

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**ESTUDO DA AÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DO CAFÉ NA
MATRIZ DE PVC INDUSTRIAL EXPOSTO A RADIAÇÃO
GAMA**

LINDOMAR AVELINO DA SILVA

Orientador: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino

**Recife, PE
Julho, 2015**

LINDOMAR AVELINO DA SILVA

**ESTUDO DA AÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DO CAFÉ NA
MATRIZ DE PVC INDUSTRIAL EXPOSTO A RADIAÇÃO
GAMA**

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

Orientador: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino

**Recife, PE
Julho, 2015**

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

S586e Silva, Lindomar Avelino da.
Estudo da ação do óleo da borra do café na matriz de PVC industrial exposto a radiação gama. / Lindomar Avelino da Silva. - Recife: O Autor, 2015.
76 f. ; il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2015.
Inclui referências bibliográficas e apêndices.

1. PVC. 2. Óleo da borra do café. 3. Estabilização.
I. Aquino, Kátia Aparecida da Silva, orientadora. II. Título.

CDD 621.48 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2015-16

ESTUDO DA AÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DO CAFÉ NO PVC INDUSTRIAL EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA

Lindomar Avelino da Silva

APROVADA EM: 30.07.2015

ORIENTADORA: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida - (DEQ/UFPE)

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas – (DEQ/UFPE)

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças e iluminado meu caminho, para que pudesse concluir mais uma etapa da minha vida;

Aos meus pais, Severina e Ivanildo, pelas horas em que ficaram ao meu lado, não me deixando desistir e me mostrando que sou capaz de chegar onde desejo.

Às minhas irmãs, Lucimar e Lucineia, pelo apoio e ajuda em todos os momentos e por todos os conselhos e opiniões que contribuíram para a escrita deste trabalho.

Ao meu namorado, André Luiz, por me fazer enxergar minhas capacidades, por sua atenção, incentivo e carinho.

À minha orientadora, professora Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino, pelos ensinamentos, por ter me disponibilizado tempo, pela dedicação e compreensão no auxílio da concretização dessa dissertação.

Aos professores do grupo de pesquisa Aplicações das radiações em sistemas poliméricos e nanoestruturas **Elmo Araújo, Patrícia Araújo e Renata Santos** pelas discussões e sugestões que contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento deste trabalho. Às professoras **Yêda Almeida e Glória Vinhas** por aceitarem participar da banca da defesa e por todas as contribuições sugeridas para a melhora deste trabalho.

Aos Técnicos da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental/UFPE, pelas análises de RMN e CG/MS. Ao CETENE, na pessoa de Adriana Campos, pelas análises térmicas.

Ao amigo Magno Felipe e ao professor Dr. Maurício Santos, ambos do Departamento de Engenharia Química pela contribuição com os ensaios mecânicos e FTIR. Ao GAMALAB – UFPE, na pessoa de André Luiz, pela atenção na irradiação das amostras.

À amiga Fabiana Aquino e ao CENAPESQ/UFRPE, pela colaboração nas análises de bancada do óleo de café.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, em especial **Danúbia, Natércia, Pietro, Germana, Thalita, Ingrid e Eduardo**, pela amizade, pelas horas de estudo e companheirismo. Sem vocês essa trajetória não seria tão prazerosa.

A todos que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho meu eterno AGRADECIMENTO.

RESUMO

O poli(cloreto de vinila), PVC, é utilizado na confecção de artefatos médicos e pode ser esterilizado via radiação gama. Entretanto, quando esse polímero é exposto à radiação gama, pode sofrer alterações na sua cadeia principal. Alterações essas que podem refletir em suas propriedades físicas. Nesta pesquisa, o óleo extraído da borra do café (OBC), na concentração de 0,5% (m/m), foi incorporado ao PVC e corpos de prova foram produzidos industrialmente. As amostras foram irradiadas com radiação gama (^{60}Co) em temperatura ambiente e ar atmosférico. Ensaios viscosimétricos mostraram que a massa molar viscosimétrica média (M_v) do sistema controle apresentou um ganho de 13% nas amostras irradiadas a 25 kGy, 12% em 50kGy e 19% em 100kGy, o que reflete um aumento o efeito predominante de reticulação na cadeia principal. Por outro lado, alterações pouco significativas foram observadas nas amostras com OBC. Embora tenha se observado o efeito da reticulação predominante no PVC sem óleo, não foram observadas mudanças significativas deste sistema quando se analisa suas propriedades mecânicas nas amostras irradiadas em 25 kGy. Este resultado sugere que tal modificação, pode não ter sido significativa para tornar o material frágil quando exposto à dose de 25 kGy. O OBC também influenciou nas propriedades térmicas do PVC, que embora não tenha mostrado ganhos nas temperaturas de máxima degradação, propiciou uma degradação total do sistema de 85% contra 100% de degradação das amostras sem OBC. Tal fato pode ser explicado pelas interações entre OBC e PVC observadas nos ensaios de FT-IR. Em adição, o OBC proporcionou melhoras na propriedade ótica do PVC que apresentou valores mais de transmitância.

Palavras-chave: PVC, óleo da borra do café, estabilização.

ABSTRACT

Poly (vinyl chloride), PVC, is used for making medical devices and can be sterilized via gamma radiation. However, when the polymer is exposed to gamma radiation, it may undergoes changes in its main chain. These changes may reflect in its physical properties. In this research, the oil extracted from the coffee grounds (OGC), at 0.5 wt%, was incorporated into the PVC and samples were industrially produced. The samples were irradiated with gamma radiation (^{60}Co) at room temperature and atmospheric air. Viscometric testing showed that the average viscosimetric molecular weight (Mv) of the control system increased 13% the Mv when samples were irradiated at 25 kGy, 12% at 50kGy and 19% at 100kGy. This result does mean the predominant effect of crosslinking occurred in the main chain. Furthermore, minor changes were observed in samples with OGC. OGC also influenced the thermal properties of PVC, led to an overall degradation of system 85% against 100% degradation of samples without OGC. This can be explained by the interactions between OGC and PVC observed in the FT-IR tests. It was also observed gain in optical properties of the material with the OGC. Despite it's been observed the crosslinking effect mainly in the non-oiled PVC, no significant changes were observed in this system when the mechanical properties are analyzed in the samples irradiated in 25 kGy. This result suggests that such modification couldn't be significantly enough to make the material fragile when exposed to 25 kGy dosage. The observed results suggest the use of OGC as a new sustainable additive in PVC matrix, since there was positive response in the optical, thermal properties and the viscosimetric analysis.

Keywords: PVC, oil from the coffee grounds, stabilization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação do PVC.....	15
Figura 2 – Representação do modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas de PVC.....	18
Figura 3 – Representação da interação de aditivos do tipo ftalato entre duas cadeias poliméricas do PVC.....	19
Figura 4 – Representação do monômero do PVC: a) estrutura molecular e b) estrutura tridimensional.....	20
Figura 5 – Representação esquemática de um cristalito de PVC.....	20
Figura 6 – Possíveis configurações para o PVC.....	21
Figura 7 – Esquema representativo do encadeamento cabeça-cauda.....	21
Figura 8 – Mecanismo de desicloração do PVC e suas etapas.....	26
Figura 9 – TGA e DTG de PVC-controle (I) e PVC-sais (II): a) não-irradiado e b) irradiado a 25kGy.....	28
Figura 10 – Análise da Mv em função da dose de irradiação de mistura de PVC e PVC/PS.....	30
Figura 11 – Espectros de ¹ H RMN do OBC a) não irradiado; b) irradiado.....	43
Figura 12 – Cromatograma do OBC.....	46
Figura 13 – FTIR do PVC, PVC/OBC e OBC não irradiados na região de frequência entre 4000cm ⁻¹ e 500cm ⁻¹	49
Figura 14 - FTIR do PVC, PVC/OBC e OBC não irradiados na região de frequência entre 1000cm ⁻¹ e 600cm ⁻¹	50
Figura 15 – Resultado da viscosidade dos corpos de prova do PVC e PVC/OBC irradiados nas doses: 10, 25, 50 e 100 kGy e não irradiados.....	54
Figura 16 – A) ensaio do DPPH puro; B) ensaio do BHT e DPPH e C) ensaio do OBC e DPPH.....	54
Figura 17 – TGA das amostras não irradiadas do PVC e PVC/OBC.....	57
Figura 18 – TGA das amostras irradiadas de PVC e PVC/OBC.....	58
Figura 19 – Corpos de prova de PVC e PVC/OBC irradiados e não irradiados.....	60
Figura 20 – Relação da transmitância dos corpos de prova em função dos dias de estocagem no comprimento de onda em 520nm.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das resinas de PVC obtidas por alguns processos de polimerização.....	17
Tabela 2 – Aplicações das resinas de PVC flexível e rígido na área médica.....	22
Tabela 3 – Efeito da radiação nas propriedades em materiais poliméricos.....	24
Tabela 4 – Resultado da análise mecânica de filmes de PVC com misturas de sais e PVC puro.....	28
Tabela 5 – Valores de massa molar viscosimétrica média (Mv) e temperatura de transição vítrea (Tg) para o PVC e PVC modificado, e massa molar viscosimétrica média após irradiação (Mvi) e número de cisões na cadeia principal por molécula original (α) após irradiação desses polímeros a 25kGy.....	31
Tabela 6 – Resultados de trabalhos realizados sobre estabilização radiolítica de filmes de PVC na dose de 25kGy.....	32
Tabela 7 – Valores de temperatura de transição vítrea (Tg) para as formulações de PVC.....	32
Tabela 8 - Caracterização qualitativa de ácidos graxos como componente dos óleos de grão de café torrado, borra de café e borra de café comercial.....	34
Tabela 9 – Resultado da viscosidade dos filmes de PVC/OBC.....	35
Tabela 10 – Equações utilizadas para análises físico-química do OBC a partir do espectro integrado do ^1H RMN.....	37
Tabela 11 – Atribuições dos picos encontrados no espectro de ^1H RMN para o OBC.....	44
Tabela 12 – Resultado do ^1H RMN da análise do OBC irradiado e não irradiado.....	44
Tabela 13 – Tempos de retenção e atribuições dos ácidos graxos no cromatograma do OBC.....	46
Tabela 14 – Comparativo entre as composições de ácidos graxos do OBC por duas técnicas diferentes.....	47
Tabela 15 – Resumo dos resultados de alguns trabalhos sobre a composição de ácidos graxos em OBC.....	47
Tabela 16 – Bandas dos espectros de FT-IR do OBC, PVC e PVC/OBC não irradiados na região entre 4000cm^{-1} e 500cm^{-1}	51
Tabela 17 – Resultado da viscosidade dos corpos de prova do PVC e PVC/OBC.....	52
Tabela 18 – Capacidade de captura de radicais livres (CR) do OBC.....	55
Tabela 19 – Efeitos do OBC e da radiação gama nas propriedades mecânicas do PVC.....	56
Tabela 20 – Resultado da análise do ângulo de contato no PVC e PVC/OBC irradiados e não irradiados.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[η] – viscosidade intrínseca

ATR – refletância total atenuada

Co – cobalto

CuS – sulfeto de cobre

DOA – adipato de dioctila

DOP – ftalato de dioctila

DSC – calorimetria diferencial de varredura

ϵ – alongamento na ruptura

FTIR – infravermelho por transformada de Fourier

GPC – Cromatografia por permeação em gel

HCl – ácido clorídrico

IA – índice de acidez

II – índice de iodo

IS – índice de saponificação

KBr – brometo de potássio

M_v – massa molar viscosimétrica média

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

MVC – monômero cloreto de vinila

OBC – óleo da borra do café

OM – óleo de mamona

OVM – óleo vegetal modificado

OVME – óleo vegetal modificado e epoxidado

PMMA – Poli(metil acrilato)

PS – poliestireno

PVC – poli (cloreto de vinila)

T – transmitância

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

THF – tetrahidrofurano

τ – resistência a tração na ruptura

E – módulo de Young

α – índice de degradação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	15
2.1 Poli (cloreto de vinila) – PVC.....	15
2.2 Interações intermoleculares no PVC.....	17
2.3 Cristalinidade do PVC.....	19
2.4 Aplicações médicas do PVC.....	22
2.5 Efeito da radiação ionizante no PVC.....	23
2.6 Estabilização radiolítica do PVC.....	27
2.6.1 Aditivos.....	27
2.6.2 Blendas.....	29
2.6.3 PVC modificado.....	31
2.7 Adição de Óleos vegetais no PVC.....	32
2.7.1 – Óleo da borra do café.....	33
3. MATERIAL E MÉTODOS	36
3.1 Extração do óleo da borra do café (OBC).....	36
3.2 Corpos de prova do PVC.....	36
3.3 Irradiação dos corpos de prova.....	36
3.4 Caracterização do óleo da borra do café	37
3.4.1 Ressonância Magnética Nuclear.....	37
3.4.2 Cromatografia gasosa.....	38
3.4.3 Análise do óleo da borra do café como capturador de radicais livres.....	38
3.5 Caracterização do sistema polimérico.....	39
3.5.1 Análises viscosimétricas.....	39
3.5.2 Análise mecânica.....	40
3.5.3 Análise térmica.....	40
3.5.4 Análise óptica.....	40
3.5.5 Análise espectroscópica.....	41
3.5.6. Análise do ângulo de contato.....	41
4. RESULTADOS E DISSCUSSÕES	42
4. 1 Óleo da borra do café.....	42

4.1.1 Extração do óleo da borra do café (OBC).....	42
4.2 Caracterização do óleo da borra do café	42
4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear do óleo da borra de café	42
4.2.2 Cromatografia gasosa do óleo da borra do café	45
4.3 Caracterização do PVC.....	48
4.3.1 Análise espectroscópica.....	48
4.3.2 Análises viscosimétricas.....	52
4.3.3 Análise das propriedades mecânicas.....	56
4.3.4 Análise térmica.....	57
4.3.6. Análise do ângulo de contato.....	61
5. CONCLUSÕES.....	63
PERSPECTIVAS.....	64
REFERÊNCIAS.....	65
APÊNDICE A.....	74
APÊNDICE B.....	75
APÊNDICE C.....	76

1. INTRODUÇÃO

O poli (cloreto de vinila) (PVC) é um dos polímeros termoplásticos que, devido a sua estrutura química, permite fortes interações com diferentes aditivos. Com essa característica, hoje o PVC é um dos polímeros mais presentes no cotidiano.

Na área médica, o PVC pode ser utilizado em artefatos médicos como o cateter, por exemplo, que antes de ser utilizado passa por processo de esterilização. É padrão internacional a esterilização de artefatos médicos via radiação gama (LIMA, 1996). Entretanto, os raios gama usados no processo de esterilização modificam algumas propriedades físicas e químicas do polímero devido às cisões e/ou reticulações que podem ocorrer na sua cadeia principal (CHARLESBY, 1960; SCHNABEL, 1981).

Aditivos podem ser incorporados na matriz de polímeros a fim de minimizar os efeitos da radiação gama na matriz polimérica (RABELLO, 2000), sobre estes efeitos estudos tem sido realizado no sentido promover uma radioestabilização no PVC (Freitas *et al*, 2013; Silva, *et al.*, 2008, Almeida *et al.*, 2012 e Lima *et al.*,2013). Os estudos de Almeida *et al.*, (2012) e Lima *et al.* (2013) foram utilizados como base para o desenvolvimento da presente investigação, no qual foi adicionado o óleo da bora do café (OBC) na concentração de 0,5% (m/m), como aditivo radioestabilizante em filmes de PVC obtendo baixos índices de degradação.

O Brasil é o país que mais produz e consome café no mundo, com o alto consumo ocorre também um aumento no descarte da borra do café ao meio ambiente. A borra do café contém óleos que podem contaminar o solo (VEGRO e CARVALHO, 2006). Por este motivo é importante a busca de alternativas que utilizem a borra do café e o óleo proveniente dele a fim de reduzir os contaminantes no meio ambiente. Iniciativas que envolvem a sustentabilidade é uma opção para não prejudicar as futuras gerações.

Nesta direção, este trabalho tem como objetivo realizar um estudo sobre as propriedades do PVC comercial, específica para produção de cateteres, exposto à radiação gama a uma dose de 25kGy. Será investigada a ação do óleo da borra do café (OBC), em corpos de prova de PVC industrial, como agente estabilizante tanto na degradação radiolítica como na térmica utilizando-se as técnicas de viscosimetria e termogravimétrica, respectivamente. Discussão sobre as interações intermoleculares, propriedades óticas e mecânicas também serão realizadas no sistema PVC e PVC/OBC em corpos de prova fornecidos pela indústria. Os resultados deste estudo são de impacto

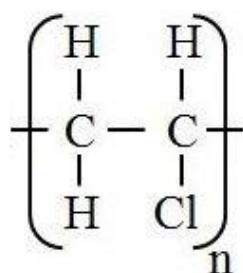
imediate, pois o OBC é proveniente de um descarte cuja aplicação não só influencia na preservação do meio ambiente, mas destina a indústria de polímeros um aditivo altamente sustentável.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Poli(cloreto de vinila) – PVC

O PVC é um dos polímeros termoplásticos mais utilizados no cotidiano, com aplicações que vão desde o uso em artefatos médicos, como o cateter, até em tubulações rígidas utilizadas na construção civil. A Figura 1 representa o polímero poli(cloreto de vinila).

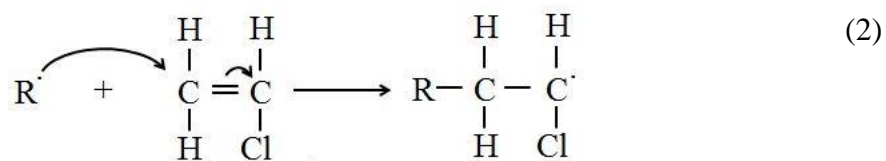
Figura 1. Representação do PVC.



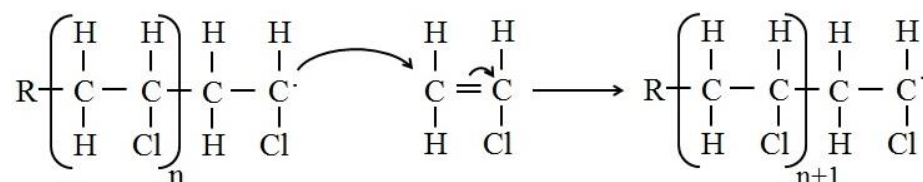
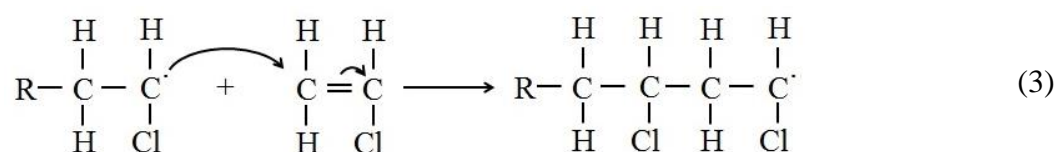
Fonte: RODOLFO *et al.*, (2006)

O mecanismo de síntese do PVC acontece por poliadicação, na qual a cadeia polimérica é formada por meio de reações de adição dos monômeros. Segundo RODOLFO *et al.*, (2006) a poliadicação pode acontecer por meio de três mecanismos: via radicais livres, aniônico e catiônico. O mais utilizado, comercialmente, para produção do PVC é o mecanismo de poliadicação via radical livre que estão relacionadas com as etapas de iniciação, propagação e terminação.

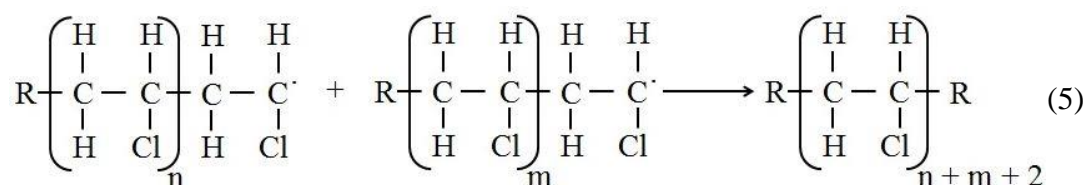
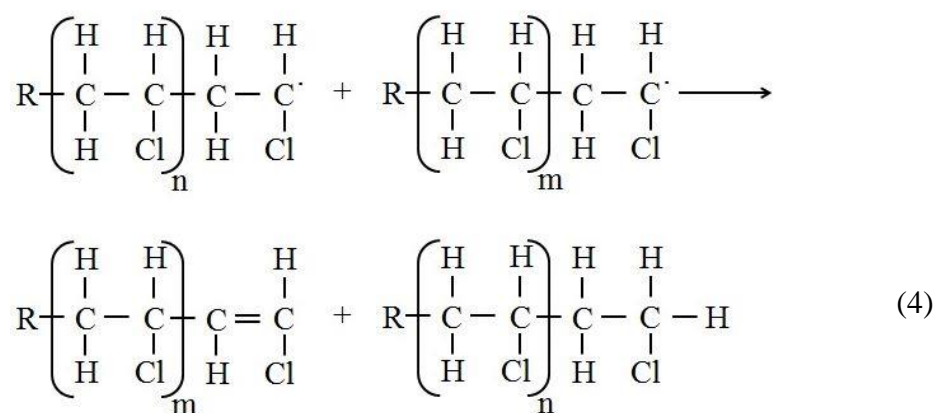
A etapa de iniciação corresponde a decomposição de um iniciador (I) (Equação 1), formando centros ativos capazes de interagir com as ligações duplas do monômero cloreto de vinila (MVC) (Equação 2).



A etapa de propagação (Equação 3) consiste na propagação de radicais, em consequência, ocorre o aumento da cadeia polimérica.



A etapa de terminação é onde ocorre a estabilização dos radicais anteriormente formados (Ver equações 4 e 5). A estabilização pode acontecer por desproporcionamento ou combinação. A diferença entre esses processos é que no desproporcionamento (Equação 4) dois radicais formam duas macromoléculas e na combinação (Equação 5), dois radicais formam uma macromolécula (RODOLFO *et al*, 2006).



Segundo RODOLFO *et al*, (2006) 80% do PVC consumido no mundo é produzido pela reação de polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão. Cerca de 10 a 15% são obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão. Já a

polimerização em massa e polimerização em solução são outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC, mas possuem pouca representatividade no consumo total dessa resina. As características de cada tipo de processo estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1. Características das resinas de PVC obtidas pelos principais processos de polimerização.

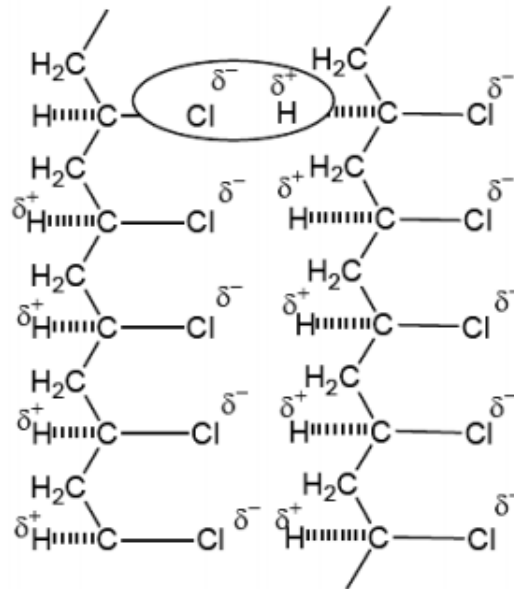
Processos de polimerização	Características das resinas de PVC obtidas
Suspensão	O produto final apresenta forma de pérolas, partículas esféricas e de tamanho uniforme. Apresenta partículas com diâmetro, normalmente, na faixa de 20 a 200 μm .
Emulsão	O produto final consiste de partículas na dimensão de 0,1 a 1,0 μm que são separadas por filtração, lavadas e secas.
Massa	As resinas obtidas nesse processo são de alta pureza e apresentam boas propriedades de transparência e estabilidade térmica. As partículas apresentam diâmetro, normalmente, na faixa de 50 a 200 μm .
Micro-suspensão	São produzidas emulsões estáveis com distribuição do tamanho de partícula na faixa de 0,1 a 1,0 μm .

Fonte: RODOLFO *et al*, 2006. (Adaptada).

2.2 Interações intermoleculares no PVC

As moléculas do PVC apresentam fortes interações moleculares entre os hidrogênios dos grupos metil de uma cadeia e os átomos de cloro de outra cadeia, como mostra a Figura 2. Devido à diferença de eletronegatividade entre o cloro e o hidrogênio, formam-se dipolos ao longo das cadeias de PVC, fazendo com que as moléculas tenham uma forte atração eletrostática umas pelas outras, tornando o polímero rígido (RODOLFO *et al*, 2006; RABELLO, 2000).

Figura 2. Representação do modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas de PVC.

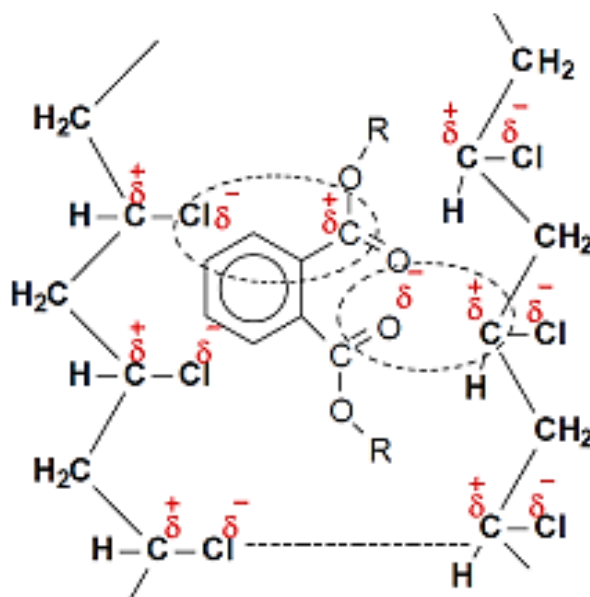


Fonte: VINHAS *et al.* 2005 (Adaptado).

Entretanto, a presença do cloro no PVC possibilita uma forte interação com aditivos. Os aditivos comerciais possuem a capacidade de reduzir a interação existente na estrutura do polímero de acordo com o interesse e a aplicação desejada. As alterações estruturais provocadas pelos aditivos podem fornecer um material opaco ou transparente, rígido ou flexível, colorido ou translúcido e até suportar diferentes temperaturas (RODOLFO *et al.*, 2006).

Um exemplo pode ser observado na Figura 3, a presença de aditivos do tipo ftalato, que apresenta cadeia longa, aumenta a mobilidade das cadeias, pois diminui as interações intermoleculares, facilitando o processo de escoamento no estado fundido. A maior quantidade de plastificante diminui a resistência à tração e dureza, devido ao aumento do espaçamento molecular no polímero (RABELLO, 2000). Isto pode ser explicado pela teoria do gel desenvolvida por Doolittle que propõe que as ligações dipolo-dipolo e forças de van der Waals são influenciadas pelos plastificantes, uma vez que as moléculas de plastificante, se posicionam entre as cadeias de PVC, aumentando a distância entre elas (RODOLFO, 2006).

Figura 3. Representação da interação de aditivo tipo ftalato entre duas cadeias poliméricas de PVC.



Fonte: RODOLFO *et al.*, (2006).

2.3 Cristalinidade do PVC

Polímeros tipicamente cristalinos formam sólidos com uma fase cristalina e outra amorfa. Segundo Rabello (2000) existem dois requisitos para que ocorra a cristalinidade em polímeros, que são: a regularidade de estrutura molecular e a polaridade dos substituintes laterais. A relação estequiométrica entre a fase amorfa e a fase cristalina é chamada de grau de cristalinidade, que é expresso em porcentagem (DE PAOLI, 2008). Na fase cristalina as moléculas apresentam um empacotamento regular e ordenado, em algumas regiões, e essas regiões formam os cristalitos. Os cristalitos são definidos como arranjos tridimensionais de diferentes cadeias, organizados paralelamente uns aos outros (CANEVAROLO, 2002).

O PVC é considerado um polímero amorfo ou semi-cristalino, pois seu grau de cristalinidade varia entre 5 e 15%. Isso é devido a presença do cloro que dificulta um empacotamento regular das cadeias. A Figura 4 mostra o volume ocupado do cloro na estrutura do monômero do PVC, esse volume contribui para uma baixa cristalinidade.

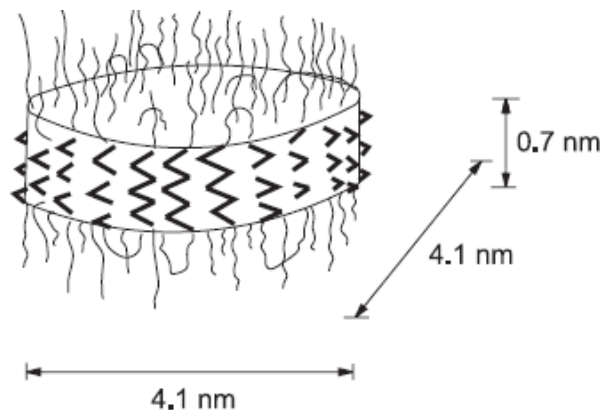
Figura 4. Representação do monômero do PVC (a) estrutura molecular e b) estrutura tridimensional.



Fonte: TOMÁS (2009).

Além do grupo cloro, que dificulta o empacotamento das moléculas, outros fatores como as condições do processo de polimerização, por exemplo, a temperatura e pressão, também podem influenciar no baixo grau de cristalinidade do PVC. De acordo com RODOLFO *et al*, (2006), no PVC os cristalitos são pequenos, em média com 0,7 nm (3 unidades repetitivas) na direção da cadeia, e são empacotados lateralmente em dimensões relativamente maiores, da ordem de 4,1 nm, conforme representação na Figura 5.

Figura 5. Representação esquemática de um cristalito de PVC.

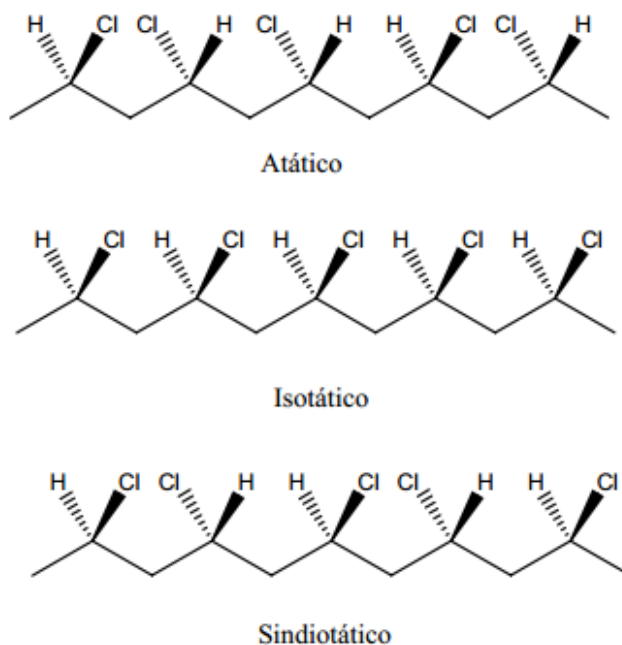


Fonte: RODOLFO *et al*, (2006).

Outro fator que influencia a cristalinidade é a taticidade da estrutura da cadeia polimérica. Dependendo do tipo de reação de polimerização, os polímeros podem apresentar diferentes configurações estereoquímicas: atático, isotático ou sindiotático. Na configuração atática os substituintes estão em posições aleatoriamente localizadas ao longo da cadeia polimérica. Na isotática o substituinte está sempre na mesma posição ao longo da cadeia polimérica. Na sindiotática eles estão em posições alternadas. (DE PAOLI, 2008). Os polímeros de conformações isotática e sindiotática são semicristalinos,

enquanto que os polímeros atáticos são amorfos. A Figura 6 mostra as diferentes configurações para o PVC.

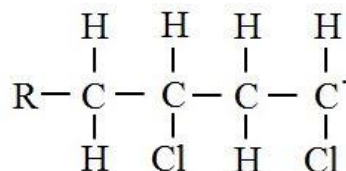
Figura 6. Possíveis configurações para o PVC.



Fonte: RODOLFO *et al.*, (2006).

Além disso, é importante saber qual o tipo de encadeamento que ocorre entre os monômeros. A forma que os monômeros se combinam tem um impacto direto nos mecanismos de degradação da cadeia polimérica. Assim, o encadeamento pode se dividir em três tipos: cabeça-cabeça, cabeça-cauda e cauda-cauda. A Figura 7 exemplifica o encadeamento mais comum para o PVC que é o cabeça-cauda.

Figura 7: Esquema representativo do encadeamento cabeça-cauda.



Fonte: VINHAS *et al.* 2005 (Adaptado).

2.4 Aplicações médicas do PVC

O PVC tem uma vasta aplicação em produtos médico-hospitalares devido a sua estrutura que possibilita fortes interações com diferentes aditivos. Piatti e Rodrigues (2005) afirmam que o PVC é considerado o material que melhor conserva o sangue, por armazenamento e manuseio, não interagir com o produto causando reação que o prejudique e funcionar como uma barreira antimicrobiana, proteger o conteúdo durante o transporte (ABNT NBR 1499-8, 2013). Dentre as aplicações na área médica o PVC pode ser utilizado em embalagens para medicamentos, bolsas de sangue, cateter, tubos para transfusão e hemodiálise, artigos cirúrgicos e até em pisos de hospitais (LEAVERSUCH, 1987). A Tabela 2 mostra algumas das aplicações do PVC na área médica, para os materiais rígidos e os materiais flexíveis.

Tabela 2: Aplicações das resinas de PVC flexível e rígido na área médica.

Aplicação	
Flexível	Rígido
Bolsas de Sangue	Materiais para laboratório
Tubos para sangue	Partes moldadas intravenosas (Filtros, válvulas e conectores)
Bolsas intravenosas	Acessórios hospitalares (pinças, garras, etc.)
Luvas descartáveis	Cápsulas, containers
	Cestos de lixo

Fonte: LEAVERSUCH, 1987 (Adaptado)

Para ser utilizado em artefatos médicos é de fundamental importância que o material esteja isento de qualquer contaminação, sendo necessário esterilizá-los. Esse processo pode ser feito de várias maneiras como a utilização de calor seco, utilizando uma estufa; calor úmido em um autoclave; utilização de reagentes químicos como o óxido de etileno, irradiação e outros.

Sobre os métodos de esterilização de materiais poliméricos, a técnica escolhida irá depender do polímero e da aplicação do material a ser esterilizado (OLIVEIRA, 1991; SOUZA e GRAZIANO, 2008). Por exemplo, alguns polímeros podem sofrer deformações e alterações nas propriedades físicas e químicas quando aquecidos, impossibilitando assim sua utilização, com isso os métodos de que utilizam autoclave ou estufa devem ser evitados. Já o uso do óxido de etileno, não provoca alterações na estrutura do material plástico, entretanto é um gás tóxico que causa poluição ambiental e

gera riscos a quem manuseia. A esterilização via radiação ionizante é um processo comercial utilizado desde a década de 60 e é muito efetivo por apresentar um alto poder de penetração sem deixar traços radioativos nos materiais (PANZARINI, 1996; ARTANDI, 1964; ISHIGAKI e YOSHII, 1992; SKIENS, 1980).

A esterilização via radiação ionizante, devido à alta energia, pode provocar prejuízos às cadeias poliméricas, alterando suas propriedades físicas e químicas (TERENCE, 1996; ANDRADE, 2011; SILVA *et al.* 2014). Assim, estudos têm sido realizados no sentido de diminuir esses efeitos e, conseqüentemente, melhorar a durabilidade desses materiais. (AQUINO, 2012; VINHAS, 2005).

2.5 Efeitos da radiação ionizante no PVC

A exposição do PVC a radiação ionizante provoca a formação de radicais livres que, em contato com o oxigênio, reagem para formar estruturas oxidadas responsáveis por provocar alterações químicas, físicas e mecânicas no polímero (SKIENS, 1980).

A interação da radiação gama, proveniente do ^{60}Co ou ^{137}Cs , com os sistemas poliméricos acontece, predominantemente, o efeito Compton, que se caracteriza pela transferência parcial de energia do fóton para um elétron orbital (BIGGIN, 1991). Tais elétrons são liberados na interação dos fótons dos raios gama com a eletrosfera dos átomos que compõem o polímero. No efeito Compton uma parte da energia do fóton incidente é transmitida ao elétron que é acelerado e a outra parte é utilizada na criação de outro fóton com a energia menor que a do incidente (CHAPIRO, 1962). A energia do elétron é dada pela Equação 6:

$$E_c = E_o - E_y \quad (6)$$

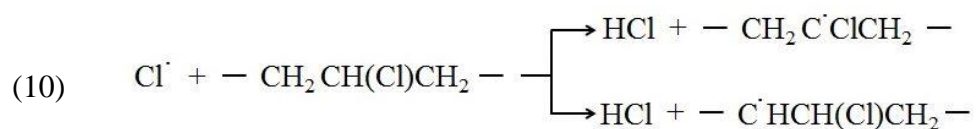
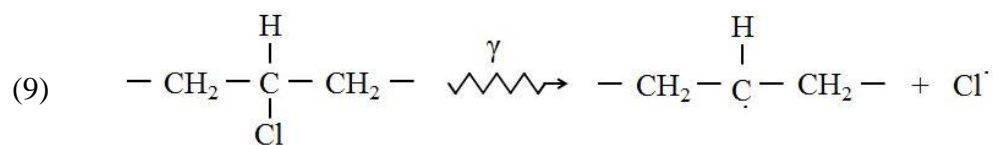
Onde E_o e E_y são, respectivamente, a energia do fóton incidente e a energia do fóton formado.

No caso dos polímeros, a radiação gama pode provocar alterações nas suas propriedades, devido a modificações que ocorrem na sua estrutura molecular, como a cisão na cadeia principal, a reticulação, entre outros. A cisão (Equação 7), que é a quebra homolítica das ligações C-C, provoca a diminuição da massa molar e conseqüente perda da resistência mecânica e térmica do material (KELLENT, 1983). Já a reticulação (Equação 8) é a formação de ligações químicas entre as macromoléculas individuais. A

interação radiolítica. Contudo, outros estudos apontam que a reticulação pode ocorrer na cadeia do PVC, por exemplo, dependendo da dose de irradiação (SILVA *et al*, 2008; MIGUEZ, 2013).

Panzarini (1996) estudou os efeitos da radiação no PVC nacional. Utilizando uma fonte de ^{60}Co irradiou com raios gama o PVC puro e PVC composto BENVIC® variando a dose de 0 a 215kGy em presença de ar à temperatura ambiente. Os resultados mostraram uma diminuição da massa molar numérica do PVC puro, obtidas por Cromatografia por permeação em gel (GPC), indicando que as reações de cisão na cadeia principal foram predominantes. Já o PVC puro e irradiado na ausência de ar, sofre predominantemente reticulação, mostrando que o O_2 é responsável pelas reações de cisão. Esse resultado mostrou ainda que o PVC sofre oxidação radiolítica quando irradiado na presença de ar, formando estruturas peroxidadas e grupos característicos de cetonas e álcoois.

O processo de degradação do PVC por exposição às radiações produz a formação de produtos insaturados na cadeia polimérica resultantes da desidrocloração, ou seja, liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), em uma única etapa de acordo com as reações mostradas nas Equações 9 e 10 (MIGUEZ, 2013).



A exposição do PVC à radiação produz também dissociação das ligações químicas, frequentemente, C-C e C-H, que resultam em cisão, reticulação, formação de duplas ligações, hidrólise e outros eventos. Também pode ocorrer a formação de produtos como grupos carbonila e hidróxidos, que podem dar origem à degradação oxidativa (MIGUEZ, 2013).

O processo de degradação do polímero é revelado, normalmente, por uma mudança de coloração, de branco para amarelo podendo atingir uma tonalidade marrom escura e este efeito depende da dose de radiação (PANZARINI, 1996). Estudos apontam que o amarelamento do PVC após a irradiação é consequência da formação de polienos conjugados provenientes da desidrocloração intramolecular do polímero conforme mostra

da temperatura de transição vítrea (T_g) no PVC puro após irradiação, como consequência da cisão na cadeia principal do polímero.

Nesta direção, pode-se observar a importância de estudos de métodos que promovam a estabilização radiolítica do PVC.

2.6 Estabilização radiolítica do PVC

A degradação radiolítica em filmes de PVC pode ser reduzida pela adição de estabilizantes ao polímero. Estudos têm sido realizados no sentido de estabilizar o PVC irradiado utilizando diferentes alternativas como o uso de aditivos, a modificação química do PVC com adição de diferentes grupos e a produção de blendas poliméricas (SILVA, 2013; FREITAS, 2013; VINHAS, 2005). Neste capítulo serão discutidos os resultados de alguns trabalhos.

2.6.1 Aditivos

A utilização de aditivos em sistemas poliméricos tem sido estudada para minimizar os efeitos da irradiação gama. No trabalho de SILVA, *et al.* (2013) é apresentado o resultado da adição de cloreto de cobre e iodeto de potássio para a estabilização do PVC após a irradiação gama, quando expostos a uma fonte de ^{60}Co nas doses de 50kGy e 100kGy. Em seus estudos, os autores discutem resultados de testes mecânicos e termogravimétricos. A Tabela 4 apresenta os resultados da análise mecânica em filmes de PVC e PVC aditivado com sais, em que foram analisadas as propriedades de alongamento na ruptura (ϵ), a resistência a tração na ruptura (τ) e o módulo de Young ou módulo de elasticidade (E). Os resultados evidenciaram que a adição da mistura de sais nos filmes de PVC provocou modificações na estrutura do polímero no que se refere às propriedades mecânicas. No resultado do ensaio mecânico é evidenciado um aumento significativo no Módulo de Young a 0kGy e 50kGy, a ponto de não haver quebra do filme (não foi possível obter valores para ϵ e τ). Tal resultado sugere afirmar que os sais provocaram um aumento significativo na rigidez do polímero e o tornou mais resistente à radiação.

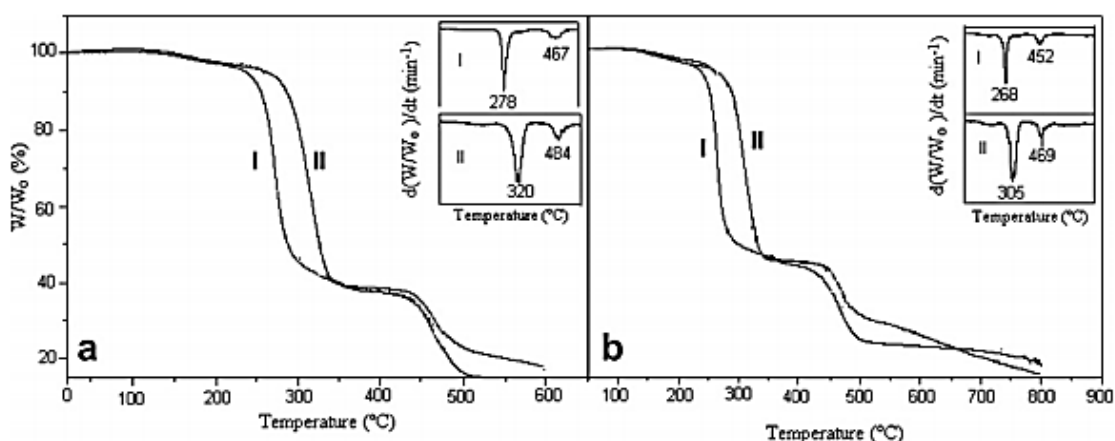
Tabela 4: Resultado da análise mecânica do filme de PVC com a mistura de sais e PVC puro.

Sistema	Dose (kGy)	ϵ (%)	τ (MPa)	E (MPa)
PVC – Controle	0	17,60 ± 2,94	38,76 ± 3,05	837,60 ± 98,30
	50	20,01 ± 0,91	45,19 ± 7,92	678,30 ± 41,67
PVC – Sais	0	-	-	1029,00 ± 80,28
	50	-	-	934,50 ± 80,50
	100	13,54 ± 1,06	53,93 ± 4,90	683,0 ± 41,50

Fonte: SILVA, *et al*, 2013. (Adaptado)

Já nos testes termogravimétricos a concentração de 0,5% de sais apresentou um aumento da temperatura máxima de degradação térmica em 42°C para o PVC não irradiado e de 37°C para PVC irradiado, quando comparados com o PVC controle, conforme mostra a Figura 9. Os autores indicaram que o resultado foi satisfatório, já que a presença da mistura de sais provocou uma restrição na mobilidade da cadeia polimérica. Isso se deu pela interação dos íons Cu^{2+} e K^+ e o átomo de cloro do PVC. Eles afirmam que a interação intermolecular das cadeias de PVC foram reduzidas pela ação das novas interações com os sais e, o aprisionamento do grupo cloro nestas novas interações reduziu a liberação de HCl e, conseqüentemente minimizou a degradação térmica do polímero. Estes resultados mostram que a mistura de sais foi eficiente na estabilização radiolítica e térmica, promovendo proteção na matriz do PVC.

Figura 9. TGA e DTG do PVC-controle (I) e PVC-Sais(II): a) Não irradiado; b) Irradiado 25kGy.



Fonte: SILVA *et al*, (2013).

FREITAS *et al*, (2013) estudaram a ação de nanocargas de sulfeto de cobre (CuS) como agente protetor radiolítico na matriz do PVC, nas concentrações 0,3%, 0,5% e 0,7%

não irradiados e irradiados na dose de 25kGy. Os resultados obtidos por meio da viscosidade mostraram uma diminuição da massa molar viscosimétrica média (M_v) após a irradiação, indicando cisão da cadeia polimérica, e resultados apontaram um índice de degradação igual a 0,126 nos filmes de PVC puro. No entanto, com a adição de 0,5% da nanocarga de CuS aos filmes do PVC, o índice de degradação foi igual a 0,020. Esse resultado mostra um decréscimo de 84% das cisões, quando comparados com o PVC controle, indicando que a adição do CuS promoveu proteção radiolítica no PVC.

Além da alteração da massa molecular viscosimétrica média (M_v) os autores também realizaram ensaios mecânicos e os resultados confirmaram a efetiva ação protetora do CuS na matriz do PVC. Os resultados apontaram que nas amostras não irradiadas do PVC/CuS ocorre uma redução de 27% no módulo de Young e um aumento no módulo de elasticidade de 45%, quando comparado com o PVC controle. Esse resultado indica uma menor rigidez. Assim, as nanopartículas de CuS atuaram como um modificador de impacto. Segundo os autores isso ocorreu pela atração dipolo-dipolo no PVC ser enfraquecida devido a uma forte atração entre o PVC e CuS, e em consequência houve um aumento na flexibilidade do polímero, diminuindo o módulo de Young (E) e aumentando o alongamento na ruptura (ϵ).

2.6.2 Blendas

As blendas poliméricas são obtidas a partir da mistura física entre polímeros e têm como objetivo melhorar as propriedades do novo material. A mútua interação dos componentes poliméricos na blenda tem influência em propriedades como a resistência ao impacto, melhora na processabilidade e aumento na rigidez (UTRACKI, 1990; FELDMAN, 2005).

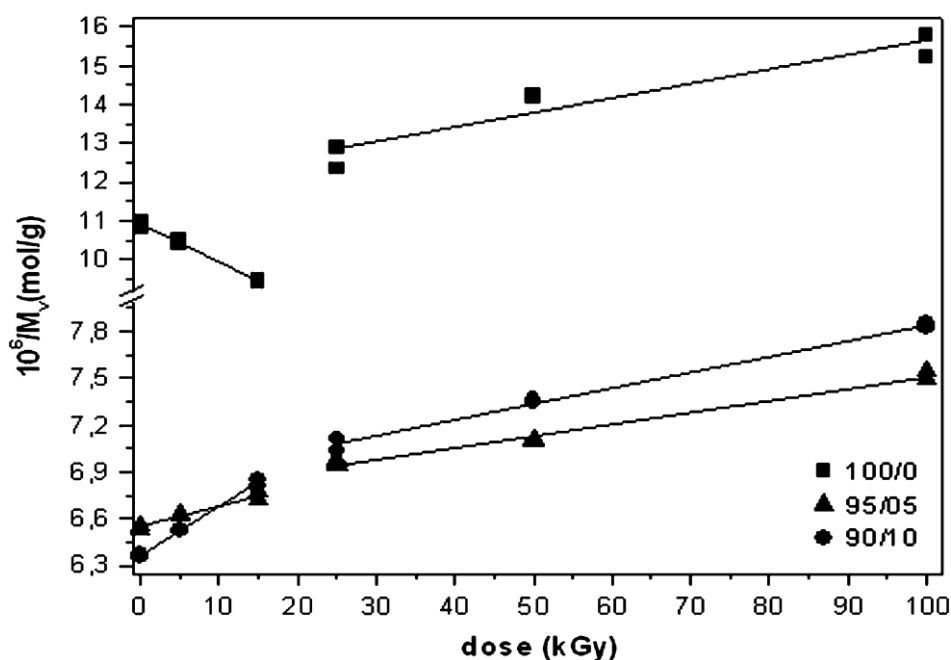
Arayaprance e colaboradores (2004) investigaram o uso de blendas de PVC e borracha natural modificada com o poli(estireno-co-metacrilato de metila) para obter maior resistência ao impacto. Os resultados mostraram um aumento de 15% da resistência ao impacto para uma concentração de 10% do elastômero.

Goulas et al., (2004) fizeram blendas de PVC e Polietileno de alta densidade (PVC/HDPE) para estudar os efeitos da radiação ionizante em polímeros. As amostras foram irradiadas nas doses de 5, 10, 30 e 60kGy e na análise mecânica eles observaram que, quando comparado com a amostra não irradiada, houve uma diminuição no

alongamento na ruptura de 58% na blenda irradiada na dose de 60kGy o que não foi verificado em doses menores.

Silva e colaboradores (2008) realizaram estudos sobre os efeitos da radiação gama em blendas de PVC e Poliestireno (PVC/PS). O estudo mostrou que quando o PVC puro é submetido à radiação gama, os efeitos de reticulação predominam em baixas doses (0-15 kGy), enquanto que em doses mais altas (25-100 kGy) as cisões de cadeias principais são mais evidentes. Por outro lado, o efeito da cisão de cadeias principais é predominante nas blendas PVC/PS para todas as faixas de dose (ver a Figura 10). Este resultado sugere que as moléculas de PS interrompem os efeitos de reticulação no PVC a doses de radiação menores, estabilizando os radicais que provocam este efeito. O valor G (cisões/100eV) encontrado foram 0.18 e 0.14 para as composições 95/05 e 90/10, respectivamente. Quando irradiados na dose de 25kGy, o PVC e as blendas de PVC/PS mostram índice de degradação igual a 0,17 para o PVC puro, 0,06 para composição de 95/05 e 0,09 para 90/10. Esses resultados indicam um decréscimo nas cisões correspondente a 65% (95/05) e 47% (90/10), ou seja, nestas concentrações o PS protege o PVC contra os efeitos da radiação.

Figura 10. Análise da Mv em função da dose de irradiação de misturas de PVC e de PVC/PS



Fonte: SILVA *et al.*, (2008).

Silva e colaboradores (2008) concluem também que, uma diminuição do efeito de reticulação após irradiação, pela adição de PS ao PVC foram observadas mudanças no alongamento na ruptura e no Módulo de Young dos filmes de blendas.

2.6.3 PVC modificado

Vinhas e colaboradores (2005) realizaram um estudo sobre a estabilidade radiolítica do PVC aditivado e PVC modificado. As moléculas de PVC foram modificadas quimicamente pela substituição de átomos de cloro por grupos alquila e benzila. Assim, modificaram o PVC de quatro formas diferentes: a) substituídos com grupos propila (PVC-C3); b) com grupo hexila (PVC-C6); c) com grupo hexadecila (PVC-C16) e d) com grupo benzila (PVC-Bz). Os resultados do referido estudo encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de massa molecular viscosimétrica média (Mv) e temperatura de transição vítrea (Tg) para PVC e PVC modificado, e massa molecular viscosimétrica média após irradiação (Mvi) e número de cisões na cadeia principal por molécula original (α) após irradiação desses polímeros a 25 kGy.

Polímero	Mv (g/mol)	Tg (°C)	Mvi (g/mol)	α
PVC	65900	85	30200	1,20
PVC – C3	36514	80	25360	0,44
PVC – C6	68822	81	34116	0,90
PVC – C16	56267	80	47780	0,19
PVC – Bz	71106	82	69046	0,03

Fonte: VINHAS *et al*, (2005).

Analisando a Tabela 5, observa-se que o PVC irradiado na dose de 25kGy ocorre uma diminuição da massa molar viscosimétrica, indicando um possível efeito de cisão na cadeia principal com índice de degradação igual a 1,20. Já para o PVC modificado quimicamente, verifica-se uma diminuição na degradação, tendo como destaque o PVC-Bz. Os autores atribuíram a estabilidade radiolítica do sistema ao anel aromático do grupo benzila (VINHAS *et al*, 2005).

Para fazer um resumo dos trabalhos apresentados até o momento, mostramos a Tabela 6 que sumariza os melhores resultados de alguns trabalhos realizados sobre a estabilização radiolítica do PVC irradiados na dose de 25kGy.

Tabela 6. Resultados de trabalhos realizados sobre estabilização radiolítica de filme do PVC na dose de 25kGy.

Sistema	Índice de degradação (α)	Referências
PVC controle	0,126	Lima <i>et al</i> , (2013)
PVC/OBC (0,5% massa)	0,041	
PVC controle	0,126	Freitas <i>et al</i> , (2013)
PVC/CuS	0,020	
PVC controle	0,170	Silva <i>et al</i> , (2008)
PVC/PS (5% massa)	0,060	
PVC controle	1,200	Vinhas <i>et al</i> , (2005)
PVC – Bz	0,030	

Fonte: Autor.

2.7 Adição de Óleos Vegetais no PVC

O uso de óleos vegetais vem sendo estudado na matriz do PVC no sentido de torná-lo mais flexível e mais resistente à radiação. No trabalho de Madaleno e colaboradores (2009) são utilizados, numa concentração de 40%, Óleo Vegetal Modificado (OVM) e o Óleo Vegetal Modificado e Epoxidado (OVME) como plastificante em substituição aos utilizados usualmente como o ftalato de dioctila (DOP) e o adipato de dioctila (DOA). Foram registrados resultados da ação estabilizante destes óleos no que diz respeito a análise térmica Na Tabela 7 pode-se observar que a adição dos plastificantes (usuais e óleos vegetais), reduz a Tg do material:

Tabela 7. Valores de temperatura de transição vítrea (Tg) para as formulações de PVC

Material	Tg (°C)
PVC puro	83,3°C
Formulação com DOP	-44,3°C
Formulação com DOA	-29,7°C
Formulação com OVM	-10,6°C
Formulação com OVME	-40,1°C

Fonte: MADALENO *et al*, 2009 (Adaptado)

Madaleno e colaboradores (2009) concluíram que é possível o uso de plastificantes de fontes renováveis na matriz do PVC, apresentando um melhor resultado na utilização do OVME.

Gonçalves (2009) utilizou o óleo da mamona (OM) em substituição ao DOP e, em seus resultados o óleo da mamona a uma concentração de 15% apresentou um bom desempenho para os ensaios mecânicos.

2.7.1 Óleo da borra de café

O café é uma bebida muito apreciada atualmente. A maior prova desse fato é o alto consumo dessa substância em todo mundo, visto o grande valor do café, substância a qual, além de seu poder estimulante, previne várias doenças e possui vitamina B e minerais. No entanto, o consumo de café traz alguns malefícios para o meio ambiente, advindos dos descartes gerados dessa prática. Entre os resíduos do consumo encontra-se a borra de café que contém carboidratos, lipídios, proteínas, triglicerídio, ésteres de álcool, diterpeno, cafeína, taninos e polifenóis totais (VEGRO e CARVALHO, 2006; MUSSATTO *et al.*, 2011). Esses resíduos, por apresentar uma grande quantidade de matéria orgânica, atuam inibindo as atividades de micro-organismos, vegetais e animais. Se forem lançados em cursos de água, esses compostos, podem provocar a diminuição do oxigênio dissolvido no meio, desequilibrando a fauna e flora aquáticas, eutrofização e geração de odores desagradáveis. (FIA *et al.* 2007).

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de como a composição dos grãos de café pode promover modificações na constituição dos seus ácidos graxos (ADANS e DOUGAN, 1985; LAGO e FREITAS, 2006). Ao analisar a Tabela 8, pode-se observar que borra de café comercial apresentou menos ácidos graxos que a borra de café do grão torrado, isso pode ser explicado devido ao processo de industrialização do café, fato importante devido a menor contaminação ao meio ambiente quando descartada. Além disso, também é possível observar os diferentes tipos de ácidos graxos encontrados no café na forma de grão e na forma de borra (ROCHA *et al.* 2013).

Tabela 8. Caracterização qualitativa de ácidos graxos como componentes dos óleos de grão de café torrado, borra de café e borra de café comercial.

Amostra	Ácido Palmítico	Ácido Estéarico	Ácido Oléico	Ácido Benzóico	Ácido Araquídico	Ácido Linoléico	Ácido Linolênico	Ácido Adípico
Grão de café verde	X	X	X		X			
Grão de café torrado	X					X	X	X
Borra de café de grão torrado	X	X	X	X			X	
Borra de café comercial	X			X			X	

Fonte: ROCHA *et al.*, 2013. (Adaptado)

Como visto, a borra do café contém óleos que podem contaminar o solo quando descartado ao meio ambiente. Portanto, se faz necessário o reaproveitamento desse descarte, bem como o óleo nele contido (ROCHA *et al.*, 2013).

Atualmente o óleo da borra do café (OBC) tem tido algumas aplicações. As indústrias de produção de café solúvel têm utilizado a borra do café como combustível para alimentar as caldeiras (MUSSATTO *et al.*, 2010). Além disso, o OBC é muito utilizado como fonte de aroma da indústria alimentar, na produção de chocolates e produtos de pastelaria (SANDI, 2003). Também vem sendo estudado o uso do OBC na produção de biodiesel. Os resultados das reações de transesterificação, em presença de catalisador ácido, apresentaram bons índices de aproveitamento, podendo ser uma aplicação a considerar (MAKKAR; CAMEOTRA, 2002).

O uso de óleos vegetais também tem sido pesquisado para a produção de biosurfactantes, devido à sua composição. A borra do café é rica em açúcares, distribuídos nas porcentagens: 46,8% de manose, 30,4% de galactose, 19% de arabinose e 3,8% de glucose, constituindo uma fonte favorável para a produção de compostos por processos químicos ou microbiológicos (MUSSATTO *et al.*, 2010).

Os estudos de Almeida *et al.* (2012) e Lima *et al.* (2013) mostraram o OBC como um protetor radiolítico em filmes de PVC. Os autores mostram resultados da modificação da massa molar viscosimétrica média (Mv) do PVC e do PVC/OBC em diferentes concentrações, antes e depois da exposição à radiação gama de uma fonte de Co⁶⁰.

A análise dos resultados de Lima *et al.* (2013), apresentada na Tabela 9, revelou ocorrer menos cisões na cadeia polimérica nos filmes de PVC (cedidas pela Braskem,

especificações: NORVIC SP1300HP) com OBC na concentração 0,5% (massa). Na dose de esterilização (25 kGy) foram encontrados índice de degradação iguais a 0,126 para PVC controle e 0,041 para filmes de PVC/OBC. Estes dados representam uma diminuição de 67% na cisão da molécula original de PVC, ou seja, uma proteção 67% na matriz do PVC, ao utilizar a referida concentração. Cabe destacar que maiores quantidades de OBC na matriz diminuem a sua ação radioprotetora e em 1,5% (massa) a ação é de acelerar a degradação radiolítica do PVC. Os produtos gerados da interação da radiação com o sistema PVC/OBC parecem apresentar um importante papel na degradação do polímero, contudo, os autores afirmaram que é necessária uma investigação mais profunda a fim de entender o mecanismo de ação do OBC na matriz do PVC. Também foi registrado que concentrações superiores a 1,5% (massa) não produzem filmes homogêneos.

Tabela 9. Resultado da viscosidade dos filmes de PVC/OBC

Concentração de OBC (%)	Dose (kGy)	Massa molar viscosimétrica média (g/mol)	Índice de degradação (α)	Proteção (%)
0,0	0	63874±1399	0,126	-
	25	56732±1767		
0,5	0	68666±1121	0,041	67
	25	65960±1420		
1,0	0	69201±1819	0,086	32
	25	63741±1283		
1,5	0	70663±1355	0,205	-
	25	58626±1301		

Fonte: Lima *et al*, 2013 (Adaptado).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Extração do óleo da borra de café (OBC)

A biomassa utilizada neste estudo é residual e largamente descartada no meio ambiente e foi coletada em diversas residências por doação voluntária.

A extração de OBC foi realizada por um extrator Soxhlet utilizando hexano P.A. como solvente. A separação da mistura OBC e hexano aconteceu em equipamento de rota vapor da marca Fisatom 713 a uma temperatura de 50⁰C.

3.2 Corpos de prova de PVC

Corpos de prova do tipo gravata de PVC e PVC/OBC foram gentilmente produzidos pela indústria Braskem, seguindo os procedimentos da ASTM D 638, as dimensões dos corpos de prova tipo gravata foram de acordo com o tipo IV da norma referida (\approx 3mm de espessura). Por ser de uma grade industrial os aditivos de processamento estão presentes nas amostras, contudo, os tipos de aditivos de processamento não foram informados pela indústria. A concentração de OBC utilizada foi de 0,5 % (m/m), tendo como referência os trabalhos de Almeida e colaboradores (2012) e Lima e Colaboradores (2013), que obtiveram essa concentração em ensaios preliminares de escala laboratorial em filmes de PVC com espessura de aproximadamente 0,13mm.

3.3 Irradiação dos corpos de prova e óleo da borra do café

Os corpos de prova de PVC e PVC/OBC foram irradiados com raios gama de uma fonte de ⁶⁰Co ($E_{\gamma} \sim 1,25$ MeV) nas doses de 10, 25, 50 e 100kGy, para realização das análises viscosimétrica, as demais análises foram realizadas apenas na dose de 25kGy, que é a dose de esterilização. Já o óleo da borra de café foi irradiado apenas na dose de 25kGy, ambos com (taxa de dose $\approx 3,032$ kGy/h). As irradiações das amostras foram realizadas no ar e a temperatura ambiente ($\sim 27^0$ C) em outubro de 2013 no GAMALAB localizado no Departamento de Energia Nuclear na UFPE.

3.4 Caracterização do óleo da borra do café

3.4.1 Ressonância Magnética Nuclear

Análises Físico-Químicas de OBC foram obtidas a partir do espectro integrado da Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (^1H RMN) que foram utilizados para os cálculos dos índices de acidez (IA), iodo (II), saponificação (IS), estado de Oxidação (R_{oa}) e Massa molar da amostra, por meio da metodologia de Carneiro *et al.* (2005) apresentada na Tabela 10.

Tabela 10: Equações utilizadas para análise físico-química do OBC a partir do espectro integrado de ^1H RMN (Carneiro *et al.*, 2005)

Propriedade	Equações de Carneiro <i>et al.</i> , (2005)	Grandezas
Massa molar*	$M_w = 119,70 + 7,036T + 5.983V$	M_w (g mol $^{-1}$)
Índice de saponificação	$IS = -0,2358M_w + 398,42$	IS (mg KOH g $^{-1}$)
Razão entre prótons oleofínicos e alifáticos**	$R_{oa} = \frac{V}{(A + \ln_{metila})}$	R_{oa}
Índice de acidez	$IA = 3.0597 \times (R_{oa})^2 - 6.3181 \times R_{oa} + 3.3381$	IA (mg KOH g $^{-1}$)
Índice de iodo	$II = \frac{[126,91 \times 100V]}{M_w}$	II (mg I $_2$ g $^{-1}$)
Ácido linolênico	$\ln = \frac{\ln_{metila}}{\ln_{metila} + A}$	Ln (%)***
Ácido linoleico	$L = \frac{F}{6} - 2\ln$	L (%)***
Ácido oleico	$O = \frac{D}{12} - \frac{F}{6} + L$	O (%)***

* T é a quantidade total de hidrogênios obtido pela soma de todas as áreas do espectro e V é a razão entre metade da área do pico dos prótons em 2 ppm (pico D) somado com a área dos prótons em 2,8 ppm (pico F), ou seja, $V=(D/2) + F$.

** \ln_{metila} = pico referente ao grupo metila ligado ao ácido linolênico (C18:3) que se apresenta entre 0,98-1,0 ppm. No espectro do OBC não apresentaram o referido pico, consideramos então para a equação, $\ln=0$.

***O valor percentual é obtido multiplicando-se por 100 o valor obtido na equação

3.4.2 Cromatografia gasosa

Para obtenção da composição de ácidos graxos do OBC foi utilizada a técnica de Cromatografia Gasosa associada a Espectrometria de Massa (CG/MS) através de um equipamento marca Thermo Scientific de modelo TRACE 1300, tendo o Hélio como gás de arraste com vazão igual a 1mL/min. Foi utilizada a biblioteca Mainlib para identificação dos tipos de ácidos presentes nas amostras.

Para utilização da técnica, os ácidos graxos OBC foram convertidos em ésteres correspondentes através de reação de transesterificação pela rota metílica. Foram utilizados 2g de OBC, 29 mL de álcool etílico marca Dinâmica e 5g de hidróxido de potássio marca Vetec, diluído em 7mL de álcool etílico marca Dinâmica, como catalisador. A mistura de álcool e base foi adicionada ao OBC que ficou sob agitação magnética e temperatura de 80°C durante 240 minutos. Após o processo, uma mistura de ésteres e glicerina foi obtida, separada por meio de um balão de decantação e lavados com hexano de marca Dinâmica. Os ésteres foram acidificados com HCl de marca Dinâmica e lavados novamente com hexano, o produto da reação foi dissolvido em 45 mL de metanol e acrescentado 1,5 mL de ácido sulfúrico de marca Vetec, sob agitação magnética durante 60min. Após processo foi adicionado 20mL de solução saturada de cloreto de sódio e lavados com hexano só então caracterizados por CG/MS (CÂMARA, 1994 apud HORWITG, 1970, P.156).

3.4.3 Análise do óleo da borra de café como capturador de radicais livres

Para a análise do OBC como agente capturador de radicais livres foi preparada uma solução do radical 2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil)-hidrazil (DPPH) na concentração de 240mg/L em etanol com adição de 0,0090g do OBC, essa quantidade representa a concentração de 0,5% de OBC em massa na matriz do PVC analisado. A mistura foi agitada e após 40 minutos de reação, foi realizada a medida de absorvância no comprimento de onda 515nm no espectrofotômetro UV-vis Spectro 22, 108-D e 60 Hz. O etanol puro foi usado como branco. Foi preparada também uma solução etanólica do radical DPPH sem a adição do OBC e outra com o radical di-terc-butil metil fenol (BHT), um conhecido capturador de radicais.

A capacidade capturadora do radical DPPH (%CR) foi estimada pela diferença na absorvância com e sem o OBC, conforme a Equação 9:

$$CR = \left(\frac{A_s - A_{sn}}{A_s} \right) \times 100 \quad (9)$$

Onde: A_s = absorbância da solução de DPPH e A_{sn} = absorbância da solução DPPH com o OBC.

3.5 Caracterização do sistema polimérico

3.5.1 Análises viscosimétricas

Foram investigados os efeitos radiolíticos na estrutura molecular nos corpos de prova do PVC e PVC/OBC usando técnicas de viscosimetria. Para a análise viscosimétrica os corpos de provas foram raspados com ajuda de um estilete e utilizando o tetrahidrofurano (THF) como solvente, foram preparadas soluções de concentração igual a 0,4g/dL. As soluções ficaram sob agitação magnética constante durante 48 horas a temperatura ambiente. As análises foram realizadas em banho termostático numa temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ utilizando um viscosímetro de Ostwald de capilar número 75 para medir os valores dos tempos de efluxo. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Nesta técnica, é possível determinar a massa molar viscosimétrica média, M_v , do polímero por meio da determinação da viscosidade intrínseca, $[\eta]$, de uma solução polimérica. A M_v é calculada usando a tradicional relação de Mark-Houwink e a equação de Solomon Ciuta, mostradas nas Equações 10 e 11, respectivamente. (GUILLET, 1987).

$$[\eta] = KMv^a \quad (10)$$

$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{esp} - l\eta r)} \quad (11)$$

Onde K e a são constantes que dependem do polímero, solvente e da temperatura. As constantes K e a para o PVC são, respectivamente $13,63 \times 10^{-5}$ dl/g e 0,71 para temperatura igual a 25°C e solvente THF (BRANDRUP e IMMERGUT, 1989).

O valor do índice de degradação (α), que corresponde ao número de cisões na cadeia principal por molécula inicial está relacionado com M_v pela Equação 12 (GUILLET, 1987).

$$\alpha = \left(\frac{M_{vo}}{M_v} \right) - 1 \quad (12)$$

Onde, M_{vo} e M_v são, respectivamente, a massa molar viscosimétrica média do polímero antes e depois da irradiação.

3.5.2 Análise mecânica

As propriedades mecânicas foram o alongamento na ruptura e módulo de Young's. Essas grandezas são avaliadas em ensaio de tração de acordo com a norma ASTM D 638 em uma máquina universal EMIC, linha DL, força máxima de 500N de velocidade igual a 2 mm/s. As dimensões do corpo de prova foram de acordo com o tipo 1 da norma referida.

3.5.3 Análise térmica

O comportamento térmico do sistema foi analisado por meio da análise termogravimétrica (TGA) utilizando o equipamento Netzsc modelo STA 449 F3 Júpiter, com fluxo de gás de 10mL/min. Com taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 25-700°C e em atmosfera de nitrogênio.

3.5.4 Análise óptica

Mudanças na propriedade ótica dos corpos de prova após irradiação foram avaliadas com a análise da transmitância (T), as análises foram obtidas utilizando um Espectrofotômetro Spectro 22, modelo 108-D de 60Hz e a espessura em milímetro (mm) foram obtidas por um paquímetro. As medidas aconteceram em função do tempo com intervalos periódicos de 7 dias até que as mesmas se tornaram constantes. O comprimento de onda utilizado foi de 560nm.

A transmitância (T) é definida como sendo a razão entre a energia transmitida (I) e a incidente (I_0) de uma fonte luminosa que atravessa a amostra e é representada pela Equação 12, conforme ASTM D 1003.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (12)$$

3.5.5 Análise espectroscópica

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho e verificar possíveis interações químicas entre o PVC e o OBC foi utilizado o equipamento FT-IR BRUKER, modelo IFS66. A técnica de pastilha de brometo de potássio (KBr) foi utilizada para a análise do OBC e Refletância Total Atenuada (ATR) para os corpos de prova.

3.5.6 Análise do ângulo de contato

O ângulo de contato (θ) das amostras foi medido utilizando o goniômetro de marca The Pocket Goniometer Model TG-2 fabricado pela Fibro System AB. Para a formação da gota, foi utilizado um volume de 10 μ L de água destilada. Após os ajustes da gota na imagem do software, o ângulo de contato entre a gota e a superfície da amostra foi medido 5 vezes. O tempo de cada medida foi de aproximadamente 10 segundos. Por meio dessa técnica pode-se identificar se as amostras de PVC e PVC/OBC tornaram-se mais hidrofílicas ou hidrofóbicas após irradiação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Óleo da borra do café

4.1.1 Extração do óleo da borra do café

O teor de óleo da borra do café (*Coffea arabica L*) foi calculado em 10% e são comparáveis com outras fontes de óleos vegetais comerciais, como soja (11-25%). Diante disso pode-se inferir que este óleo da borra do café, proveniente de um descarte, pode ser uma boa fonte de lipídeos.

4.2 Caracterização do óleo da borra do café

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear do óleo da borra do café.

Os espectros de ^1H RMN para o óleo da borra do café (OBC) foram obtidos para amostras não irradiadas e irradiadas (25 kGy), em triplicada. A Figura 11 apresenta um dos espectros de ^1H RMN do OBC irradiado (B) e OBC não irradiado (A) e a Tabela 11 mostra a atribuição de cada pico observado nos espectros.

Figura 11: Espectros de ^1H RMN do OBC a) não irradiado b) irradiado.

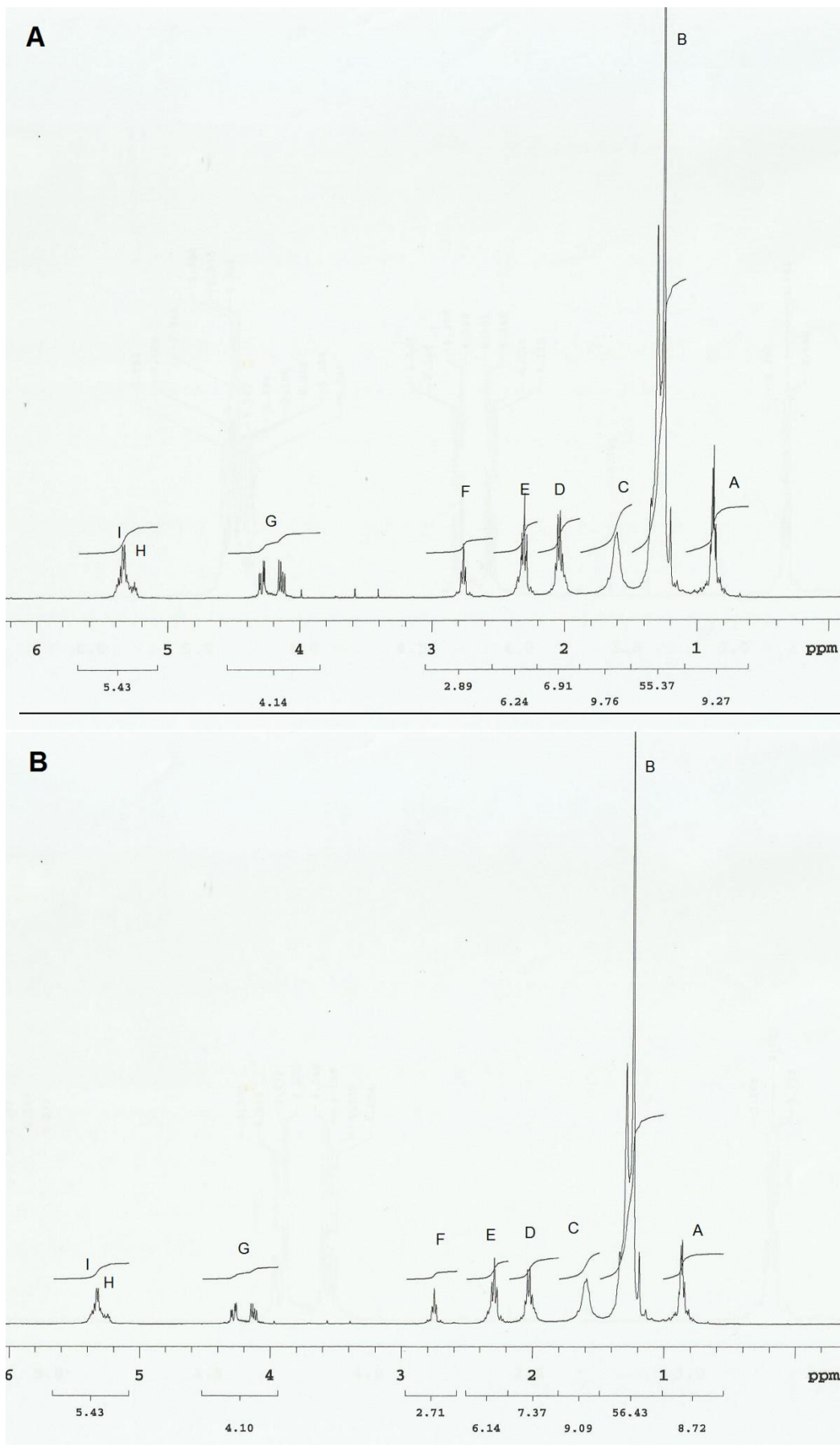


Tabela 11. Atribuições dos picos encontrados no espectro de ^1H RMN para o OBC
Carneiro *et al*, (2005)

Pico	δ (ppm)	Proton	Grupo
A	0.90	$-\text{CH}_3$	Prótons metil terminal ligado a carbono saturado
B	1.2	$-(\text{CH}_2)_n-$	Prótons metilenos
C	1.6	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOR}$	Prótons metilenos de posição β ao grupo éster
D	2.0	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	Prtons alílicos (ácidos graxos insaturados)
E	2.2	$-\text{CH}_2-\text{COOR}$	Prótons metilenos de posição α ao grupo éster
F	2.8	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	Bis-alílicos protons (ácidos graxos insaturados)
G	4.10-4.40	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COR}$	Glicerol (posição- α)
H	5.20	$-\text{CH}-\text{O}-\text{COR}$	Glicerol (posição β)
I	5.30	$-\text{CH}=\text{CH}-$	Prótons vinílicos

Numa análise geral, o comportamento dos espectros das amostras, irradiadas e não irradiadas, é o mesmo. Entretanto, comparando-se as áreas de alguns picos e aplicando as Equações de Carneiro *et al.* (2005) pode-se perceber que tais variações vão influenciar as propriedades físico-químicas do OBC e tais mudanças são mostradas na Tabela 12.

Tabela 12: Resultado da análise do ^1H RMN para o OBC irradiado e não irradiado.

Grandezas	OBC 0 kGy	OBC 25 kGy
M_w (g mol $^{-1}$)	864, 54 \pm 0,71	857,92 \pm 0,04
IS (mg KOH g $^{-1}$)	194,56 \pm 0,17	196,12 \pm 0,01
R_{oa}	0,72 \pm 0,02	0,64 \pm 0,03
IA (mg KOH g $^{-1}$)	0,54 \pm 0,05	0,79 \pm 0,09
II (mg I $_2$ g $^{-1}$)	101,87 \pm 1,66	85,01,23 \pm 0,10

Pode-se observar que a massa molar ponderal média (M_w) do óleo (irradiado e não irradiado) está dentro da média encontrada para outros óleos de origem vegetal, como o óleo de soja, 876,90g/mol; óleo de milho, 875,50g/mol, óleo de andiroba, 875,50 e óleo refinado com 874,8g/mol (FROEHNER *et al.*, 2007; SILVA, 2005). A leve diminuição da massa molar das amostras irradiadas, quando comparadas com as amostras não irradiadas, parece sugerir um processo de degradação pela radiação gama. O valor do índice de saponificação (IS) indica que o óleo pode ser utilizado como fonte para obtenção de produtos saponificáveis. Este parâmetro não apresentou mudanças significativas para as amostras irradiadas. O baixo índice de acidez (IA), por outro lado, mostra que o óleo possui uma quantidade de ácidos graxos livres dentro do limite de qualidade para óleos vegetais para as amostras não irradiadas. Contudo, a irradiação gama parece degradar o

óleo e as ligações dos grupos ésteres do triglicerídeo mostra ser o local de preferência. O índice de acidez aumentou significativamente (46%) e corrobora com nossa discussão.

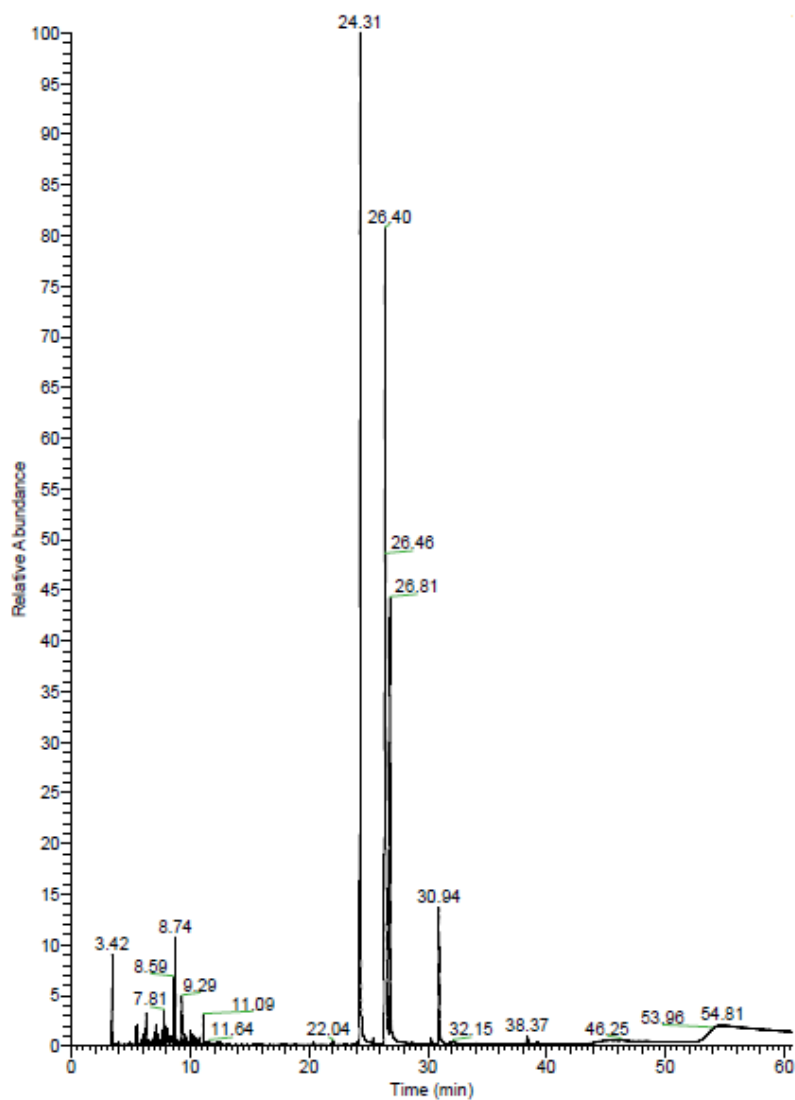
Além do mais algumas insaturações também sofreram algum processo de oxidação durante a irradiação, pois o índice de iodo (II), que expressa a quantidade de insaturações do óleo, apresentou uma diminuição de aproximadamente 16% nas amostras irradiadas. Este resultado concorda com o valor da razão entre prótons oleofínicos e alifáticos (Roa) que sofreu redução de 11% após o óleo ser irradiado.

Embora os valores encontrados, para a amostra não irradiada, estejam de acordo com as características de outros óleos vegetais como o de soja, por exemplo, a radiação gama, quando interage com o óleo, provoca efeitos que sugerem a degradação do mesmo. Não foram encontrados estudos sobre os efeitos da radiação gama no óleo da borra do café o que indica ser este, um campo que ainda precisa ser estudado.

4.2.2 Cromatografia gasosa do óleo da borra do café

A Figura 12 mostra o cromatograma do OBC. Os resultados, obtidos através da análise dos tempos de retenção, indicaram a presença dos principais ácidos graxos que fazem parte da molécula de triglicerídeo do óleo: ácido linoleico, ácido esteárico, ácido palmítico e ácido araquídico.

Figura 12: Cromatograma do OBC.



Os percentuais e tempos de retenção dos ácidos graxos encontrados estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13: Tempos de retenção e atribuições dos ácidos graxos no cromatograma do OBC.

Tempos de retenção (min)	Atribuição	nº de carbonos: nº de insaturações	Percentual (%)
24,31	Ácido palmítico	C16:0	29,64
26,40	Ácido linoleico	C18:2	40,19
26,46	Ácido oleico	C18:1	13,09
26,81	Ácido esteárico	C18:0	12,99
30,94	Ácido araquídico	C20:0	5,05

Em adição, o espectro de ^1H RMN também é útil para obtenção do percentual de ácido graxos presente em uma amostra de óleo. Prótons do grupo metila ligado ao ácido linolênico aparecem entre 0,98-1 ppm ($\text{Ln}_{\text{metila}}$), os prótons referentes ao grupo metilênico ligado ao ácido oleico aparecem em 2,1 ppm (pico D) e os prótons referentes ao grupo metilênico tanto do ácido linoleico quanto do ácido linolênico aparecem na região de 2,8-2,70 ppm (pico F). Desta forma, as áreas de tais picos podem ser utilizada para obtenção dos valores dos três principais ácidos insaturados presentes nos óleos: oleico (O), linoleico (L) e linolênico (Ln) (Carneiro *et al*, 2005). Cabe salientar que prótons de ácido saturado não podem ser identificados em espectros de ^1H RMN.

A Tabela 14 apresenta um comparativo entre o valores dos ácidos linolênico, linoleico e oleico obtidos por meio do ^1H RMN e por CG/MS. Observa-se a ótima correlação obtida pelas duas técnicas o que mostra o grande grau de confiança na obtenção das propriedades do óleo de forma mais rápida e prática pela análise de espectros.

Tabela 14. Comparativo entre a composição de ácidos graxos do OBC por duas técnicas diferentes

Dose	^1H RMN			GC/MS		
	Ln (%)	L (%)	O (%)	Ln (%)	L (%)	O (%)
0	0	43,00±5,00	14,44±4,58	0	40,19	13,09

O resultado obtido para o OBC foi semelhante a outros estudos sobre a composição de ácidos graxos presentes em óleos de borra de café, conforme podem ser visualizados na Tabela 15.

Tabela 15: Resumo dos resultados de alguns trabalhos sobre a composição de ácidos graxos em OBC.

Ácidos graxos (%)	Referências
Oleico, benzoico, linolênico, palmítico e esteárico.	ROCHA et. al. 2013.
Oleico, linolênico, palmítico, esteárico, linoleico e araquídico.	ALMEIDA & SPAGARINO, 2012.
Oleico, linolênico, palmítico, esteárico, linoleico, araquídico e behênico.	MATOS et. al 2010.

4.3 Caracterização do PVC

4.3.1 Análise espectroscópica

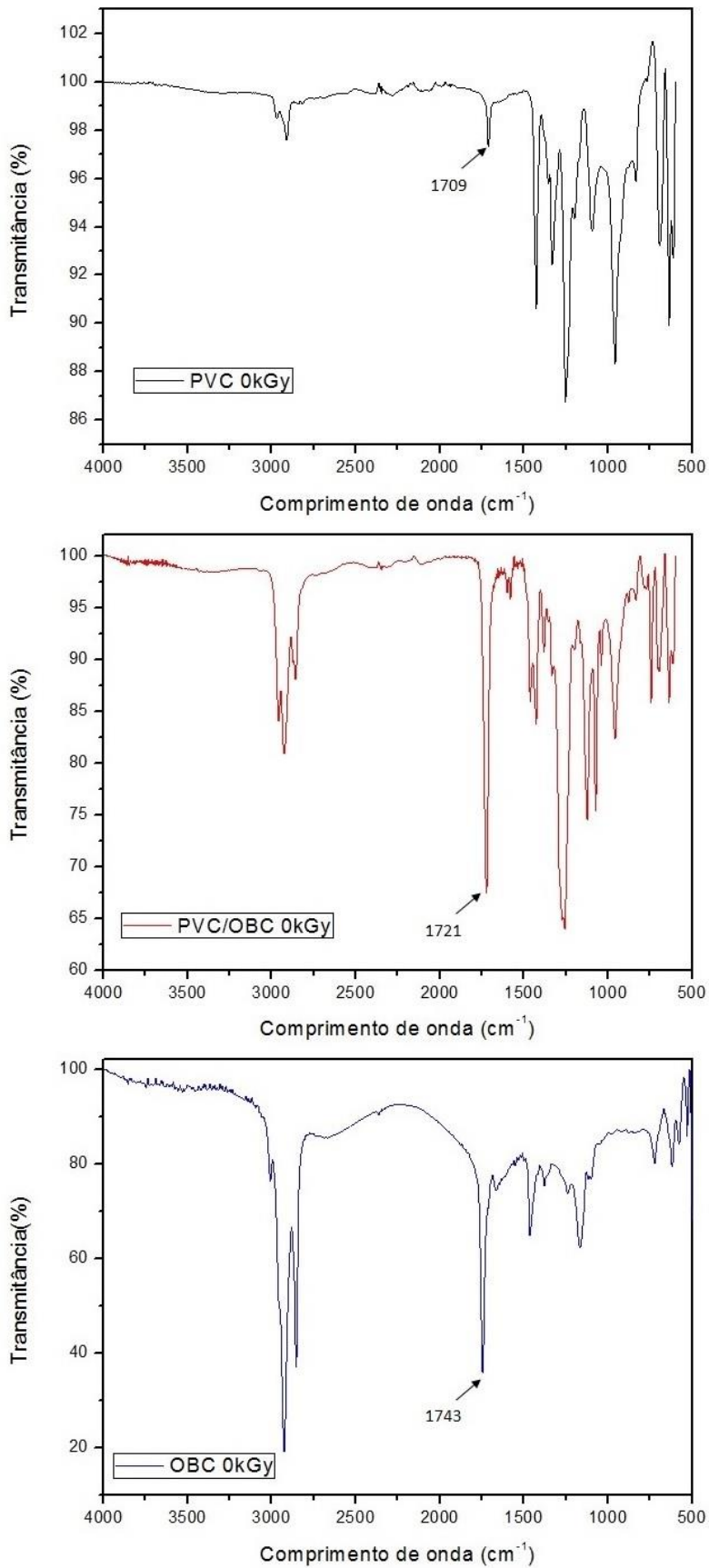
A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para identificar as possíveis interações entre os grupos químicos da molécula do PVC e a molécula do OBC. A análise foi realizada nos sistemas irradiados e não irradiados. A Figura 13 mostra os espectros de FT-IR do PVC, PVC/OBC e OBC para as amostras não irradiadas na região de frequência entre 4000-500 cm^{-1} .

No espectro do PVC, percebe-se uma pequena banda em 1709 cm^{-1} , atribuído provavelmente, à presença de grupos carbonila pertencentes aos aditivos de processamentos adicionados ao PVC durante a sua produção, como o DOP por exemplo.

A região que compreende a faixa entre 1700-1740 cm^{-1} é característica do estiramento vibracional da ligação C=O para carbonila de lipídeos, ácidos carboxílicos e ésteres alifáticos (TAVARES *et al*, 2012). No espectro do OBC o pico em 1743 cm^{-1} é atribuído à carbonila do grupo éster do triglicerídeo. Dantas (2006) pesquisou sobre o biodiesel do óleo de milho e encontrou nos espectros de FT-IR do óleo do milho, ainda não transesterificado, picos semelhantes aos encontrados no OBC.

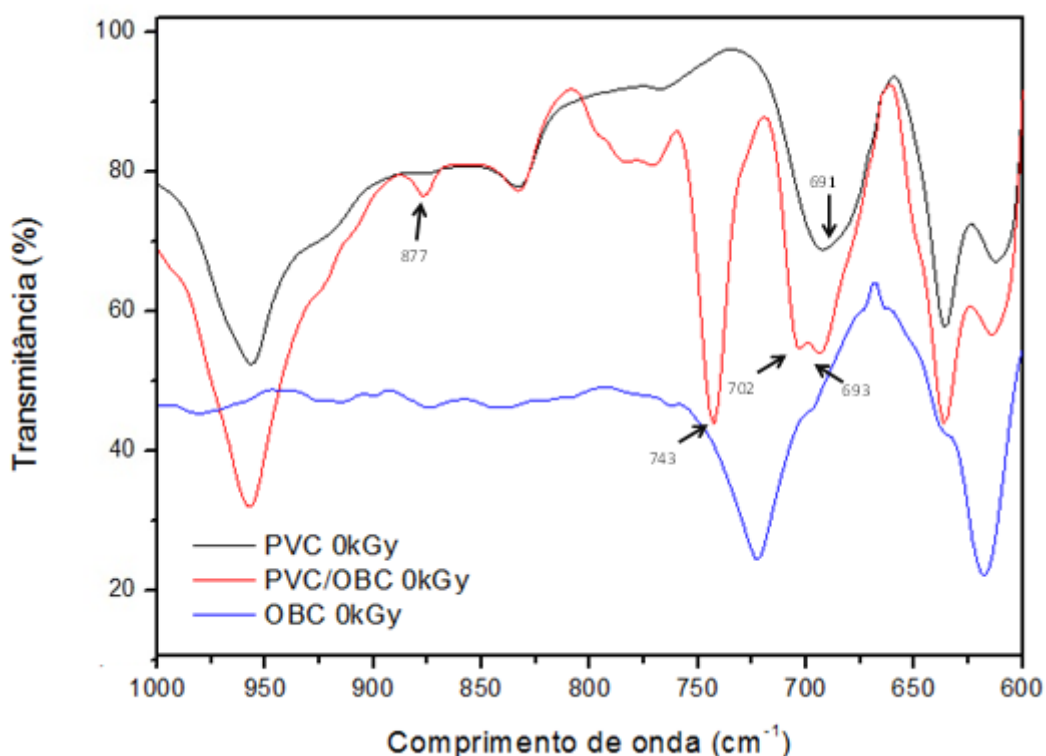
Contudo, podemos observar que o pico da carbonila está levemente deslocado para um número de onda menor no espectro do PVC/OBC quando comparado ao pequeno pico na mesma região da molécula de PVC. Este deslocamento sugere que a vibração foi influenciada por algum grupo pertencente à molécula de PVC e, é um forte indício de interação intermolecular nesta região do óleo.

Figura 13. FT-IR do PVC, PVC/OBC e OBC não irradiados na região de frequência entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} .



A Figura 14 apresenta os espectros de FT-IR do OBC, PVC e do PVC/OBC não irradiados na região de frequência entre 1000-600 cm^{-1} . A região da frequência entre 700-600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-Cl da molécula do PVC (BELTRÁN *et al*, 1997). Essa região de frequência pode indicar a existência de interações específicas entre o PVC e o OBC.

Figura 16. FT-IR PVC e PVC/OBC não irradiados na região de frequência entre 1000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .



Nesta região duas novas bandas são observadas na amostra de PVC/OBC sendo uma em 877 cm^{-1} atribuída a vibração axial no grupo C-C. A outra banda em 743 cm^{-1} que é atribuída à vibração da ligação C-H (SOUZA, 2007). Ao comparar os espectros de PVC e PVC/OBC na região da ligação C-Cl foi observado que a adição do OBC provocou um desdobramento do pico 691 cm^{-1} do PVC, em 703 cm^{-1} e 693 cm^{-1} na amostra do PVC/OBC, além de apresentar um aumento na sua intensidade, indicando uma possível interação entre o OBC e o grupo Cl do PVC. Como já discutido, o fato do grupo carbonila apresentar deslocamentos no espectro do PVC/OBC nos faz concluir que as interações intermoleculares acontecem preferencialmente entre o grupo carbonila do OBC e o grupo cloro do PVC. Provavelmente, o grupo carbonila do OBC apresenta densidade de carga

negativa no oxigênio e densidade de carga positiva no carbono, desestabilizando a carga inicial na estrutura do PVC (Cl) e do H do grupo metil, levando ao deslocamento observado na Figura 16. Madaleno *et al*, (2009) e Pedrozo (2009) adicionaram a matriz do PVC o óleo soja e milho, respectivamente. Tais estudos apresentaram resultados referentes à modificação do polímero pela adição dos óleos vegetais, entretanto, antes da adição estes óleos passaram pelo processo de epoxidação. Tal tratamento visa uma melhor interação do polímero com o óleo. Nossos estudos mostram que o OBC, sem nenhuma modificação prévia, interage a nível molecular com o PVC, minimizando assim custos a nível industrial. Resultados similares foram encontrados com as amostras irradiadas e a expansão do espectro para tais amostras encontra-se no Apêndice B.

A Tabela 16 resume todas as atribuições dos picos encontrados nos espectros de FT-IR das amostras de PVC, PVC/OBC e do OBC não irradiados.

Os resultados encontrados para as amostras irradiadas na dose de 25kGy mostraram-se semelhantes aos dos espectros não-irradiados. As análises dos espectros indicam que não há mudanças significativas ao comparar as amostras irradiadas e não irradiadas. No apêndice A e B encontram-se os espectros das amostras irradiadas.

Tabela 16: Bandas dos espectros de OBC, PVC e PVC/OBC não irradiados na região entre 4000 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹(SILVERSTEIN, 2013).

Bandas do OBC (cm⁻¹)	Bandas do PVC (cm⁻¹)	Bandas do PVC/OBC (cm⁻¹)	Atribuições
3006, 3009	-	2958	Vibrações de deformação axial da ligação C-H da ligação dupla em metila e ou metileno
2927	-	2927	Deformação axial assimétrica do CH ₂ .
2854		2857	Deformação axial simétrica do CH ₂ .
1743	1709	1721	Deformação axial do grupo carbonila (C=O) de ésteres alifáticos.
1463, 1378	1425, 1330	1462, 1425 1380, 1332	Vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupos CH ₂ e CH ₃ .
1238, 1164 1117, 1100	1251, 1197 1095, 955	1271, 1256, 1123, 1073, 1038, 957	Deformação axial assimétrica da ligação C-O-C.
-	832	832, 877	Vibração de deformação axial no grupo C-C
721	-	743, 782, 760	Deformação angular das ligações C-H.
	691, 635	703, 693 635	Estiramento das ligações C-Cl.

4.3.2 Análises viscosimétricas

Para analisar a massa molar dos sistemas foram realizadas análises viscosimétricas, já que a viscosidade tem uma relação intrínseca com a massa molar de polímeros lineares. As medidas viscosimétricas resumidas na Tabela 17 mostram os efeitos da radiação na massa molar viscosimétrica do PVC e PVC/OBC para os sistemas irradiados apenas na dose de esterilização (25 kGy) e não irradiados.

Tabela 17: Resultado da viscosidade dos corpos de prova do PVC e PVC/OBC

Sistema	Dose (kGy)	Mv (g/mol)
PVC	0	41314±385
	25	46898±244
PVC/OBC	0	43047±420
	25	42814±350

A Tabela 17 mostra que nas amostras com o OBC, não irradiadas, um pequeno aumento na massa molar viscosimétrica, quando comparado com o PVC controle não irradiado. Este pequeno aumento pode significar modificações nas conformações aleatórias nos novelos (*coil*) provavelmente devido a interações específicas, já discutidas com os espectros de FT-IR, entre as moléculas de PVC e as moléculas do OBC. As interações de aditivos, a fim de minimizar os efeitos radiolíticos no PVC, já têm sido estudadas e apresentam resultados satisfatórios como discutidos na seção 2.6. Dentre os trabalhos podemos destacar o de Silva e colaboradores (2013) que adicionou o cloreto de cobre e iodeto de potássio para a estabilização do PVC; Freitas e colaboradores (2013) inserindo nanocargas de sulfeto de cobre (CuS), Silva e colaboradores (2008), Almeida e colaboradores (2012) e Lima e colaboradores (2013), estes dois últimos mostraram o OBC como um protetor radiolítico de filmes de PVC.

Nas amostras sem o OBC, após irradiação, ocorre um aumento na massa molar em torno de 13%, indicando predominância do efeito de reticulação, entretanto tal aumento não provocou alterações significativas deste sistema quando se observa os resultados de suas propriedades mecânicas, que serão discutidas na seção 4.3.3, sugerindo que tal modificação, pode não ter sido relevante para tornar o material frágil quando exposto à radiação na dose de 25 kGy. Ainda sobre estudos da radiação no PVC, foi

observado que quando o PVC puro, na forma de filme, é submetido à radiação gama, os efeitos de reticulação predominam apenas em pequenas doses (0-15 kGy) e o efeito de cisão é observado quando o polímero é irradiado a 25 kGy (SILVA et al. 2008). Assim, os resultados da Tabela 17 podem indicar a influência dos aditivos de processamento e espessura dos corpos de prova nos efeitos radiolíticos das moléculas do PVC de grade industrial.

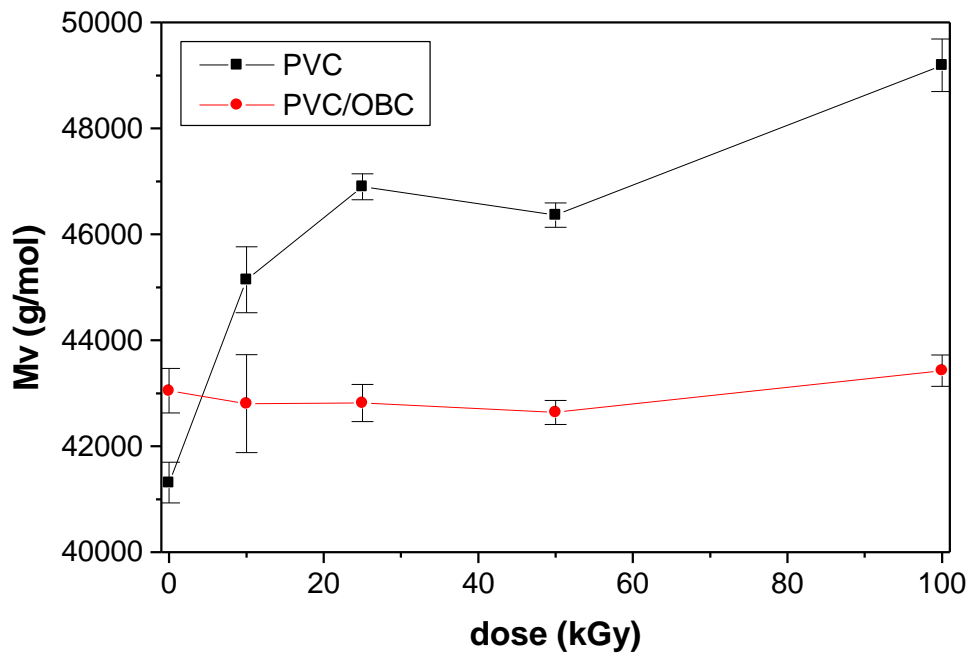
Por outro lado, as amostras com o OBC irradiadas na dose de 25 kGy, nos mostra que não há alteração aparente na massa molar do polímero, indicando que o OBC exerce uma forte influência na radiólise do PVC. Tal resultado é superior ao encontrado em filmes de com adição de 0,5% de OBC (LIMA *et al.* 2013). Uma possível explicação pode ser associada ao método no qual os filmes de PVC/OBC foram preparados. Em escala laboratorial, como os filmes produzidos pela técnica de *casting*, pode-se obter filmes com espessuras diferentes, devido a miscibilidade e isso pode interferir na reprodutibilidade e conseqüentemente nos resultados. Além do mais, o processo de preparação do corpo de prova industrial é diferente, com aditivos comerciais introduzidos. Neste sentido pode-se inferir que o OBC pode atuar na matriz do PVC em sinergismo com os aditivos de processamento na grade industrial.

Para complementar a análise do efeito da radiação no sistema PVC/OBC a Figura 18 apresenta os resultados da análise viscosimétrica do PVC e PVC/OBC irradiados em outras doses de radiação como 10, 50 e 100 kGy. Incluímos no gráfico os resultados com a dose de 25kGy para comparação geral do comportamento do sistema. Os dados referentes a este gráfico encontram-se no Apêndice C.

A Figura 15 nos mostra o grau de proteção que o OBC fornece a matriz polimérica. Não há diferença significativa em Mv do sistema com OBC mesmo em doses muito altas como 100 kGy. Por outro lado o PVC, sem a presença do óleo o efeito predominante de reticulação acontece mesmo em doses mais altas. Um aumento de 12% e 19% em Mv foi encontrado, respectivamente, para o PVC na dose de 50 e 100 kGy, por exemplo. Este resultado reforça o potencial do OBC como um possível protetor radiolítico na matriz de PVC e com custos atrativos de produção. Sem considerar o apelo sustentável que sistemas como estes podem trazer para a indústria de polímeros.

Além disso, a falta de linearidade dos valores de Mv encontrados para o sistema PVC controle nos limitou para o cálculo comparativo do valor G (número de eventos ocorridos em cada 100 eV de energia absorvida) dos sistemas.

Figura 15: Resultado da viscosidade dos corpos de prova do PVC e PVC/OBC irradiado nas doses 10, 25, 50 e 100kGy e não irradiado.



Na discussão sobre a estabilização radiolítica do PVC, utilizando o OBC, em primeiro lugar pensamos na análise da ação capturadora de radicais livres do OBC. Nossa hipótese se baseia no mecanismo de degradação radiolítica do PVC. Observa-se que a irradiação dá origem a radicais pela cisão da ligação C-Cl e C-H (BACCARO *et al*, 2003) e a desidrocloração consecutiva do PVC gera radicais polienil (PANZARINI, 1996). A análise foi realizada com uma solução alcoólica de DPPH, um radical livre estável. Também, para fins de comparação foram realizados ensaios com o di-terc-butil fenol (BHT), um conhecido capturador de radicais. A Figura 16 mostra o comportamento da solução de DPPH em meio ao OBC e BHT.

Figura 16. A) Ensaio do DPPH puro; B) Ensaio do BHT e DPPH; C) Ensaio do OBC e DPPH



Fonte: Autor (2014)

A Figura 18 apresenta os resultados: A) a solução de DPPH diluída em etanol, com uma coloração violeta intensa bastante estável; B) a solução de DPPH com a presença do BHT, que, após 40 minutos de reação, observa-se mudança na coloração de violeta para laranja; C) a solução de DPPH com o OBC, após 40 minutos, não houve reação, a coloração permanece violeta intensa referente ao DPPH. O DPPH em presença de substâncias capazes de capturar os radicais livres, tem sua absorção inibida, levando a uma descoloração estequiométrica em relação ao número de moléculas reduzidas de DPPH. Assim, o grau de descoloração está diretamente relacionado com a atividade antioxidante da substância avaliada (MATHIESEN *et al*, 1997). Como após 40 min de reação não houve mudança de coloração no sistema com OBC este resultado indica que o OBC não atua de forma significativa como um capturador de radicais. Os resultados dessas análises são apresentados na Tabela 18:

Tabela 18: Capacidade de captura de radicais (CR) do OBC

Sistema	Absorbância (515nm)	CR(%)
DPPH puro	1,24 ± 0,02	-
DPPH + OBC	1,23 ± 0,02	-
DPPH + BHT	0,34 ± 0,06	72,5 ± 0,7

Após os ensaios discutidos com a utilização do DPPH, podemos então inferir que atuação do OBC pode se basear na desestabilização de estados excitados, ou seja, o OBC pode ser um estabilizante do tipo *Quencher*. Contudo, outros ensaios devem ser realizados para melhor investigação da ação do OBC como agente estabilizante na matriz do PVC, dado o pioneirismo de tal utilização em matrizes poliméricas.

4.3.3 Análise das propriedades mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas do PVC e PVC/OBC (0.5 % em massa) para amostras irradiadas em 25 kGy e não irradiadas estão resumidos na Tabela 19. As propriedades estudadas foram Módulo de Young (E) alongamento na ruptura (ϵ).

Tabela 19. Efeitos do OBC e da radiação gama nas propriedades mecânicas do PVC.

Sistema	Dose (kGy)	E (kPa)	ϵ (%)
PVC	0	106,18±2,16	295,59±18,41
	25	107,17±1,11	293,42±5,53
PVC/OBC	0	102,70±1,56	336,85±21,94
	25	125,65±4,88	261,75±11,28

O PVC industrial utilizado para produzir as amostras deste estudo é direcionado para fabricação de artefatos médicos, especificamente para a confecção de cateteres. Assim, a baixa rigidez e o alto alongamento indicam características importantes para essa aplicação do PVC. Segundo Guimarães (2004), o cateter ideal deve ser confeccionado com material maleável, não trombogênico, que não induza a reação tecidual e que não sirva de meio para colonização microbiana.

Analisando, de forma preliminar os sistemas PVC e PVC/OBC não irradiados observa-se que não há mudança significativa nos valores de E e ϵ . Já nas amostras de PVC, ao ser irradiadas a 25kGy, não apresentaram modificações nos valores E e ϵ . Estes resultados indicam que o polímero apresenta uma boa resistência à irradiação quanto á sua propriedade mecânica. Por outro lado, as amostras de PVC/OBC mostraram que a radiação gama desempenha um papel importante neste sistema, pois foi encontrado um aumento aparente de aproximadamente 18% no valor E e uma diminuição de aproximadamente 22% no valor de ϵ . Este resultado parece não apresentar concordância com os resultados encontrados nos ensaios viscosimétricos para a dose de 25 kGy.

Entretanto, é importante ressaltar que, segundo o boletim técnico número 3 da Braskem (2002), trata que o PVC plastificado destinado para a produção de PVC flexível apresenta um alongamento na ruptura de até 400% e em consequência disso, assume um valor tão baixo para o módulo de Young que não apresenta valor definido para tal propriedade. Assim, de forma geral, analisando os resultados apresentados na Tabela 19, todos valores estão dentro da especificação técnica preconizados pelo boletim da Braskem, consideramos que o OBC parece não intervir nas propriedades mecânicas do PVC ou o faz de maneira não significativa.

Ao compararmos com o trabalho de Lima e colaboradores (2013) que produziram filmes de PVC/OBC e PVC controle sem a presença de aditivos de processamento e obtiveram, após irradiação na dose de 25 kGy, uma redução de 26% no módulo de Young para o PVC controle e 15% nos filmes de PVC/OBC. Já os resultados do alongamento na ruptura para as duas amostras, PVC e PVC/OBC, irradiados e não irradiado, verifica-se que não ocorre mudança significativa. Diante disso pode-se inferir que os sistemas PVC e PVC/OBC apresentam variações nas propriedades mecânicas, dependendo do tipo de produção, visto que os corpos de prova além de apresentarem uma espessura maior, também têm em sua composição, aditivos de processamento que podem influenciar nesses resultados.

Os resultados com os filmes PVC abrem caminhos para pesquisas que possam apontar a eficácia do OBC como plastificante em substituição aos plastificantes sintéticos utilizados pela indústria. Nos corpos de prova, estudados neste trabalho, o OBC, provavelmente, se localiza entre as cadeias do PVC, promovendo plasticidade ao PVC, concordando com a teoria do gel desenvolvida por Doolittle, discutida na seção 2.2.

4.3.4 Análise térmica

A análise da degradação térmica do PVC e do PVC/OBC foi realizada por meio da Termogravimetria (TGA). As Figuras 17 e 18 mostram os resultados da análise térmica para as amostras de PVC e PVC/OBC irradiadas e não irradiadas, respectivamente. Semelhantes a outros trabalhos encontrados na literatura, as curvas termogravimétricas mostram que a decomposição do PVC acontece em dois estágios. O primeiro estágio ocorre no intervalo de 280-440°C e, é associado à desidro-halogenação (saída de HCl) das moléculas de PVC e conseqüente formação de estruturas poliênicas. Entre 440 - 550°C ocorre o segundo estágio associado a decomposição da estrutura poliênica da cadeia principal (MONTEIRO, 1996).

Ao analisar os resultados observa-se que a adição do OBC não altera, significativamente, os dois estágios de degradação térmica do PVC tanto para o sistema irradiado quanto para o sistema não irradiado. Nair e colaboradores (2007) realizaram estudos sobre a degradação do PVC e encontraram temperatura de degradação máxima (T_{mx}) igual a 300°C no primeiro estágio, e 466°C no segundo estágio, resultados semelhantes aos discutidos nesse trabalho. Vale ressaltar que deve-se considerar que as

propriedades dos polímeros estão diretamente influenciadas pelo processo de polimerização.

Contudo, podemos observar que nos sistemas (irradiado e não irradiado) contendo OBC existe uma pequena modificação no comportamento térmico do sistema. As amostras com OBC, apresentam perda de aproximadamente 85% da massa, enquanto que as amostras sem óleo perdem 100% de sua massa com o aumento da temperatura. Essa alteração pode ser explicada devido às interações existentes entre o OBC e o PVC, discutidas nos resultados do FT-IR. As interações intermoleculares diminuem a mobilidade dos grupos responsáveis pela degradação térmica, dificultando a degradação total da amostra.

Figura 17: TGA das amostras não irradiadas de PVC e PVC/OBC.

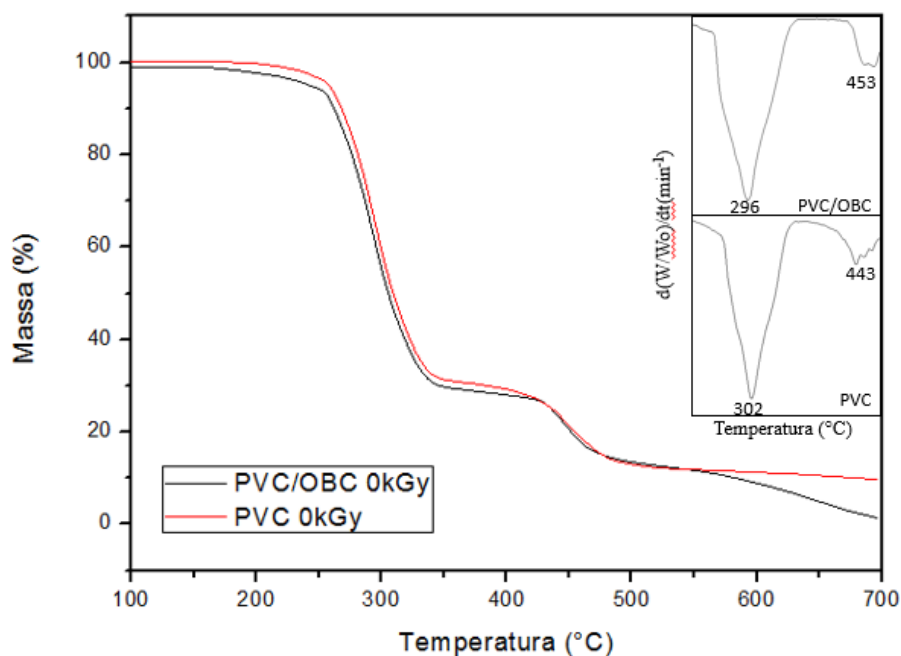
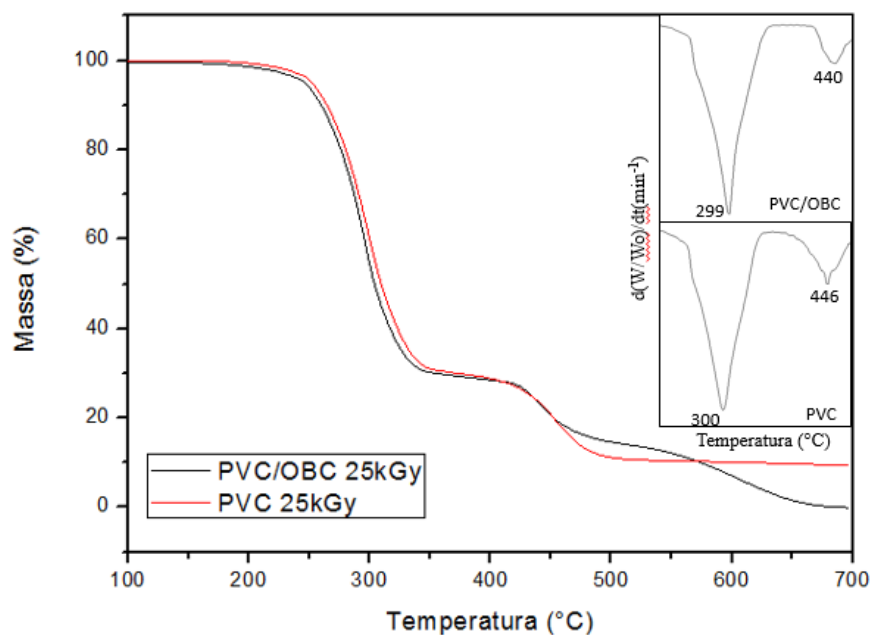


Figura 18: TGA das amostras irradiadas de PVC e OBC.



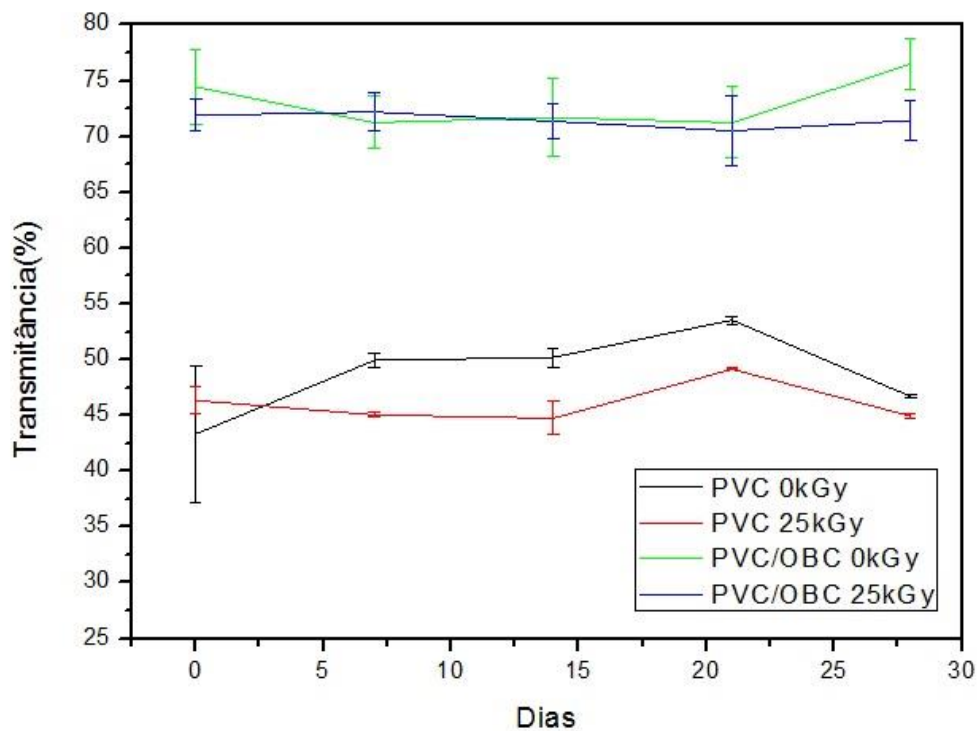
Cabe destacar que neste estudo foram utilizados corpos de prova de escala industrial que já passaram por um aquecimento no seu processamento. A Figura 19 mostra os corpos de prova da forma que foram recebidos para análise e após irradiação na dose de 25kGy. Pode-se verificar que as amostras, não irradiadas, não são transparentes e este fato está relacionado com a formação de grupos com duplas ligações que absorvem luz no comprimento de onda da luz do visível e são formados durante a degradação térmica do material, isto é, formação de grupos cromóforos (CHARLESBY,1960). Contudo, existe uma diferença na coloração dos dois sistemas sendo o sistema PVC/OBC mais claro que o PVC controle (veja Figura 19). Tal modificação pode estar relacionada com a proteção térmica do material no seu primeiro contato com o aquecimento durante o processamento. Podemos então inferir que o OBC, não é capaz de promover proteção térmica em um segundo momento de aquecimento, condição para obtenção dos resultados mostrados pelo TGA.

Figura 19: Corpos de prova de PVC e PVC/OBC irradiados e não irradiados.



Para explicar melhor a Figura 19 iremos utilizar a Figura 20 que trata de ensaios de transmitância, utilizando o comprimento de onda de 560 nm (que está em uma localização mediana no espectro do visível). Os ensaios foram realizados logo após a irradiação e a cada 7 dias, durante 28 dias. As amostras foram estocadas em temperatura próxima de 27°C e no escuro.

Figura 20. Relação da transmitância dos corpos de prova em função dos dias de estocagem no comprimento de onda em 520nm



De acordo com a Figura 22 observa-se que as amostras de PVC/OBC irradiadas e não irradiadas, apresentaram uma maior transmitância quando comparadas com as amostras de PVC. Este efeito pode ser visualizado na Figura e significa que, mesmo após os corpos de prova com OBC passarem por um processo de aquecimento na sua produção, que causa degradação térmica do sistema, a cor menos intensa parece indicar menor quantidade de grupos cromóforos neste sistema quando comparado com o sistema sem OBC. Vale ressaltar que a opacidade não é um fator que impossibilite o uso do material. Entretanto, dependendo da aplicação, as indústrias têm preferência em materiais que apresentem um impacto visual mais atraente. Assim o OBC parece ser uma alternativa interessante para melhoria das propriedades óticas de dispositivos de PVC produzidos à quente.

4.3.5 Análise do ângulo de contato

O ângulo de contato representa o valor em graus que uma gota, de um líquido, forma na superfície da amostra a ser analisada. O valor do ângulo está relacionado com a tensão superficial entre as interfaces das substâncias analisadas. Assim, quanto maior o ângulo menor é a molhabilidade da substância (SANT'ANA, 2010).

A Tabela 20 mostra os resultados obtidos na análise do ângulo de contato. Quando comparados os sistemas PVC e PVC/OBC não irradiados observa-se alterações pouco significativas no ângulo de contato, o que pode indicar que a adição de OBC na matriz do PVC interfere pouco na tensão superficial do PVC. Entretanto, ao irradiar as amostras, pode-se observar um aumento no ângulo de contato de superfície com a água, entretanto, o aumento não modifica sua propriedade hidrofílica. Uma possível explicação para esse aumento está na perda de grupos polares, como o cloro da cadeia devido ao efeito da radiação gama com o sistema e que foi discutido na seção 2.5. A formação de cadeias com polaridade menor (poliênos) pode ter interferido na tensão superficial dos sistemas irradiados.

Ao comparar os sistemas PVC e PVC/OBC, irradiado e não irradiado, percebe-se que não há diferença no ângulo de contato das amostras. Vale ressaltar que uma caracterização das propriedades de superfície baseada apenas em medidas de ângulo de contato não é suficiente, sendo necessário empregar outros métodos para uma melhor avaliação das propriedades (KRISHNAN *et al*, 2005). Apesar disso os resultados

apresentados indicam que a adição do óleo (substância apolar), nesse percentual, não interfere no caráter hidrofílico do PVC.

Tabela 20: Resultado da análise do ângulo de contato no PVC e PVC/OBC irradiados e não irradiados.

Sistema	Dose (kGy)	Ângulo de contato (°)
PVC	0	77,15 ± 1,28
	25	81,79 ± 0,64
PVC/OBC	0	79,06 ± 0,70
	25	83,06 ± 0,67

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados os resultados do estudo do óleo da borra do café, irradiado e não irradiado, e da estabilização radiolítica do PVC industrial destinado à produção de cateteres.

O OBC foi extraído em um rendimento igual a 10% em massa. Os corpos de prova de PVC com 0,5% de OBC foram caracterizados quanto: propriedades espectroscópicas, mecânicas, térmicas, ópticas e molhabilidade. As análises nos espectros de FT-IR mostraram que interações do tipo dipolo-dipolo, entre o grupo cloro de uma molécula de PVC e o OBC, podem ocorrer e influenciar as propriedades físico-químicas do material.

O PVC/OBC na concentração de 0,5% em massa não apresentou alteração significativa na massa molar viscosimétrica, enquanto que no PVC sem o óleo o efeito da reticulação foi predominante. Entretanto, ao analisar as propriedades mecânicas, não foram observadas mudanças significativas nos dois sistemas após irradiação, sugerindo que a reticulação, pode não foi capaz de tornar o material frágil quando exposto à dose de 25 kGy.

Percebeu-se também que no sistema PVC/OBC foi evidenciado por apresentar uma maior transmitância que o PVC controle, vale ressaltar que esse resultado aponta que o OBC, contribui para uma proteção térmica do material, durante o processamento. O mesmo resultado foi verificado para os sistemas após irradiação, indicando uma menor formação de grupos cromóforos no PVC com óleo. Ou seja, a adição do óleo promoveu uma melhoria nas propriedades ópticas.

Na propriedade térmica, analisada por TGA, verificou-se que a adição do OBC no PVC, irradiado e não irradiado, provocou uma pequena modificação já que nas amostras com OBC, houve perda de aproximadamente 85% da massa, enquanto que as amostras sem óleo perdem 100% de sua massa com o aumento da temperatura.

De forma geral, conclui-se que o OBC, na concentração de 0,5%, pode ser utilizado como um novo aditivo para aplicações em que o PVC necessite de resistência à radiação, como a esterilização de artefatos médicos, por exemplo. Este é um resultado que contribui com o desenvolvimento tecnológico em parceria com a sustentabilidade, uma vez que um descarte passa a ter uma aplicação pioneira na indústria de polímeros. Neste caso, a borra do café possui em sua composição óleos que podem contaminar o solo e iniciativas que envolvem a utilização deste descarte é uma opção para não prejudicar as futuras gerações.

6. PERSPECTIVAS

A fim de compreender melhor o comportamento do PVC e PVC/OBC industriais, quanto à irradiação gama, é necessário caracterizar o sistema irradiados nas doses 10, 50 e 100kGy. E também verificar as alterações no sistema PVC/OBC industrial modificando as porcentagens dos aditivos de processamento e assim realizar um estudo sobre a possível diminuição do plastificante DOP com o aumento na concentração do OBC.

Sobre propriedades térmicas poderão ser realizadas também por DSC e assim comparar os estudos realizados por TGA. Não apenas na dose de esterilização (25kGy), mas também em outras doses.

O estudo mais aprofundado da composição do óleo da borra do café (OBC) também se faz necessário, para entender os mecanismos de ação do OBC na matriz industrial do PVC. Assim como, estudar sobre a possível migração do OBC na aplicação do material estudado.

REFERÊNCIAS

ADANS, M. R.; DOUGAN, Waste Products In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. Coffe: Technology, v. 2, **Elsevier Applied Science**, London, p. 282-291, 1985

ALMEIDA, D. T. L.; SPAGARINO, G. Estudo da viabilidade de produção de biodiesel a partir de óleo de borra de café extraído com etanol. Dissertação. 2012 (Graduação em engenharia) Universidade de São Paulo. 2012.

ALMEIDA, T. M. B.; TEIXEIRA, R. V.; AQUINO, K. A. S. Ação estabilizante do óleo extraído da borra do café doméstico na matriz do PVC. In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife/PE. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/14/586-13903.html> Acesso em: 05/03/2014.

ANDRADE, W. Uso da radiação ionizante em polímeros de embalagens: conhecimento social: uma análise qualitativa. 2011. 59f. Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

AQUINO, K. A. S. Sterilization by Gamma Irradiation. Gamma Irradiation. In Tech. p. 172-206. Março, 2012.

ARAYAPRANEE, W., PRASASSARAKICH, P. REMPEL, G.L. Blends of poly(vinyl chloride) (PVC)/natural rubber-g-(styrene-co-methyl methacrylate) for improved impact resistance of PVC. **Journal of Polymer Science**. v.93, p. 1666-1672, 2004.

ARTANDI, C: First International Symposium on the Use Of Ionizing Radiation For The Sterilization Of Medical Products. December, 6 - 9"" 1964. Roskild. **Proceedings...** Roskild: Establishment of the Danish Atomic Energy Commission, 1964.

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

BELTRÁN M., MARCILLA A., GARCIA J.C. **European Polymer Journal**. v.33, p. 1135-1142, 1997.

BIGGIN, H. C. Na introduction to radiation units and measurement. In: Irradiation effects on polymers, Clegg, D; Collyer, A. A.; Eds. New York: **Elsevier Science Publisher**. Cap. 1, p. 2-39, 1991.

BRANDRUP, J e IMMERGUT, E.H. Polymer Handbook, New York: John Wiley & Sons 77p, 1989.

BRASKEM. Boletim técnico número 3. 2002. Disponível em: http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Tabela_de_Propriedades_de_Referencia_dos_Compostos_de_PVC.pdf. Acesso em: 16/06/2015.

CANEVAROLO Jr., SEBASTIÃO V. Ciência dos polímeros: um texto básico para Tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CARNEIRO P I B, REDA S Y, CARNEIRO E B B. ¹H NMR Characterization of Seed Oils from Rangpur Lime (*Citrus limonia*) and “Sicilian” Lemon (*Citrus limon*). **Annals Magnetic Resonance**. v. 4, n. 3, p. 64-68, 2005.

CHAPIRO, A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. New York: Jonh Wiley & Sons, 1962

CHARLESBY, A. **Atomic radiation and polymers**. New York: Pergamon Press, 1960.

CLEGG, D. V; VOLLYER, A. A. Irradiation effects on polymers. **Elsevier Appilied Science Publisher**. London and New York, 1991.

CLOUGH, RL. Radiation resistant of polymers and composites. In: Encyclopedia of polymer science and engineering. 2ª ed. V. 13. New York: John Wiley & Sons, p. 667-708, 1988.

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

FELDMAN, D. Polyblend compatibilization. **Journal of Macromolecular Science.**, Part A: Pure and Appl. Chemistry. p. 587-605, 2005.

FIA, R. Coeficientes de degradação da matéria orgânica de água residuária da lavagem e descascamento dos frutos do cafeeiro em condições anóxica e aeróbia. **Revista Engenharia na Agricultura**. v. 15, n. 1, p. 45-54. 2007.

FINCH, J.A., SMITH, G.W. Contact Angle and Wetting. **Minerals Science Engineering**, v.11, n.1, p.36-63. 1979.

FREITAS, D. M. S; LIMA, T. A; AQUINO, K. A. S; ARAÚJO, E. S. Sonochemical synthesis of cooper II sulfide nanopartucles and their use as radiolytic stabilizer in polyvinyl chloride matrix. In: INTERNACTINAL NUCLEAR ALTANTIC CONFERENCER, 2013, Recife. **Anais Recife**, 2013. 1 CD-ROM.

FROEHNER, S., LEITHOLD, J. JÚNIOR, L. F. L. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**. v. 30. N. 8. 2007.

GONÇALVES, P. S. **Estudo da Incorporação do óleo de mamona no PVC em substituição ao DOP**. 2009. 82 f. Monografia (Graduação em Tecnologia em processos de produção com ênfase em plásticos) – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste. São Paulo, SP, 2009.

GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A., KONTOMINAS, M. G. Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer and

multilayer semirigid plastics packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 69, p. 411–417, 2004.

GUILLET J. Polymer photophysics and photochemistry. New York: Cambridge University Press; 1987.

GUIMARÃES, L. S. **Utilização do acesso venoso profundo em pediatria no Instituto Fernando Figueira: estudo observacional**. 2004. 105f. Dissertação (Mestrado em Saúde da Criança e da Mulher) Instituto Fernando Filgueira – FIOCRUZ. Rio de Janeiro, 2004.

HORWITG, W. Official methods of analysis of the association of official analytical chemist (AOAC). Ed. Washington, 1970.

ISHIGAKI, I.; YOSHII, F., Radiation effects on polymer materials in radiation sterilization of medical supplies. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 39, n. 6, p. 527-533, 1992.

KELLENT, T. Polymer degradation, New York, Van Reinhold Company, 1983.

KRISHNAN, A. LUI, Y. H.; CHA, P. WOODWARD, R.; ALLARA, D.; VOGLER, E. A. An evaluation of methods for contact angle measurement, *Colloids and Surfaces B*. v. 43 p. 95-98, 2005.

LAGO, R. C. A; FREITAS, S. P. Extração de café verde e da borra com etanol comercial. Comunicado técnico 92. Embrapa Agroindústria. Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CTAA-2009-09/9971/1/ct92-2006.pdf>. Acesso: 05/03/2014.

LEAVERSUCH, R. Is Industry Serious About Solid Waste Recovery. *Modern Plastics*, 1987.

LIMA, T. A; AQUINO, K. A. S; ARAÚJO, E. S. Effect of oil extracted from coffee grounds in the radiolytic stabilization of PVC. In: INTERNACIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2013, Recife. **Anais Recife**, 2013. 1 CD-ROM.

LIMA, I. S. **Efeitos da radiação gama na estrutura e propriedades do poliestireno** 1996. 86f. Dissertação (Mestrado. Mestrado em Ciência) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, 1996.

MADALENO, E.; ROCHA, D. S.; ZAWADZKI, S.F.; PEDROZO, T. H.; RAMOS, L. P. Study of the use of plasticizer from renewable sources in PVC compositions. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos v.19, n.4, p.263-270, 2009.

MAKKAR, R. S; CAMEOTRA, S.S. Na update on the use of unconventional substrates for biosurfactant production and their News applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v.58, p. 428-434, 2002.

MATHIESEN L., MALTERUD K. E., SUND R. B., Hydrogen Bond Formation as Basis For Radical Scavenging Activity: A Structure-Activity Study of C-Methylated Dihydrochalcones from *Myrica gale* and Structurally Related Acetophenones, **Free Radical Biology and Medicine**, v. 22, p. 307-315, 1997

MATOS, L. J. B.; COSTA, E.; LIMA, L. P.; FERNANDES, F. A. N. Estudo comparativo da extração do óleo da borra do café. Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação. Maceió, 2010.

MIGUEZ, C. Q. **Influência da exposição às radiações no desempenho de um compósito de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC) – Aplicação em estabelecimentos de Saúde Rio De Janeiro**. 2013. 308f. Tese (Doutorado. Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, RJ, 2013.

MONTEIRO E. E. C; PITA, V. J. R.R. Estudos térmicos de misturas de PVC/Plastificantes: Caracterização por DSC e TG. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 50-56 – Jan/Mar – 1996

MUSSATTO, S. I., MACHADO, E. M., MARTINS, S., TEXEIRA, J. A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**. v. 4, p. 661-672, 2011.

MUSSATTO, S. I.; CARNEIRO, L. M.; SILVA, J. P. A.; ROBERTO, I. C.; TEXEIRA, J. A. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. "Carbohydrate polymers" Article in press. 2010.

NAIR, M.N. R.; THOMAS, G. V.; NAIR, M. R. G. Thermogravimetric analysis of PVC/ELNR blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 189 – 196, 2007.

O'DONNELL, J. H.; SANGSTER, O. F. Principles of radiation chemistry. Edward Arnold Ltd. 1970.

OLIVEIRA, Y.M.B. **Estudo do efeito de processo de esterilização nas propriedades de interesse para compostos de PVC plastificado utilizado na confecção de bolsas para a coleta e transfusão de sangue**. 1991, 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de Campinas. Campinas, SP, 1991.

PANZARINI, L. C. G. A. **Efeito da radiação ionizante no Poli(cloreto de Vinila) nacional**. 1996. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP, 1996.

PEDROZO, T. H. **Ésteres etílicos epoxidados do óleo de milho como plastificante alternativo para o PVC**. 2009. 82f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

PIATTI, T. RODRIGUES, R. A. F. Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. Maceió, AL, p.51, 2005.

RABELLO, M. S. Aditivação de Polímeros. São Paulo. Artliber, 2000.

ROCHA, C. C; REIS, A; CHAVES, A. R M. Caracterização qualitativa de ácidos graxos como componentes dos óleos de grão de café verde, café torrado e borra de café. In: SIMPÓSIO DE PESQUISAS DO CAFÉ DO BRASIL, 8, 2013, Salvador. **Anais eletrônicos**: Salvador, 2013. Disponível em: <http://www.sapc.embrapa.br>. Acesso: 03/02/2014.

RODOLFO JR. A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. Tecnologia do PVC. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002. 2ª edição revista ampliada. 2006.

SANDI, D. **Extração do óleo e diterpenos do café com CO₂ supercrítico**. 2003. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais, MG, 2003.

SANT'ANA, P. L. **Tratamento a plasma de polímeros comerciais transparentes**. 2010. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual de Paulista. Sorocaba, 2010.

SCHNABEL, W. Polymer degradation – Principles and practical applications. New York: Macmillan Publishing Co. Inc, cap. 5, p. 79 – 156. 1981.

SILVA, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba em etanol. 2005. 64f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2005.

SILVA, F. F.; AQUINO, K. A. S.; ARAÚJO, E. S.; Effects of gamma irradiation on poly(vinyl chloride)/polystyrene blends: investigation of radiolytic stabilization and miscibility of the mixture. **Polymer Degradation Stability**. v. 93, p. 203 - 219, 2008.

SILVA, R. C.; SILVA, R. M.; AQUINO, K. A. S. A interação da radiação gama com a matéria da esterilização. *Revista Virtual de Química*. v. 6, n. 6, p. 1624-1641, 2014.

SILVA, W. B.; AQUINO, K. A. S.; VASCONCELOS, M. H.; ARAÚJO, E. S. Influence of copper chloride and potassium iodide mixture in poly(vinyl chloride)

exposed to gamma irradiation. **Polymer Degradation Stability**. v. 98, p. 241-245, 2013.

SILVERSTEIN, R. M. WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 6ª ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2013.

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

SOUZA, E. C. **Estudo da oxidação de óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes, para uso em tratamentos térmicos e têmpera**. 2007. 160f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SOUZA, R. Q.; GRAZIANO K. V. Compatibilities and incompatibilities between gamma rays and ethylene oxide as consecutive sterilization methods. **Revista da Escola de Enfermagem**. v. 11(2), p. 395-402, 2008.

TAVARES, M. K; PEREIRA R. G. F. A.; NUNES, C. A.; PINHEIRO A. C. M. Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicação à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. **Química Nova**. v.35, p. 1164-1168, 2012.

TERENCE, M. C. Efeito da radiação gama no policarbonato nacional Durolon FN2000. 1996. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

TOMÁS, A. J. C. **Polimerização de Cloreto de Vinila em Fase Dispersa: Desenvolvimento e Caracterização de Novos Produtos e Optimização do Processo**. 2009. 276 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Coimbra, 2009.

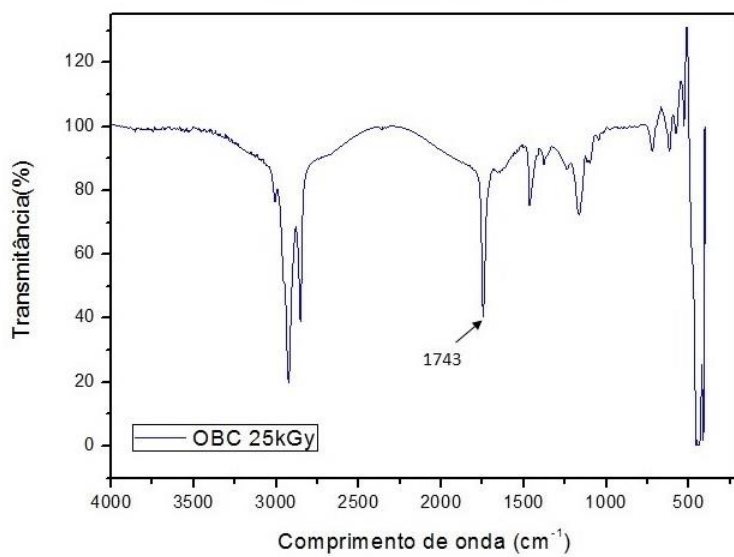
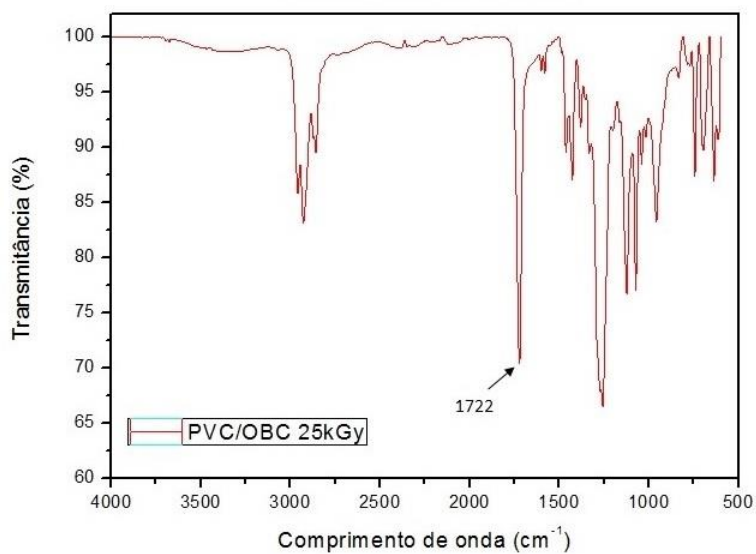
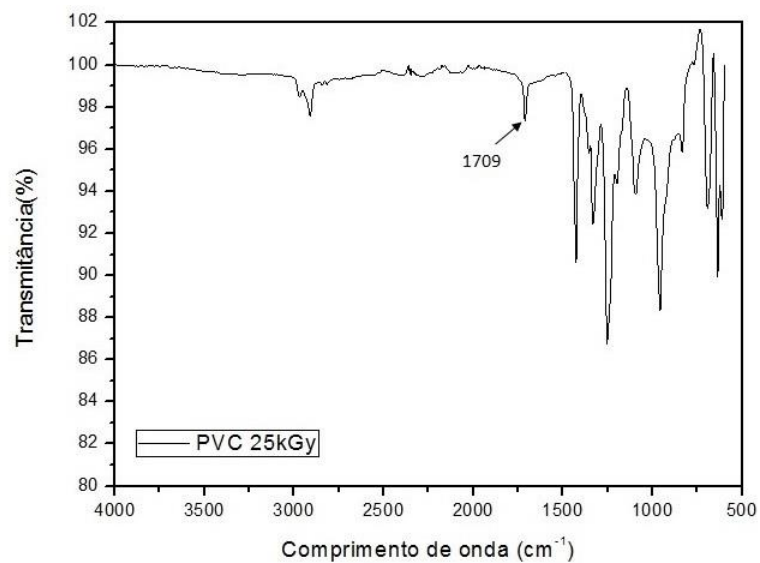
UTRACKI, L.A. Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology. Int. Hansen 1 Publischer. New York. 1990.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café. **Instituto de Economia Agrícola**. v. 24, p. 9-16, 2006.

VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; ALMEIDA, Y. M. B. Estudo de propriedades de PVC modificado com grupos alquila e benzila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 207-211, 2005.

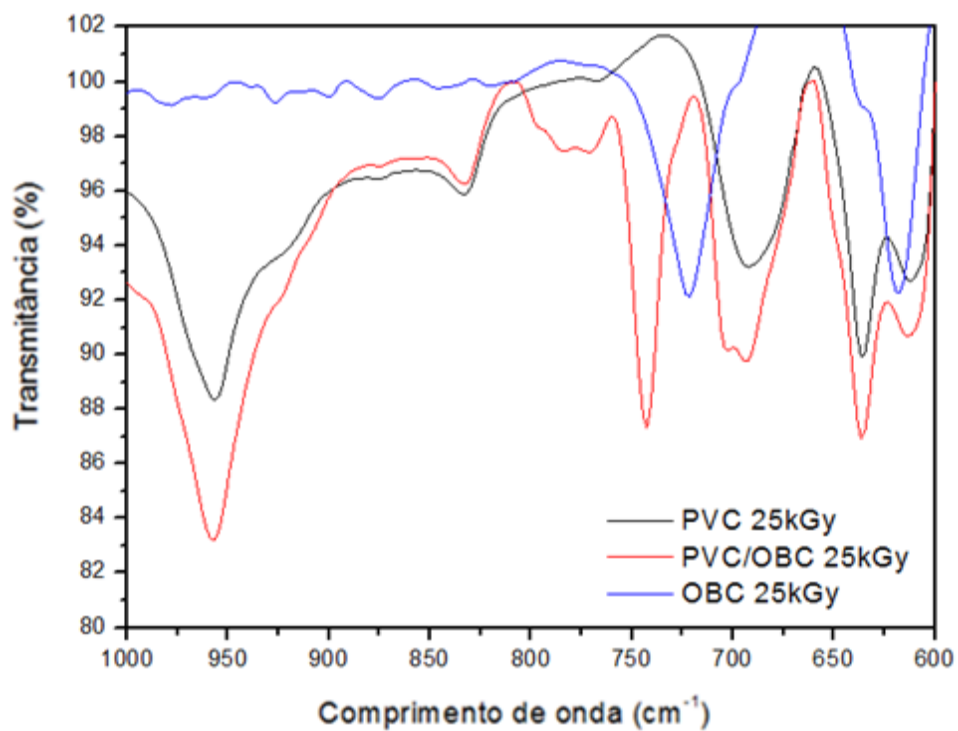
APÊNDICE A

FT-IR PVC, PVC/OBC e OBC irradiados na dose de 25kGy na região de frequência entre 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1}



APÊNDICE B

FT-IR PVC, PVC/OBC e OBC irradiados na dose de 25kGy na região de frequência entre 1000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .



APÊNDICE C

Tabela com o resumo dos resultados da viscosidade dos corpos de prova de PVC e PVC/OBC irradiado e não-irradiado		
Amostra	Dose (kGy)	Mv (g/mol)
PVC	0	41314±385
	10	45140±620
	25	46898±244
	50	46362±227
	100	49191±494
PVC/OBC	0	43047±420
	10	42804±927
	25	42814±350
	50	42524±228
	100	43423±297