

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO COMPOSTO POLI(CLORETO DE VINILA)-PENTÓXIDO DE NIÓBIO IRRADIADO COM RADIAÇÃO GAMA

ARAÚJO, Tiago Lopes¹; ALMEIDA, Yêda Medeiros Bastos de¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Pernambuco, tlopesaraujo@gmail.com, yedamba@gmail.com

RESUMO

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é empregado na fabricação de produtos para saúde, que podem ser esterilizados pelo método de irradiação gama. Todavia, esse tipo de radiação promove alterações na estrutura das cadeias poliméricas, sendo necessário adicionar determinadas substâncias à resina para estabilizar o material. O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica de filmes compostos de PVC-pentóxido de nióbio, contendo 1, 3 e 5 % (m/m) de pentóxido de nióbio, preparados pela técnica de casting solution e irradiados nas doses de 25 e 50 kGy. A exposição à radiação gama não causou mudanças significativas nas propriedades mecânicas avaliadas pelo ensaio mecânico de tração. A mesma exposição contribuiu para reduzir a energia de ativação do processo de desidrocloração e aumentar a energia de ativação do processo de quebra das sequências de polímeros, embora o óxido não tenha catalisado nenhum dos dois processos.

PALAVRAS-CHAVE: Poli(cloreto de vinila), Pentóxido de nióbio, Propriedades mecânicas, Estabilidade térmica.

1. INTRODUÇÃO

O PVC é um dos termoplásticos mais consumidos em todo o mundo, sendo utilizado na confecção de produtos para saúde.¹ Em geral, antes de serem consumidos, os produtos para a saúde precisam ser esterilizados, para a eliminação de potenciais fontes de contaminação e infecções. Um método limpo, seguro, rápido e relativamente barato para a esterilização do PVC é a irradiação gama. Porém, esse processo pode modificar as características e/ou as propriedades do polímero.² Para eliminar ou reduzir esses efeitos indesejáveis podem ser adicionados aditivos que protegerão o PVC.³

O uso de compostos inorgânicos em formulações poliméricas é interessante pelo fato de que eles são mais estáveis em condições de processamento adversas, como altas temperaturas e pressões.⁴ O processamento do PVC com aditivos ou reforços pode originar materiais que apresentam novas propriedades ou cujas características são melhores, para determinados fins, do que as do polímero puro, diversificando suas aplicações. Por isso, decidiu-se por empregar, neste trabalho, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) como carga mineral. A escolha desse óxido foi motivada pelo fato de que o Brasil é o principal produtor de Nb_2O_5 do mundo. Além disso, trata-se de um composto inorgânico inerte, atóxico, biocompatível e ainda pouco utilizado como reforço em compósitos poliméricos.⁵

2. METODOLOGIA

Os filmes de PVC foram preparados na temperatura ambiente por meio da dissolução de 1,50 g de PVC em pó ($M_v = 201$ kg/mol), em 40 mL de THF, com agitação e por 60 min, seguida da evaporação do solvente em placa de Petri (diâmetro de 13,8 cm e altura de 2,3 cm), em estufa com circulação e renovação de ar, na temperatura de 40°C e por 50 h. Por sua vez, os filmes compostos de PVC e Nb_2O_5 em pó (de estrutura cristalina monoclínica e diâmetro volumétrico médio de 77 μm) foram obtidos pela mesma técnica de *casting solution*, mas com uma etapa adicional na metodologia do preparo, que consistiu na adição da massa de Nb_2O_5 após os primeiros 40 min de agitação da solução polimérica, sendo mantido o tempo total de agitação em 60 min. Os percentuais de Nb_2O_5 nos filmes foram de 1, 3 e 5 % (m/m).

Os corpos de prova foram irradiados, em temperatura ambiente e na presença do oxigênio atmosférico, com radiação gama proveniente de uma fonte de cobalto-60 e sem atenuação. A taxa de dose foi de 6,13 kGy/h. O equipamento empregado foi o irradiador Gammacell Excell 220, da MDS Nordion. As doses estudadas foram 25 e 50 kGy.

O ensaio mecânico de tração foi realizado com os corpos de prova retangulares, em quadruplicata, utilizando a Máquina Universal EMIC, modelo DL-500MF, de acordo com a norma ASTM D-882, na temperatura

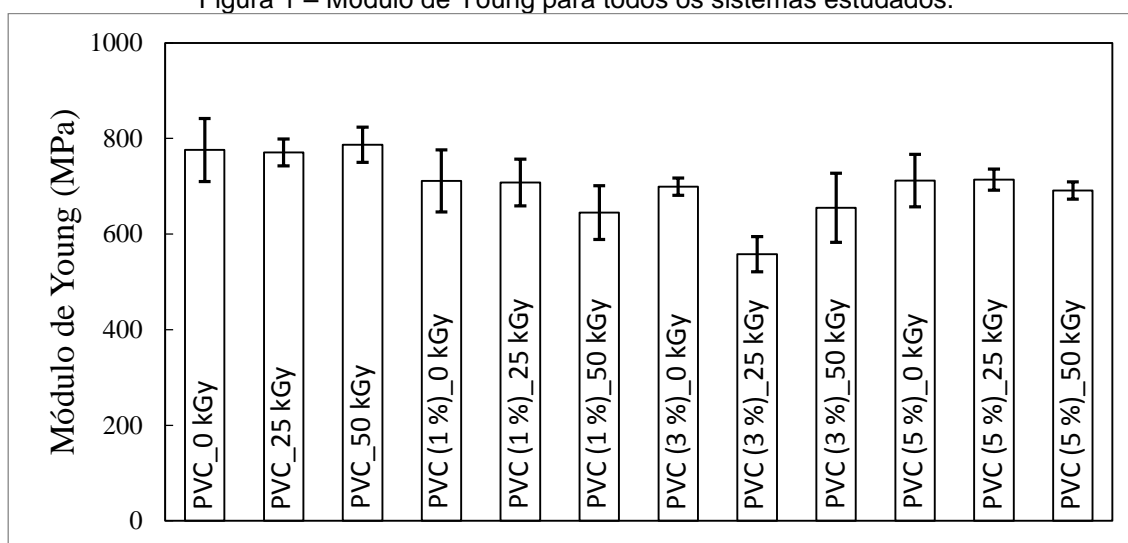
ambiente. Os parâmetros do ensaio foram: (a) velocidade da garra: 10 mm/min; (b) comprimento base: 30 mm e (c) dimensões: 60 mm de comprimento e 25 mm de largura.

Os ensaios de análise termogravimétrica (TG) foram feitos em um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TG-50, em cadinhos de platina. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, o intervalo de aquecimento foi de 40 a 650°C e empregou-se uma atmosfera de argônio com fluxo de 50 mL/min. Para cada amostra foi determinado o rendimento de formação de carvão (CR) e, a partir dele, calculado o LOI, empregando a Equação de van Krevelen e Hofzyer.⁶ O método de Broido foi aplicado para se determinar as energias de ativação de cada uma das duas etapas de degradação dos sistemas, a saber: desidrocloração e quebra das sequências de políenos.⁷

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 constam as médias e os respectivos desvios padrão dos módulos de Young para todos os sistemas estudados.

Figura 1 – Módulo de Young para todos os sistemas estudados.



Não houve alteração significativa no módulo de Young dos filmes de PVC após a irradiação gama. Também foi observado que a presença do Nb₂O₅ contribuiu para a redução do módulo de Young dos filmes. Em geral, o módulo de Young de corpos de provas contendo cargas particuladas é menor do que o do polímero isento delas, em razão da concentração de tensões nas vizinhanças das partículas e da transmissão ineficiente do esforço mecânico do polímero matriz para a partícula.⁸ A diminuição da resistência à tração dos filmes de PVC após a irradiação não foi estatisticamente significativa. Por outro lado, foi confirmado que as resistências à tração dos filmes de PVC contendo Nb₂O₅, expostos ou não à radiação gama, não diferiram entre si.

Também não existe diferença estatisticamente significativa entre os alongamentos percentuais dos filmes de PVC, irradiados ou não, concordando com o que foi observado para a tensão na força máxima e o módulo de Young. Por fim, foi igualmente confirmado que os alongamentos percentuais dos filmes contendo Nb₂O₅, expostos ou não à radiação gama, não diferiram, estatisticamente, entre si. Isso porque a presença de cargas minerais em formulações poliméricas contribui para o aumento da estabilidade dimensional do corpo de prova.⁹

Na Tabela 1 constam os valores de CR (obtidos na temperatura de 650°C) e os respectivos valores de LOI. Foi observado que, na medida em que o percentual de Nb₂O₅ presente no sistema aumentou, houve um ligeiro aumento do valor do LOI, embora o óxido não tenha exercido a função de retardante de chama, já que todos os valores de LOI foram menores que 27. Na Tabela 1 também constam os valores das energias de ativação do primeiro (desidrocloração) e de segundo (quebra das sequências de políenos) processos de degradação dos filmes.

Tabela 1 – CR, LOI e energias de ativação (E_A) relativas ao primeiro e ao segundo processo de degradação.

Sistema	CR	LOI	E_A da desidrocloreção (kJ/mol)	E_A da quebra das sequências de políenos (kJ/mol)
PVC_0 kGy	0,112	22,0	158	192
PVC_25 kGy	0,090	21,1	145	223
PVC_50 kGy	0,115	22,1	134	233
PVC (1 %)_0 kGy	0,141	23,1	165	211
PVC (1 %)_25 kGy	0,138	23,0	152	218
PVC (1 %)_50 kGy	0,125	22,5	131	245
PVC (3 %)_0 kGy	0,158	23,8	167	226
PVC (3 %)_25 kGy	0,147	23,4	142	221
PVC (3 %)_50 kGy	0,139	23,1	132	227
PVC (5 %)_0 kGy	0,164	24,0	174	217
PVC (5 %)_25 kGy	0,144	23,3	137	239
PVC (5 %)_50 kGy	0,183	24,8	120	248

Observou-se que a exposição à radiação gama dos filmes que não continham Nb_2O_5 contribuiu para reduzir a energia de ativação do processo de desidrocloreção em 15,19 % e aumentar a energia de ativação do processo de quebra das sequências de políenos em 21,35 %, comparando o sistema não irradiado com o irradiado com a dose 50 kGy. Por outro lado, o Nb_2O_5 contribuiu para aumentar a estabilidade térmica do PVC, tendo em vista que houveram aumentos de 10,13 % na energia de ativação da desidrocloreção e de 13,02 % na energia de ativação da quebra das sequências de políenos. Dessa forma, o óxido não atuou como catalisador nos filmes não irradiados em nenhum dos dois processos.

Entretanto, quando os dois efeitos estavam presentes, prevaleceu a influência da irradiação gama, resultando na diminuição da energia de ativação da desidrocloreção, sendo que a maior delas foi de 24,05 %, e no aumento da energia de ativação da quebra das sequências de políenos, sendo que o maior deles foi de 29,17 %.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da presença do Nb_2O_5 nos sistemas ter resultado na diminuição dos valores das propriedades mecânicas (tensão na força máxima, módulo de Young e alongamento percentual na força máxima) dos filmes em relação ao filme de PVC, as partículas do óxido contribuíram para que, em geral, não houvesse variação significativa nas mesmas após a irradiação dos materiais. A exposição dos filmes à radiação contribuiu para reduzir a energia de ativação do processo de desidrocloreção e aumentar a energia de ativação do processo de quebra das sequências de políenos. Por outro lado, foi demonstrado que o óxido não catalisou nenhum desses processos.

Agradecimentos

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Tiletron, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração e Universidade Federal Rural de Pernambuco.

5. REFERÊNCIAS

1. A. Rodolfo Jr.; L. H. I. Mei *Polimeros*. 2007, 17, 263.
2. C. T. Ratnam; K. Zaman *Polym. Degrad. Stabil.* 1998, 61, 47.
3. A. Castañeda-Facio; R. Benavides; M. Martínez-Pardo *Radiat. Phys. Chem.* 2014, 97, 75.
4. Z. X. Tang; B. F. Lv *Braz. J. Chem. Eng.* 2014, 31, 591.
5. I. Nowak; M. Ziolek *Chem. Rev.* 1999, 99, 3603.
6. M. Zarrinkhameh; A. Zandehnam; S. M. Hosseini *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 30, 295.
7. A. A. Broido *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 1969, 7, 1761.
8. R. F. Navarro, *Fundamentos de reologia de polímeros*, EDUCS, Caxias do Sul, 1997.
9. L. R. Nunes, *Tecnologia do PVC*, Braskem, São Paulo, 2006.