nos estudos de SALMAN (1995) os ensaios de dureza das amostras de PVC-C aditivado e irradiado com até 78 kGy não mostrou aumento desta propriedade, concluindo que não ocorreu a formação de ligações cruzadas, caracterizando a não degradação do material com a radiação e que este resultado se deve provavelmente a grande quantidade de componentes aromáticos presentes na estrutura do material.

6.2.2 Ensaio de tração

Foram realizados ensaios de tração para amostras de PVC-C, PVB-R e blendas antes e após exposição à radiação gama. Utilizou-se máquina universal de ensaio tipo Kratos foram determinadas: o limite de resistência na ruptura (σ_r), deformação na ruptura (ϵ_r) e módulo de elasticidade (E) das blendas sem irradiação, comparadas com os valores das blendas com irradiação. Os resultados obtidos de ensaios em temperatura ambiente e os valores na Tabela 12 representam a média de 5 corpos de prova.

Tabela 12 - Tensão na ruptura (σ_r), deformação na ruptura (ϵ_r) e módulo elástico (E) do composto de PVC, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama.

AMOSTRAS	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
S/I			
PVC-puro	13,17 ± 2,85	166,79 ± 50,00	14,03 ± 1,13
PVB-puro	13,26 ± 2,50	233,10 ± 18,00	5,35 ± 0,70
PVC-C/PVB-R 90/10	13,80 ± 1,03	166,76 ± 17,00	13,33 ± 1,09
PVC-C/PVB-R 50/50	15,11 ± 0,50	192,88 ± 22,00	7,63 ± 0,42
PVC-R/PVB-R 50/50	11,10 ± 0,30	136,50 ± 18,00	8,55 ± 0,81
25 kGy			
PVC-C/PVB-R 90/10	11,79 ± 0,99	141,22 ± 16,00	15,50 ± 1,47
PVC-C/PVB-R 50/50	15,75 ± 3,12	155,17 ± 22,00	10,57 ± 1,05
PVC-R/PVB-R 50/50	11,74 ± 0,47	127,24 ± 20,00	10,20 ± 0,44
30 kGy			
PVC-C/PVB-R 90/10	14,64 ± 1,09	142,75 ± 19,00	18,14 ± 0,53
PVC-C/PVB-R 50/50	14,54 ± 1,37	146,75 ± 90,00	11,01 ± 0,83
PVC-R/PVB-R 50/50	11,62 ± 1,01	137,42 ± 11,00	8,53 ± 0,07
40 kGy			
PVC-C/PVB-R 90/10	11,49 ± 2,60	139,29 ± 11,00	8,85 ± 1,09
PVC-C/PVB-R 50/50	11,50 ± 2,99	139,29 ± 13,00	8,63 ± 1,26
PVC-R/PVB-R 50/50	10,45 ± 1,09	95,19 ± 14,00	14,75 ± 1,92

Fonte: próprio autor.

De acordo com o gráfico da Figura 31, observa-se os resultados dos limites de resistência na ruptura e módulo elástico das seguintes composições: PVC-C, PVB-R, das blendas PVC/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50 antes da exposição a radiação gama.

A amostra de PVC-C/PVB-R 90/10 apresentou aumento 5% de tensão na ruptura e diminuição 5% no módulo comparado ao composto de PVC-C. demonstrando estabilidade nesta composição. Em relação às blendas PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50 apresentaram valores inferiores no módulo elástico de 55% e 61% respectivamente, comparado com o material de referência, caracterizando uma composição de menor rigidez, possivelmente pelo aumento em massa de 50% do resíduo de PVB-R, material de incorporação PVB-R.

Figura 31– Propriedades mecânicas de resistência a tensão na ruptura e módulo elástico do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

De acordo com os resultados para fins comparativos nota-se que após o processo de irradiação ocorre a diminuição no limite de resistência a tração de todas as blendas irradiadas comparadas com as sem irradiação em dose de 40 kGy mostrado na Figura 32. A irradiação gama pode ter ocasionado o processo de cisão de cadeia que pode ter causado a degradação conferindo perda dessa propriedade, indicando uma diminuição da rigidez destas amostras, após os processos que foram expostos.

Esse fato também foi observado por CAMPI e colaboradores (2014), que em seu trabalho notaram a diminuição do limite de resistência em função do aumento da dose.

Nota-se também que houve o aumento desta propriedade nas blendas PVC-C/PVB-R 90/10 em dose de 30 kGy com 6%, PVC-C/PVB-R 50/50 em dose de 25 kGy de 4% e na blenda PVC-R/PVB-R em dose de 25 kGy com aumento de 5,8%. Isto indica que neste caso, a irradiação gama pode ter ocasionado o processo de reticulação conferindo-lhe aumento desta propriedade e aumento na rigidez.

Figura 32 – Propriedades mecânicas de resistência à tensão na ruptura e módulo elástico das blendas após exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

Os dados para a deformação na ruptura estão representados pelos gráficos da Figura 33, observa que de todas as amostras, a blenda de PVC-C/PVB-R 50/50 antes da exposição de radiação gama apresentou deformação na ruptura de $193\% \pm 22$, esse valor é maior comparado ao composto de PVC-C que foi de $167\% \pm 50$. Isso se dá provavelmente às características elastomérica do PVB-R incorporado na matriz de PVC-C.

Figura 33– Propriedades mecânicas de deformação na ruptura do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

Quando submetidas ao processo de irradiação gama nota-se menores valores de deformação na ruptura das blendas após exposição à radiação gama comparadas com as blendas sem irradiação. Pode ser observado que as blendas expostas à radiação gama, PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50 apresentaram as seguintes redução na deformação: 15%, 14%, 16%; 19%, 24%, 28%; 7%, 1%, 30% respectivamente, em doses absorvidas de 25, 30 e 40 kGy. Através desses resultados, nota-se que as blendas que apresentaram menores deformações, tornaram-se mais rígidas e consequentemente mais frágeis confirmando a reticulação sofrida após processos aos quais foram expostos.

Figura 34- Propriedades mecânicas de deformação na ruptura do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas após exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

Esses resultados estão semelhantes aos de VINHAS e colaboradores, (2004) onde a adição de DEHP ao PVC apresentaram valores baixos de resistência a tração e porcentagem de deformação, a partir da dose de 25 kGy.

6.2.3 Análise da resistência ao rasgamento

Os valores da Tabela 13 resultados do ensaio de rasgamento das blendas sem irradiação e as irradiadas utilizadas no presente trabalho.

Tabela 13 – Propriedade de resistência ao rasgamento do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após da exposição à radiação gama.

RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO				
Amostras	Material sem irradiação	Blendas com irradiação (BI)		
	(SI)	kGy		
	N/mm	25 kGy	30 kGy	40 kGy
PVC-C puro	62,3 ± 8,6	-	-	-
PVB-R puro	32,6 ± 5,9	-	-	-
PVC-C/PVB-R 90/10	55,5 ± 2,2	67,2 ± 16,2	72,9 ± 8,2	67,9 ± 6,1
PVC-C/PVB-R 50/50	35,1 ± 3,1	38,9 ± 3,3	41,1 ± 3,4	46,5 ± 3,0
PVC-R/PVB-R 50/50	29,0 ± 2,9	30,9 ± 3,4	37,2 ± 3,0	35,8 ± 5,4

Fonte: próprio autor.

A Figura 35 apresenta resultados de resistência ao rasgamento das amostras de PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama. Analisando os resultados apresentados observa-se que a incorporação PVB-R diminui a resistência ao rasgamento nas blendas devido à baixa resistência do PVB-R puro quando comparado ao valor obtido para o PVC-C.

Figura 35- Propriedade de resistência ao rasgamento do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

Quando submetidos ao processo de irradiação das blendas PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50 nota-se o aumento na resistência ao rasgamento de todas as composições comparado às blendas sem irradiação. É possível observar no gráfico o aumento na blenda PVC-C/PVB-R 90/10 com pico máximo de ± 73 N/mm, correspondendo um aumento de 17% comparado com composto de PVC-C. A maior resistência ao rasgo das blendas obtidas após radiação pode estar relacionada à densidade de ligações cruzadas, porém é preciso considerar outros fatores que são importantes na obtenção destas blendas, como a distribuição e o tamanho da fase dispersa formada durante o processamento que pode influenciar diretamente nos mecanismos de ruptura das cadeias e, conseqüentemente, no desempenho mecânico das blendas.

Figura 36- Propriedade de resistência ao rasgamento das blendas após exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor

J.D AMBRÓSIO e colaboradores (2011) estudaram a incorporação de PVB em compósito e as propriedades de resistência ao rasgo, abrasão, tração e dureza com diferentes porcentagens de couro, podem ser consideradas muito satisfatórias na comparação das amostras comerciais no tange seus valores absolutos. Tais resultados se devem provavelmente a adequada molhabilidade das fibras de couro pela matriz polimérica de PVB.

6.3 Índices de Fluidez (MFI)

A análise de fluidez foi obtida a fim de identificar a compatibilidade de processo das blendas e verificar as alterações promovidas pela irradiação gama. Na Tabela 14 é mostrado os valores médios dos índices de fluidez das blendas sem irradiação e com irradiação que são apresentadas na Figura 36.

Tabela 14- Índice de Fluidez a 190 °C, carga de 2,16 kg para o composto de PVC-C, PVB-R e as blendas antes e após exposição à radiação gama.

Materiais sem irradiação SI		Blendas com irradiação (BI) kGy		
Amostras	IF(g/10min)	25	30	40
PVC-C puro	7,3 ± 0,5			
PVB-R puro	2,3 ± 0,1			
PVC-C/PVB-R 90/10	4,4 ± 0,1	4,3 ± 0,6	4,1 ± 0,1	3,6 ± 0,4
PVC-C/PVB-R 50/50	3,9 ± 0,2	4,5 ± 0,3	4,4 ± 0,4	4,3 ± 0,7
PVC-R/PVB-R 50/50	4,5 ± 0,2	3,8 ± 0,5	3,5 ± 0,2	3,2 ± 0,7

Fonte: próprio autor

Na Figura 37 são apresentados os resultados obtidos para o índice de fluidez para o PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama. Os valores de índice de fluidez médios das blendas submetidas ao processo de irradiação gama apresentaram uma tendência à diminuição desta propriedade. Os valores médios das blendas irradiadas de PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R Apresentaram diminuição de 9%, aumento de 12% e diminuição de 22% respectivamente comparadas com as blendas sem irradiação. Os resultados de índice de fluidez sugerem reticulação nas cadeias e que podem representar um aumento nas interligações da matriz polimérica com aumento da massa molar e viscosidade dos materiais testados. Os resultados estão com concordância com os resultados dos ensaios de tração para blenda PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e resistências ao rasgamento na blenda PVC-C/PVB-R 90/10.

Figura 37- Índice de fluidez do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após a exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

6.4 Termogravimetria (TG)

Na Tabela 15 são apresentados os valores para cada condição de análise termogravimétrica (TGA) do PVC-C, do PVB-R, das blendas PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50, PVC-R/PVB-R 50/50 antes da exposição à radiação gama e após a exposição. São apresentados os valores de temperatura de degradação inicial e final bem como os resíduos atribuídos aos materiais de pesquisa. As curvas termogravimétricas são mostradas nas Figuras 38, 39, 40, 41 e 42.

Tabela 15 – Resultados obtidos do TGA para diferentes estágios de degradação do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama.

Amostras e doses	Onset °C	1° processo de degradação °C	Perda de massa do 1° processo de degradação %	2° processo de degradação °C	Perda de massa do 2° processo de degradação %	Resíduo %
PVC-C puro	153	252-313	60	313-460	38	2
PVB-R puro	182	254-392	78	392-469	19	3
PVC-C/PVB-R 90/10						
SI	158	253-311	62	311-476	36	2
25 kGy	159	261-314	62	314-482	37	1
30 kGy	167	260-323	62	323-493	35	3
40 kGy	164	256-320	61	320-490	36	3
PVC-C/PVB-R 50/50						
SI	173	263-331	63	331-464	34	3
25 kGy	173	252-333	65	333-452	32	3
30 kGy	170	253-315	64	315-471	35	1
40 kGy	160	255-322	65	322-480	33	2
PVC-R/PVB-R 50/50						
SI	194	259-303	64	303-472	34	2
25 kGy	197	258-322	65	322-467	32	3
30 kGy	191	259-315	66	403-477	33	1
40 kGy	183	257-318	65	394-465	33	2

Fonte: próprio autor.

As temperaturas do processo de degradação mostrado na tabela 14 indicam que o início dos processos de degradação das blendas é aumentado com a incorporação do PVB-R, o que pode sugerir um aumento na reticulação das cadeias poliméricas.

6.4.1 Análises Termogravimétricas (TGA) das amostras PVC-C e PVB-R.

Na Figura 38 observa-se a perda de massa no primeiro processo, na faixa de 153 °C a 313 °C correspondendo a desidrocloração do PVC-C, com uma perda de massa de 60%. Dessa forma a perda de massa no segundo processo (quebra das sequencias de polienos) foi de 38% e que está associada a uma faixa de temperatura de 313 °C a 460 °C. Depois dessas etapas, o resíduo que permanece corresponde a 2%.

Figura 38 - Curva Termogravimétrica da amostra de PVC-C.

Fonte: próprio autor.

Analisando o trabalho de FARFAN DEL CARPIO (2009), foi obtida para o primeiro processo de degradação de uma amostra de PVC comercial fornecida pela empresa Braskem, uma perda de massa de 63% na faixa de 265 °C a 390 °C, enquanto que a perda referente ao segundo processo de degradação foi de 26% na faixa de 420 °C a 500 °C, que apresenta similaridade com os obtidos no presente trabalho.

Na Figura 39 da curva de TG, observa a perda de massa do PVB-R no primeiro processo correspondendo a volatilização do plastificante presente na cadeia e que acontece em uma faixa de temperatura de 182 °C a 392 °C e decomposição do grupo vinil álcool e acetal residual na sua composição com uma perda de massa de 78%. Já a perda de massa no segundo processo de 19% na faixa de temperatura de 392 a 469 °C que corresponde à quebra do vinil butiral.

Figura 39 - Curvas Termogravimétricas da amostra de PVB-R.

Fonte: próprio autor.

Segundo o trabalho de TUPY, MELINSKA (2011), a perda de massa de um PVB comercial ocorreu em duas regiões distintas, que correspondem a 175 °C a 325 °C e 325 a 500 °C, resultando respectivamente em uma perda de massa de 70% e 28%, ocorrendo perda de produtos voláteis de degradação como ácido acético e espécies aromáticas como benzeno e tolueno.

WADE, D'ERRICO (2004), mostra em seu estudo que os produtos esperados da decomposição do PVB são: ácido acético, butenol, butiraldeído, benzeno e tolueno.

6.4.2 Análise Termogravimétrica da blenda de PVC-C/PVB-R 90/10 antes e após exposição à radiação gama.

A Figura 40 apresenta as curvas termogravimétricas para a blenda PVC-C/PVB-R 90/10 sem irradiação (a) e com irradiação (b). A blenda com irradiação apresenta duas faixas de decomposição térmica, a primeira ocorre na faixa de 259 °C a 319 °C, que pode ser atribuída à perda de massa das moléculas dos monômeros presentes na estrutura da blenda. Uma segunda faixa de decomposição que ocorre a partir 319 °C a 488 °C, que pode ser resultante de

sua decomposição e *onset* de 163 °C, comparada com a blenda sem irradiação que apresenta as seguintes temperaturas médias: 158 °C *onset*, 253 °C, 311 °C e 476 °C para o processo de degradação. Dessa forma, observa-se aumento na temperatura de *onset*, aumento na temperatura do 1° e 2° processo de degradação e estabilidade na perda de massa de 62 e 36% no 1° e 2° processo respectivamente.

Figura 40 – Curvas Termogravimétricas da blenda PVC-C/PVB-R 90/10 antes e após exposição à radiação gama. Sem irradiação (a) e com irradiação (b).

Fonte: próprio autor

6.4.3 Análise Termogravimétrica da blenda de PVC-C/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama.

A Figura 41 apresenta as curvas termogravimétricas da blenda PVC-C/PVB-R 50/50. As análises térmicas da blenda obtida apresentou perda de massa de 63% que ocorre entre 263 e 331 °C. Observa-se que ao submeter essa blenda ao processo de irradiação gama os valores decrescem em 252, 253 e 255 °C para o 1° processo de degradação em doses de 25, 30 e 40 kGy com perda de massa aumentado para 65%. Esses valores indicam possivelmente a instabilidade térmica causada pela irradiação nesta blenda.

Figura 41- Curva Termogravimétrica da blenda PVC-C/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama. Sem irradiação (a) e com irradiação (b).

6.4.4 Análise Termogravimétrica da blenda de PVC-R/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama.

A Figura 42 apresenta as curvas termogravimétricas e derivadas da blenda PVC-R/PVB-R 50/50. As análises térmicas da blenda obtida apresentou perda de massa de 64% que ocorre entre 259 e 303 °C. Observa-se que ao submeter essa blenda ao processo de irradiação gama os valores decrescem em 258, 259 e 257 °C em doses de 25, 30 e 40 kGy respectivamente com perda de massa em média 65%. Esses valores indicam possivelmente a instabilidade térmica causada pela irradiação nesta blenda, um aumento em média de 5 a 10 °C comparado com a blenda sem irradiação. Observa-se aumento na temperatura de onset em doses 25 e 30 kGy e diminuição na temperatura de degradação.

Figura 42- Curvas Termogravimétricas da blenda PVC-R/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama. Sem irradiação (a) e com irradiação (b).

Em visto do que foi apresentado, foi observado que as blendas PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50 com irradiação em dose de 40 kGy apresentaram redução da temperatura inicial (*onset*) ocasionadas pela presença de ligações cruzadas, seguida de cisão nas cadeias poliméricas, devido a presença de voláteis e plastificantes. Contudo, mesmo com a redução na temperatura de *onset* das blendas com irradiação comparadas com as blendas sem irradiação, estes valores devem ainda ser maiores que a do composto de PVC-C, que apresentou uma temperatura inicial de 153 °C, o que significa aumento no ciclo térmico do processo, preconizando a utilização destas blendas submetidas ao processo de irradiação gama.

6.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os métodos termoanalíticos apresentam como principais aplicações a determinação de constantes térmicas, identificação de transformação térmica de primeira e segunda ordem (transição vítrea, temperatura de fusão, temperatura de cristalização), estabilidade térmica e reatividade química.

No planejamento de processamento dos produtos poliméricos a temperatura de transição (T_g) é um parâmetro muito importante, pois o tamanho

das cadeias do polímero está diretamente relacionado com o valor da Tg (VINHAS, 2004).

Na Tabela 16 é apresentada a Tg do composto de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama, os valores foram obtidos a partir das análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Tabela 16– Análise calorimétrica diferencial de varredura da amostra de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama.

Amostras/ Doses (kGy)	Tg (°C)
PVC-C	58
PVB-R	56
PVC-C/PVB-R 90/10	
S/I	59
25	62
30	63
40	62
PVC-C/PVB-R 50/50	
S/I	51
25	51
30	52
40	54
PVC-R/PVB-R 50/50	
S/I	60
25	52
30	56
40	54

Fonte: próprio autor.

6.5.1 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial da amostra de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama.

A Figura 43 apresenta curvas de DSC dos materiais puros de PVC-C e PVB-R, bem como das blendas antes da exposição à radiação gama.

O PVC-C é um termoplástico e sua temperatura de transição vítrea (Tg) apresentado no termograma foi de 58 °C e o PVB-R, material de

incorporação apresentou temperatura de transição vítrea próxima de 56 °C nota-se valores próximos devidos plastificantes utilizados. Já as blendas PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50 apresentaram valores aproximados, 59 °C, 51 °C e 60 °C respectivamente.

Para sistema ser totalmente miscível é preciso que seja obtida uma única transição vítrea. Se houver duas temperaturas de transição vítrea o sistema é considerado parcialmente miscível.

Figura 43- Curvas DSC das amostras de PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

Segundo, PENG e colaboradores (2006) em seu estudo de compatibilidade da blenda de PVC/PVB, foram visto que a mistura apresentou uma única Tg na proporção de 9:1 e que o sistema é totalmente miscível. Quando na proporção de 8: 2 ou 7: 3, duas tg's foram observadas, apresentando um sistema parcialmente miscível.

6.5.2 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial da blenda PVC-C/PVB-R 90/10 após exposição à radiação gama.

A Figura 44, observa-se na curva de DSC da blenda PVC-C/PVB-R 90/10 após exposição à radiação gama mostra um aumento na temperatura de transição vítrea em 5%, 6% e 5% em doses de 25, 30 e 40 kGy respectivamente. Comprovando a possibilidade de formação de reticulação da blenda. Nota-se que em dose de 40 kGy a blenda sofre degradação térmica em 227 °C.

Figura 44- Curvas de DSC da blenda de PVC-C/PVB-R 90/10 após exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor

6.5.3 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial da blenda PVC-C/PVB-R 50/50 após exposição à radiação gama.

A Figura 45 é mostrada as curvas DSC relativa a blenda de PVC-C/PVB-R 50/50 após exposição à radiação gama em doses de 25, 30 e 40 kGy. Nestas curvas é possível observar o aumento na temperatura de transição vítrea predominante das blendas correspondendo a 2% e 6% com doses de 30 e 40

kGy, respectivamente, seguido de degradação mostrado nos picos endotermicos a partir de 207 °C para 40 kGy e 230 °C em 30 kGy.

Figura 45- Curvas de DSC da blenda de PVC-C/PVB-R 50/50 após exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

6.5.4 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial da blenda PVC-R/PVB-R 50/50 após exposição à radiação gama.

Na curva de DSC da Figura 46 pode ser observado o efeito da radiação sobre a blenda de PVC-R/PVB-R 50/50. A medida que aumenta a dose de radiação, ocorre redução na temperatura de transição vítrea (T_g). Este efeito é indicativo do processo de reticulação e de compatibilização promovido pela radiação ionizante nestes materiais que pode ser atribuídos a reticulação, seguido de cisão da cadeia principal.

Figura 46- Curvas de DSC da blenda de PVC-R/PVB-R 50/50 após exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor

Considerando as curvas de DSC apresentadas e características térmicas dos materiais estudados é possível observar, que a temperatura de transição vítrea das blendas submetidas a exposição à radiação gama comparadas com as blendas não irradiadas apresentaram valores próximos de T_g , com um decréscimo na medida que há a incorporação do resíduo de PVB, esses valores é um indicativo que as blendas apresentaram boas miscibilidade. No entanto, nas blendas irradiadas nota-se aumento na T_g e surgimento de picos endotérmicos de fusão, que podem ser oriundo da presença de resíduos provenientes de materiais reciclados presentes nas blendas de PVB-R e PVC-R.

Nas pesquisas de MOHAMED e SABAA, 1999 sobre propriedades térmicas da blenda de PVC/PVB por meio do DSC, os autores mostraram alto grau de mistura molecular dos dois polímeros. As blendas PVC/PVB 90/10 e PVC-PVB 50/50 utilizadas no presente trabalho apresentaram uma temperatura de transição vítrea reduzidas com aumento do nível de PVB, respectivamente 76 °C e 67 °C comparadas com 77 °C do composto de PVC, valores esses que estão próximos comparados com esses estudos.

Segundo PANZARINI, 1996 quando, a T_g decresce existe um indicativo do aumento da mobilidade das ligações, que é atribuído a cisão das cadeias principais. Entretanto, quando a T_g não sofre tanta alteração, isso mostra boa proteção radiolítica do polímero estabilizado.

6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), analisou-se tanto a superfície da blenda, quanto a da interface PVB/matriz polimérica. Após criofratura das blendas, foram feitas fotos em diferentes aumentos e em diferentes áreas de cada amostra, foi escolhida uma região que representasse o comportamento das amostras como um todo.

6.6.1 Análise micrográfica de varredura (MEV) da amostra de PVC-C e PVB-R.

Na Figura 47 é mostrada a micrografias, com ampliação de 29, 800 e 2000 vezes, respectivamente, para o PVC-C. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou analisar a morfologia da superfície do PVC-C que apresentou uma forma regular em toda sua extensão, com presença de rugosidade, indicado pela seta branca, proveniente do tipo de resina de suspensão.

Figura 47 – Análise de micrografias de MEV da amostra de PVC-C com ampliação: a) 29x e b) 2000x.

Fonte: próprio autor.

Na micrografia do PVB-R mostrado na Figura 48, observa a presença de particulados, indicado pela seta branca com ampliação 185 e 3000 vezes. Essas partículas devem ser possivelmente, resíduos provenientes da reciclagem ou do processo de extrusão, pois materiais residuais não são completamente removidos nestes processos.

Segundo, DA SILVA SPINACÉ (2004) analisa em seus estudos que além do investimento em pesquisas na área de reciclagem de polímeros, o desenvolvimento de metodologias que permitam realizar a análise de contaminantes de forma mais rápida, é de fundamental importância para obtenção de produtos de melhor qualidade.

Figura 48- Análise de micrografia de MEV da amostra de PVB-R com ampliação: a) 29x e b) 3000x.

Fonte: próprio autor

6.6.2 Análise micrografia (MEV) das blendas PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama.

As Figuras 49, 50 e 51 são mostradas as micrografias, com ampliação de 2000X a 3000X para as blendas antes e após exposição à radiação gama. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou analisar a morfologia da superfície das amostras, fornecendo informações estruturais de topografia e composição química da superfície.

Analizando as micrografias das blendas antes da exposição à radiação gama. Não é possível identificar uma separação de fases definidas, mas com a presença de porosidades, indicando tratar-se de polímeros parcialmente miscíveis, pois como estes possuem uma alta adesão principalmente na presença do PVB-R. As micrografias para as blendas submetidas à radiação gama com diferentes doses, observa-se que as blendas apresentaram alterações morfológicas em função da variação das doses aplicadas, sobretudo para as doses maiores, observa-se a descaracterização da fase dispersa, com a redução dos espaços vazios e presença de aglomerados, ocorrendo principalmente na blenda PVC-C/PVB-R 90/10 (49) em doses de 25 e 30 kGy, mostrada na ampliação de 2000X e a formação de fases distintas mostrados na blenda

PVC-C/PVB-R 50/50 (50) em dose de 40 kGy e aumento de percolação nas amostras com doses de 25 e 30 kGy. Para a blenda de PVC-R/PVB-R 50/50 (51) nota-se a presença de vasos interfaciais em doses de 25 kGy, 30 kGy e 40 kGy respectivamente, que pode ter contribuído na diminuição das propriedades mecânicas desta blenda.

Figura 49- Micrografias de MEV da blenda PVC-C/PVB-R 90/10 antes e após exposição à radiação gama com amplitude 2000X.

Fonte: próprio autor.

Figura 50 - Micrografias de MEV da blenda PVC-C/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama com amplitude 2000X e 3000X.

Fonte: próprio autor.

Figura 51 - Micrografias do MEV da blenda PVC-R/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama com ampliação de 29X e 2000X.

Fonte: próprio autor

Em razão da adição do PVB-R na matriz de PVC confere ao material um aumento na porosidade e do tamanho dos domínios, de maneira geral, as blendas após exposição à radiação gama apresentaram morfologia com melhor distribuição de fase dispersa e tamanha de redução da partícula de PVB quando comparados com as blendas antes da exposição. Este fato pode ser um dos responsáveis pelo desempenho mecânico na resistência ao rasgamento e tração obtidos pelas blendas de PVC-C/PVB-R 90/10 e PVC-C/PVB-R 50/50 respectivamente, com doses até 30 kGy, em doses maiores observa-se uma tendência a diminuição destas propriedades.

AMINE BENDAOUD e colaboradores, 2013, observaram num estudo de extração seletiva a miscibilidade das amostras e que todas as formulações com composição de PVB abaixo de 10% em volume possuíam microestrutura consistindo de gotículas dispersas na matriz de PVC e que acima de 30% em volume todas as composições desenvolveram uma estrutura co-contínua, ou seja, estruturas de 2 fases dispersas.

6.7 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR)

Para a realização do ensaio de Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier se fez necessário um ambiente isento de gases e/ou vapores atmosféricos, desta forma a câmara onde são realizados os ensaios ficou exposta a um fluxo contínuo de gás nitrogênio para evitar a interferência desses gases e/ou vapores na obtenção do espectro. Uma vez obtido o espectrograma (gráfico) foi realizada a comparação do mesmo com o banco de dados do equipamento e com materiais da literatura (livros e/ou artigos) onde foram verificados os números de onda referentes a cada pico que corresponde a um tipo de vibração molecular ativa no infravermelho, ilustrado na Tabela 17.

Tabela 17- Principais grupamentos observados para a amostra de PVC-C, PVB-R e das blendas antes e após exposição à radiação gama.

Estrutura	Região de absorção (cm ⁻¹)	Deformação
C=C (anel)	1600-1460	Axial
C-C (anel)	680	Angular
O-H	3490	Axial
C=C	2000-1800	Axial simétrica
C-C	3000-2750	Angular simétrica
C=O	1750- 1735	Deformação axial
C-O	1300- 1135	Deformação axial
C-H	2960	Deformação angular
C-I	1100-400	Deformação singular

Fonte: próprio autor

6.7.1 Análise de espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR) das blendas antes da exposição à radiação gama.

O espectro de FT-IR apresentado na Figura 52 mostra bandas características do PVC-C, PVB-R e das blendas PVC-C/PVB-R 90/10, PVC-C/PVB-R 50/50 e PVC-R/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama.. Como se observa no espectro, o PVB-R apresenta absorção na banda de 3750 a 3250 cm^{-1} correspondendo ao grupo OH do álcool vinílico, como também absorção na banda 3000 a 2800 cm^{-1} referente ao grupo CH presente no butiraldeído, na banda 2500 a 1500 cm^{-1} corresponde a ligação C=O do acetato, outra absorção 1800 a 1600 cm^{-1} que corresponde ao alongamento do grupo R – C (=O) -C pertencendo também ao grupo éster. O grupo C=O pode ser resíduo de acetato de vinila ou resultado de plastificante presente no resíduo de PVB. No espectro característico do PVC-C, nota-se semelhanças nas bandas, porém é notada presença de grupos vinil nas bandas 3000 a 2800 cm^{-1} correspondente ao CH_3 , nas bandas 1800 a 1400 cm^{-1} presença do grupo aromático C=C, 1200 a 800 cm^{-1} grupo éster presente no plastificante C-O e nas bandas 800 a 400 cm^{-1} presença de C-H e C-Cl.

Figura 52 - Espectro do infravermelho da amostra de PVC-C, PVB-R e das blendas antes da exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

Nos estudos de EI-DIN e Sabaa, 1995 verificaram a decomposição do PVB e do filme de PVB plastificado com ftalato de metila pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR). A medida de temperatura variou de 50 a 200 °C, em atmosfera de ar circulante e tempo de ensaio de 6 horas, foi observado que a intensidade de banda carbonila decresce e alarga com aumento de temperatura, essa banda correspondente ao ciclo acetal. Quando a temperatura variou de 50 a 200 °C, as medidas de viscosidade das amostras de PVB em função do aumento de temperatura indicaram que ocorreu cisão das cadeias e formação de ligações cruzadas, devido ao processo de decomposição térmica.

Segundo CLAUDIO FERNANDÉZ, 2010 em um estudo realizado com o espectro de FT-IR mostra a comparação de PVB pós-consumo (sem tratamento de purificação) comparado com o PVB reciclado (com tratamento de purificação), podendo verificar o PVB pós-consumo aparece à banda características de silicatos Si-O em (940 – 1050), no presente trabalho com a incorporação do resíduo de poli (vinil butiral) PVB-R não foi detectado no espectro de infravermelho essa banda.

6.7.2 Análise de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) das blendas antes e após exposição à radiação gama.

Observa-se na Figura 53, mostra o espectro em 1800 a 1600 cm^{-1} que ocorre uma diminuição pronunciado na simetria na banda do grupo éster da blenda de PVC-C/PVB-R 90/10 com 30 kGy. Este pode ter ocorrido baixa variação do grupo (C-O) presente nos plastificantes de ambos os polímeros quando interagindo com o processo de radiação. Na Figura 54 não é identificado nenhuma alteração significativa na blenda de PVC-C/PVB-R 50/50 irradiadas até 40 kGy. Já na Figura 55 mostrada no espectro relacionado a blenda PVC-R/PVB-R 50/50 nota-se um aumento na banda de 2400 a 2200 cm^{-1} correspondente ao grupo C=O uma deformação simétrica, em dose de 25 kGy, o pico mantém estabilizado.

Figura 53 - Espectro de infravermelho da blenda de PVC-C/PVB-R 90/10 antes e após exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

Figura 54- Espectro do infravermelho da blenda de PVC-C/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

Figura 55- Espectro do infravermelho da blenda de PVC-R/PVB-R 50/50 antes e após exposição à radiação gama.

Fonte: próprio autor.

De acordo com MOHAMMADIAN – KOHOL e colaboradores, 2016 que investigaram o efeito da radiação gama nas propriedades óticas do PVB, foi observado que a radiação de raios gama pode induzir algumas mudanças em várias propriedades óticas de filmes de PVB, incluindo coeficiente de absorção, profundidade de penetração, energia de Urbach, energia de intervalo de banda óptica, comprimento de onda de limiar, coeficiente de extinção, índice de refração, parâmetros de dispersão óptica, constante dielétrica e fator de dissipação devido a formação de reticulação entre cadeias de polímero até 70 kGy. No entanto, a dose absorvida acima de 70 kGy ocorre cisão que causa increscência em desordem e aborto na estrutura do PVB.

7 CONCLUSÃO

Em vista dos argumentos apresentados o processo de extrusão com rosca simples na granulação a seco, seguido por processo de calandragem mostrou ser uma escolha correta e de baixo custo para a preparação e mistura das blendas de poli (cloreto de vinila) com poli (vinil butiral) e na formação de mantas plásticas. Mesmo exigindo grande trabalho para determinação dos parâmetros no processo de granulação a seco com diferentes concentrações de resíduos de PVB utilizados na matriz de PVC, foi possível identificar seu comportamento reológico e manter a estabilidade do fluido, além do processo de calandragem que exigiu controle no ponto de plastificação e tempo de conformação, evitando sua degradação e resultando na fabricação das mantas de PVC/PVB.

Dessa forma, observa-se que as blendas formadas por PVC-C e o PVB-R apresentaram interação em termos de compatibilidade e miscibilidade. Entende-se que o processo de irradiação gama permitiu obter blendas reticuladas, embora o processo de degradação ocorra simultaneamente, não obteve valores que compromettesse as propriedades das blendas em questão. Estas modificações foram aleatórias e irregulares, dependendo diretamente da dose de radiação aplicada e do tipo de propriedade.

As blendas apresentaram propriedades mecânicas e térmicas, intermediárias as propriedades dos seus componentes, mostrando um material resistente e de baixo custo. Na análise de termogravimétrica, nota-se o aumento na temperatura inicial e uma redução em perdas de massa com materiais irradiados comparados com as blendas sem irradiação, podendo facilitar a escolha de ciclos térmicos no processo e definição de range de temperatura.

Além disso, por meio da microscopia eletrônica de varredura obteve uma redução nos vasos interfaciais quando irradiados com até 40 kGy mostrando um aumento na capacidade de percolação do PVB na matriz de PVC, favorecendo suas propriedades mecânicas em blenda de PVC-C/PVB-R 90/10 com 30 kGy e PVC-C/PVB-R 50/50 com doses absorvida de 25 e 30 kGy. No infravermelho nenhuma alteração significativa nas bandas que compromettesse os elementos químicos dos materiais envolvidos. Assim, a principal conclusão a que se pode chegar com este trabalho é a viabilidade de se incorporar resíduos de

laminado de PVB-R ao composto base de PVC, possibilitando a aplicabilidade do uso da radiação gama para melhoria de propriedades e finalmente preconizar como uma alternativa de pesquisas e tecnologia.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria Plástica, edição perfil 2012, disponível em: http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.df, acesso em 26-06-2017.

ABRAMYAN, **EA. Industrial electron accelerators and applications, institute for high temperatures.** 1 ed. London, USSR Academic of Sciences, Hemisphere Publishing Corporation, 1988.

Akcelrud, L. 2007. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros.** Manole Editora, São Paulo, SP, Brasil.

ARTEL, B.W.H. **Efeito da radiação em polímeros.** Revista Plástico Moderno, ago., p. 25-27, 2000;

ARAÚJO, Tiago Lopes de. **Estudo do efeito da radiação gama em compósitos de poli (cloreto de vinila) e pentóxido de nióbio.** 2016.

ASTM D 2240-05 (2010), **Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness**, ASTM International, West Conshockem, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for rubber property - Durometer hardness. **2 Annual book of ASTM standards rubber**, v.8, n.2, p.332-335, 1983 (ASTM-D 2240-81).

AMBRÓSIO, J. D. et al. Preparation and characterization of poly (vinyl butyral) -leather fiber composites. **Polymer Composites**, v. 32, n. 5, p. 776-785, 2011.

BRASKEM. **Tecnologia do PVC**, 2ª edição – revisão e ampliada, 2006.

BENDAOUD, Amine et al. Blends of Plasticized Polyvinyl Butyral and Polyvinyl Chloride: Morphology Analysis in View of Recycling. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 298, n. 12, p. 1259-1268, 2013.

Boletim estatístico da borracha - **Resumo estatístico da situação mundial da borracha**, edição de outubro a dezembro de 2017, disponível em http://www.rubberstudy.com/documents/WebSiteData_Dec2017.pdf, acesso em 27.12.17.

CAETANO, J. L. Mário. **“Aplicações Industriais de Elastômeros”**, Curso Aplicações Industriais de Polímeros (INEGI), 1992.

CALVO, W. A.P. **Desenvolvimento do Sistema de Irradiação em um Irradiador multipropósito de cobalto-60 tipo compacto**. 2005. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, autarquia associada a Universidade de São Paulo, São Paulo.

CAMPI, F. et al. A study of the behavior of bi-oriented PVC exposed to ionizing radiation and its possible use in nuclear applications. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 99, p. 86-91, 2014.

CASTRO, Alex Terela Pinheiro de. **Viabilização do reaproveitamento dos Blister de PVC/Al e estudos das propriedades do PVC após processamento por radiação ionizante**. 2008 Teses de Doutorado. Universidade de São Paulo.

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

CARVALHAIS, João Carlos Marques. **Estudo do comportamento de absorção de resinas de PVC com diferentes plastificantes**. 2013. Dissertação de Mestrado.

CHA, J-Y; LEE, C-H; CHOE, S. **Morphology and Mechanical properties of Nylon 6 toughened with waste poly (vinyl butyral) film.** Journal of Applied Polymer Science. 1998. Vol 67, Pag. 1531-1540.

CLEGG, D.W.; COLLYER, A.A. **Irradiation effects on polymers.** 1. ed. London, Elsevier Applied Science, 1991.

CLOUGH, R. L. et al. Color formation in irradiated polymers. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 583-594, 1996.

CIVIERO, EDERSON. Preparação e Caracterização de Blendas Poliméricas Recicladas. **Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia de Materiais-UFSC**, 2006

DA SILVA SPINACÉ, Márcia Aparecida; DE PAOLI, Marco Aurelio. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

DE PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de polímeros.** Capítulo- 1 Conceitos Básicos Sobre Polímeros Relacionados com a Degradação 1ª Edição. São Paulo: ArtLiber Editora ,2008. pg. 1-7.

DEL CARPIO, Doris Cecilia Farfán. **Degradação Físico-Química do PVC Causada por Derivados de Petróleo.** Pontifícia Universidade Católica PUC, 2009.

DHALIWAL, A. K.; HAY, J. N. **The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis.** *Thermochimica Acta*, v. 391, n. 1-2, p. 245-255, 2002. Disponível, <https://www.tescan.com/br/technology/%20detectors/bse-detectors>, acesso em 05.03.18.

DROBNY, Jiri George. **Handbook of thermoplastic elastomers.** Elsevier, 2014.

EBRAHEEM, S. et al. National Centre for Radiation Research and Technology, Cairo, Egypt. **Techniques for high dose dosimetry in industry, agriculture and medicine**, p. 71, 1999.

EL-DIN, Nabil M. Safy; SABAA, Magdy W. **Thermal degradation of poly (vinyl butyral) laminated safety glass. Polymer degradation and stability**, v. 47, n. 2, p. 283-288, 1995.

Elastômeros termoplásticos por Mário Caetano, 2010 a 2014, disponível em https://ctborracha.com/?page_id=866, acesso em 22. 03.17.

FERNANDEZ, Claudio. PROJETO: **DISEÑO Y DESARROLLO DE UNA PLANTAPILOTO DEMOSTRATIVA PARA EL RECICLADODE POLIVINIL BUTIRAL (PVB)** (LIFE09 ENV/ES/000501), setembro 2010.

GABRIEL, Leandro. **Preparação, irradiação e caracterização de blendas PEAD reciclado/EPDM. 2016.** Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo.

Guia para a elaboração de dissertações e teses apresentadas no Programa de Pós-graduação do IPEN/USP. Coordenação de Mery P. Zamudio Igami e Martha Marques F. Vieira.-- 3. Ed. rev. ampl. Versão on-line -- São Paulo, 2016.

HOLDEN, Geoffrey; KRICHELDORF, Hans R.; QUIRK, Roderic P. **Thermoplastic elastomers**. Munich: Hanser, 2004.

HOLDEN, Geoffrey. Thermoplastic elastomers. In: **Applied Plastics Engineering Handbook**. 2011. p. 77-91.

JUNIOR, Sebastião Vicente Canevarolo. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Artliber, 2006.

LUTHER, D. W.; LINSKY, L. A. **Improving gamma radiation resistance: medical grade, flexible clear PVC compounds**. Journal of Vinyl and Additive Technology, v. 2 n. 3, p. 190-192, Sept. 1996

MANO, E. B e MENDES L. C. **Introdução à Polímeros**, 2ª ed. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 1999, p 1- 69.

MANRICH, Silvio. **Processamento de termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. Artliber Ed., 2005.

MARINUCCI, GERSON et al. Desenvolvimento, fabricação e análise de falha e fratura de cilindros de fibra de carbono colapsados por pressão interna. 2001.

MAYERCRYL. **Consultoria em PVB. Brasil.** Disponível em:< <http://www.mayercryl.com.br> > Acesso em 05 set. 2015.

MOHAMMADIAN-KOHOL, M.; ASGARI, M.; SHAKUR, H. R. A detailed investigation of the gamma-ray radiation effects on the optical properties of polyvinyl butyral film. **Optik-International Journal for Light and Electron Optics**, v. 127, n. 19, p. 7459-7468, 2016.

MOHAMED, Nadia A.; SABAA, Magdy W. **Thermal degradation behaviour of poly (vinyl chloride)-poly (vinyl butyral) blends**. European polymer journal, v. 35, n. 9, p. 1731-1737, 1999.

MORAIS, Douglas. **Avaliação da tensão superficial do PVB e da PA-6**. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

TUPÝ, Michael; MĚŘÍNSKÁ, Dagmar; KAŠPÁRKOVÁ, Věra. PVB sheet recycling and degradation. **Material Recycling-Trends and Perspectives**, 2012.

MILLER, A. A. Radiation chemistry of polyvinyl chloride. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 10, p. 1755-1759, Oct. 1959.

NAGATANI, T. et al. **Development of an ultra-high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and inlens system**. Scanning Microsc., v.11, p.901-909, 1987.

OKUNO, E. Radiação: **efeitos, riscos e benefícios**. ed. Harbra Ltda., São Paulo, 1998.

OKUNO, Emico. **Radiação: efeitos, riscos e benefícios**. Oficina de Textos, 2018.

PANZARINI. A.G.C.L. **Efeito da Radiação ionizante no poli (cloreto de vinila) Nacional-** Trabalho de Mestrado - IPEN-USP, 1996.

PIVA, A. M; WIEBECK.H. **Reciclagem do plástico**. Capítulo 1, São Paulo: Artliber Editora, 2004. Pág. 9 – 19.

PENG, Yuelian; SUI, Yan. Compatibility research on PVC/PVB blended membranes. **Desalination**, v. 196, n. 1-3, p. 13-21, 2006.

QUENTAL, Antonio Carlos et al. Blends of PHB and its copolymers: miscibility and compatibility. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010.

RABELLO, M.; PAOLI, M. A. **Aditivação de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2013.

RATNAM, Chantara Thevy; ZAMAN, Khairul. Compounding of radiation stable PVC formulations. **Polymer degradation and stability**, v. 61, n. 1, p. 47-51, 1998.

RODOLFO JR, Antônio; NUNES, Luciano Rodrigues; ORMANJI, Wagner. **Tecnologia do PVC**. Proeditores/Braskem, São Paulo, 2006.

SALMAN, Karin Dias et al. **Desenvolvimento de poli (cloreto de vinila)-PVC para utilização no tratamento radioterápico de pacientes com câncer**. 1995.

SANTOS, Paulo de Souza. **Estudo e otimização dos parâmetros de processamento por radiação gama em escala industrial considerando fatores operacionais**. 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear -

Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-24072017-150743/>>. Acesso em: 2018-01-03.

SHALABY, Shalaby W.; MCCORMICK, Charles L.; BUTLER, George B. (Ed.). **Water-soluble polymers: synthesis, solution properties, and applications**. American Chemical Society, 1991.

SCHNABEL, W. **Polymer degradation**. Principles and practical application. Munique: Carl Hanser Verlag, 1981 – 328p.

TUPY, M. **Mechanical Properties of Recycled plasticized PVB/PVC blends**, 2014.

ULTRACKI, L.A. **“Polymer alloys and Blends: thermodynamics and rheology”**. Munich; Vienna; Nova York; Hanser publisher, Oxford University press. 1989.

YAMASAKI, M.C.R. Apostila: **A cura de tintas, vernizes e revestimentos por ultravioleta e feixe de elétrons**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1997.

VALERA T. S. **Reaproveitamento de vidros laminados proveniente de rejeitos industriais e pós consumo**. São Paulo: 2005.

VALERA T. S., & Demarquette, N. R. (2008). **Polymer toughening Using Residue of Recycled Windshields: PVB fim as impact modifier**. European Polymer Journal, 44(3), 755-768. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.12.012>.

VEENSTRA, Harm et al. **Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers**. Polymer, v. 40, n. 24, p. 6661-6672, 1999.

VERAS, HELIO. Especialista em reciclagem de PVB, Empresa **ZIRCOBRAX INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PRODUTOS CERÂMICOS** especializado em materiais Cerâmicos.

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

XAVIER, Allan Moreira et al. Marcos da história da radioatividade e tendências atuais. **Química Nova**, 2007.

WANG, Q.; NAGY, S. **Improving γ -radiation stability of PVC** – a review. Journal of Vinyl and Additive Technology, v. 5, n. 1, p. 4-11, Mar. 1999.

WIEBECK. H; HARADA. J. **Plásticos de Engenharia**. Capítulo 11 – Blendas Poliméricas - São Paulo: Artliber Editora, 2005 .pg 164 – 165.

WYPYCH, George. **Handbook of polymers**. Elsevier, 2016.

ZAHRAN, A. H.; HEGAZY, E. A.; ELDIN, F. M. E. **Radiation effects on poly (vinyl chloride) – I: gas evolution and physical properties of rigid PVC films**. Radiation Physics Chemistry, v. 26, n. 1, p. 25-32. 1985.

ZHOU, Z. M. et al. **Synthesis characterization and miscibility of polyvinyl butyrals of varying vinyl alcohol contents**. Turkish Journal of Chemistry, v. 21, n. 4, p. 229-238, 1997.