

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE FILMES DE POLI(CLORETO DE VINILA) ADITIVADO COM QUITOSANA POR ANÁLISE DE PCA

Raquel Marques dos Santos¹
Glória Maria Vinhas²
Yêda Medeiros Bastos de Almeida³
Antonio Gilson Barbosa de Lima⁴

RESUMO

Diante da grande utilização do PVC no cotidiano da vida moderna, faz-se necessário o estudo de novos aditivos que melhorem suas propriedades ampliando assim a sua aplicabilidade. A quitosana é um polímero natural, de fonte renovável, biodegradável, atóxico, biocompatível e apresenta propriedades antimicrobianas. Deste modo, este trabalho teve como objetivo principal avaliar a estabilidade de filmes de PVC aditivado com quitosana por FTIR e análise de PCA1s. Os filmes de PVC aditivado com a quitosana foram preparados pelo método de evaporação de solvente (1,2% m/m de quitosana) e suas propriedades foram avaliadas por espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Através da análise por componentes principais dos espectros dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana foi possível observar a formação de três agrupamentos distintos em relação às suas estruturas químicas. Além disso, foram evidenciadas diferenças dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana após a esterilização térmica. Após a irradiação foram evidenciadas diferenças entre os filmes de PVC e PVC aditivado com quitosana.

Palavras-chave: Poli(cloreto de vinila) (PVC); Quitosana; Filmes aditivados; Esterilização térmica; Radiação gama.

INTRODUÇÃO

O consumo aparente do poli(cloreto de vinila), PVC, no Brasil no ano de 2013 foi de aproximadamente 1.345.621 toneladas, com uma produção de 865.671 toneladas, importando de 484.246 toneladas e exportando 2.179 toneladas, com uma demanda de 12% superior à demanda do ano anterior. O uso do PVC cresce a uma taxa de 7% ao ano, graças à excelente relação custo-benefício e ao fato de não haver outro material que possa ser modificado por aditivos na mesma extensão do PVC (BRASKEM, 2013; INSTITUTO DO PVC, 2015).

O PVC é considerado um dos polímeros mais versáteis, dada a sua possibilidade em interagir com diversos aditivos, o que pode modificar suas características dentro de um vasto

¹ Doutoranda do Curso de Engenharia de Processos da Universidade Federal-PE, raquelmarques_santos@outlook.com;

² Prof^a Doutora do Curso de Eng. Química da Universidade Federal - PE, gmvinhas@yahoo.com.br;

³ Prof^a Dr^a do Curso de Eng. Química da Universidade Federal - PE, yeda@ufpe.br;

⁴ Prof^o Dr^o do Curso de Eng. Processos da Universidade Federal de Campina Grande- PB, antonio.gilson@ufcg.edu.br;

espectro de propriedades, apresentando-se desde um material rígido ao extremamente flexível e, portanto, sendo utilizado em aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos, para uso na construção civil, até em brinquedos e filmes flexíveis utilizados nos acondicionamentos de sangue, soro e plasma (RODOLFO Jr; NUNES, ORMANJI, 2006). É amplamente empregado tanto nas áreas médicas e alimentícias quanto na construção civil, nas embalagens, nos calçados, nos fios e nos cabos, revestimentos, indústria automobilística, etc, onde sua presença tem sido tão necessária quanto indispensável. Na área médica, onde é utilizado há várias décadas, não existe produto melhor e mais seguro para ser usado em bolsas de sangue e soro, tubos endotraqueais, cateteres cardiovasculares, entre várias outras aplicações (INSTITUTO DO PVC, 2015).

Os produtos utilizados na área médica confeccionados com PVC necessitam ser submetidos ao processo de esterilização para garantir a ausência de formas microbiológicas de vida. A esterilização auxilia a romper a cadeia da infecção e a prevenir doenças. É o processo pelo qual todos os organismos, mesmos os esporos, são inativados (TAYLOR *et al.*, 2011).

A esterilização do PVC por calor úmido ou à radiação gama, sem a adição de estabilizantes, dependendo da intensidade da radiação gama e do tempo de exposição, pode provocar a desidrocloração, resultando na formação de sequências poliênicas ou formação de ligações cruzadas na cadeia, levando a um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração para tons de amarelo, até o marrom escuro (RODOLFO Jr, 2010). Para suprimir ou minimizar alterações no PVC causadas pela esterilização por radiação gama ou térmica são utilizados aditivos estabilizantes.

Diante da vasta utilização do PVC nas diversas áreas do conhecimento, em especial nas áreas médicas e alimentícias, faz-se necessário o estudo de novos aditivos que confira a esse polímero características estáveis à esterilização térmica e a radiação gama, impedindo ou minimizando a sua degradação mediante a exposição a esses diferentes processos. Assim o presente trabalho propõe a aditivação do PVC com a quitosana, já que a mesma apresenta propriedades muito interessantes, tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixas toxicidade e alergenicidade e atividades antimicrobiana e hemostática, que abrem grandes perspectivas para aplicações nas áreas médica, na agricultura, nas indústrias alimentícias e de cosméticos. A quitosana também possui a capacidade de interagir com diferentes substâncias, tais como lipídeos, proteínas, corantes, íons metálicos, herbicidas e pesticidas, o que indica potenciais aplicações voltadas à concentração, recuperação, análise e separação dessas substâncias bem como à descontaminação de efluentes industriais (CAMPANA FILHO *et al.*, 2007).

Assim, esse trabalho teve como objetivo geral avaliar a estabilidade de filmes de PVC aditivados com quitosana frente aos processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama por análise de componente principal.

METODOLOGIA

A quitosana utilizada neste trabalho foi a de massa molar média, com grau de desacetilação de 75-85%, na forma de pó, da Marca Sigma-Aldrich. O Ácido Acético P.A. e o Tetrahydrofurano P.A. foram da Marca Vetec Química Fina Ltda. O PVC foi fornecido pela Tiletron. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos sem preparação prévia.

Para os filmes de PVC puro utilizou-se 1,7 g de pó de PVC, que foram dissolvidos em 40 mL de THF (tetrahydrofurano) em um frasco de Erlenmeyer de 250 mL, sob agitação magnética, até total dissolução do pó, sendo seguida a solução transferida para uma placa de Petri ($\varnothing = 15$ cm) que foi mantida a temperatura ambiente, sem controle da umidade, até total evaporação do solvente. Os filmes foram preparados pelo método de evaporação do solvente. Foram confeccionados 30 filmes de PVC puro.

Os filmes de quitosana foram obtidos dissolvendo-se 1 g de quitosana em solução de 0,5% de ácido acético, sob agitação magnética durante uma hora. Após a dissolução completa, a solução foi vertida em uma placa de Petri ($\varnothing = 15$ cm), e seca em estufa a 40°C até completa evaporação da água e formação do filme. Os filmes foram preparados pelo método de evaporação do solvente. Foram produzidos 10 filmes de quitosana.

Foram dissolvidas 1,7 g de PVC (pó) em 40 mL de THF sob agitação magnética até total dissolução do PVC. Em seguida foi adicionada a essa solução 2 mL de ácido acético para diminuição do pH da solução (4,0) sob agitação magnética por 30 minutos. Logo mais foi adicionada 1mL de solução de quitosana a essa mistura e mantida a agitação magnética por cerca de 2 horas. Após esse processo a solução foi transferida para uma placa de Petri e mantida a temperatura ambiente para evaporação do solvente.

Os filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana foram submetidos à esterilização em autoclave da Marca Fanem (modelo 415). O processo consistiu no aquecimento até 120 °C, sob pressão de 1 atm. Nessas condições os filmes foram mantidos por 15 minutos. Sendo em seguida, a autoclave desligada, aberta a válvula de escape do vapor até seu resfriamento. Uma vez resfriada, os filmes foram retirados.

Os filmes foram irradiados à temperatura ambiente nas doses de 25, 50 e 75 kGy. A radiação foi realizada com os raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co em equipamento

da Marca “Gamacel” (modelo GC 220), localizado no Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco. Foram irradiados 5 filmes para cada dose.

As análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizadas em espectrômetro da Marca Perkin Elmer (modelo Spectrum 400 FT-IR/ FT-NIR), com o acessório de reflexão total atenuada horizontal (*Horizontal Attenuated Total Reflectance-HATR*). As medidas foram realizadas no infravermelho médio sob as seguintes condições: comprimento de onda na faixa de medida de 4000 a 650 cm^{-1} ; número de Scans: 16; resolução: 4 cm^{-1} ; tipo de medida: Reflectância Total Atenuada; unidade de medida: %T; formato do resultado: DX.

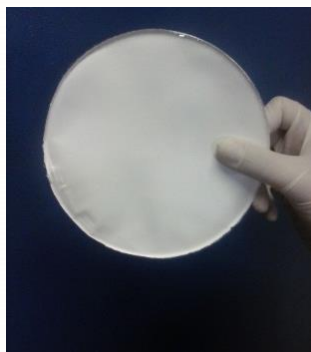
A avaliação dos espectros obtidos por infravermelho médio dos filmes de PVC puro, quitosana pura e PVC aditivado com quitosana, antes e após os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama foi feita pela técnica estatística multivariada de Análise por Componentes Principais (PCA). Esta técnica fundamenta-se em reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados com o mínimo de perda de informações, através de uma projeção em eixos ortogonais (WU; MASSART; JONG, 1997; MOITA NETO, 1998). Os cálculos foram feitos empregando o programa computacional “*Unscrambler 7.6*”. Antes da realização da PCA, os espectros foram submetidos ao pré-processamento suavização com filtro Savitzky-Golay, com janela de 7 pontos e polinômio de 2ª ordem combinada com a variação normal padrão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da análise das características físicas (transparência, uniformidade e coloração) foi padronizada a quantidade de solução quitosana (2 mL, equivalente a 1,2% m/m) adicionada à solução de PVC e foram produzidos os filmes de PVC aditivado com a quitosana seguindo a metodologia 3 descrita no capítulo materiais e métodos.

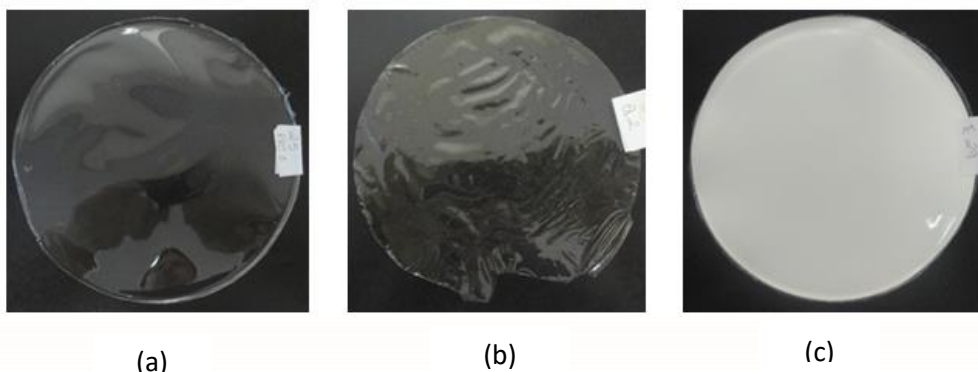
A Figura 1 mostra a fotomicroscopia do filme obtido a partir da metodologia 3. O mesmo apresentou-se uniforme, opaco, de coloração branca. Provavelmente a quitosana não precipitou, pois houve diminuição do pH da solução de 7,0 para 4,0. Segundo Damian e colaboradores (2005) a quitosana é insolúvel em água, em solventes orgânicos e em bases, mas é solúvel na maioria das soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6,0. O ácido acético e o fórmico são os mais usados para a solubilização da quitosana.

Figura 1: Fotomacroscopia do filme PVC aditivado com a quitosana utilizando a metodologia 3.



Os filmes de PVC, quitosana e de PVC aditivado com quitosana estudados neste trabalho são apresentadas na Figura 2. Quanto ao aspecto, os filmes de PVC (Figura 2 a) apresentaram-se homogêneos, transparentes e sua espessura média foi de $0,08 \pm 0,02$ mm. Os filmes de quitosana (Figura 2 b) apresentaram-se homogêneos, transparentes, com espessura média de $0,06 \pm 0,03$ mm. Os filmes de PVC aditivado com quitosana (Figura 2 c) apresentaram-se homogêneos, opacos, com espessura média foi de $0,27 \pm 0,05$ mm. A opacidade do filme pode ser atribuída à adição do ácido acético. Foram produzidos 30 filmes de PVC puro, 10 filmes de quitosana e 30 filmes de PVC aditivado com quitosana.

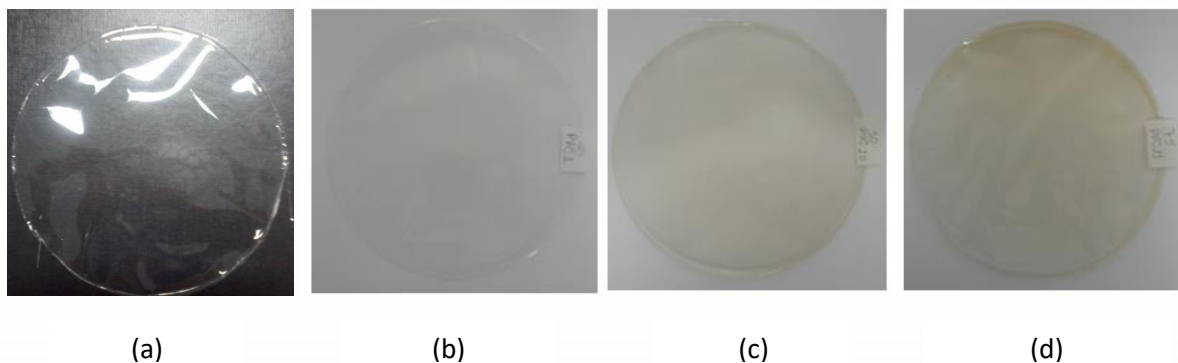
Figura 2: Fotomacroscopia de filmes de PVC (a); quitosana (b); PVC aditivado com quitosana (c).



A Figura 3 apresenta a fotomacroscopia dos filmes de PVC após o processo de exposição à radiação gama. Pode-se notar que a partir da dose de 50 kGy houve mudança de coloração, passando de transparente para marrom claro e tornando-se mais escuro para a dose de 75 kGy. Essa característica indica uma possível degradação para essas doses, pois segundo

Rodolfo Jr e Mei (2007) e De Paoli (2008), a mudança de coloração é uma das características que indicam degradação.

Figura 3: Fotomacroscopia dos filmes de PVC expostos a diferentes doses de radiação gama: (a) 0 kGy; (b) 25 kGy; (c) 50 kGy; (d) 75 kGy.

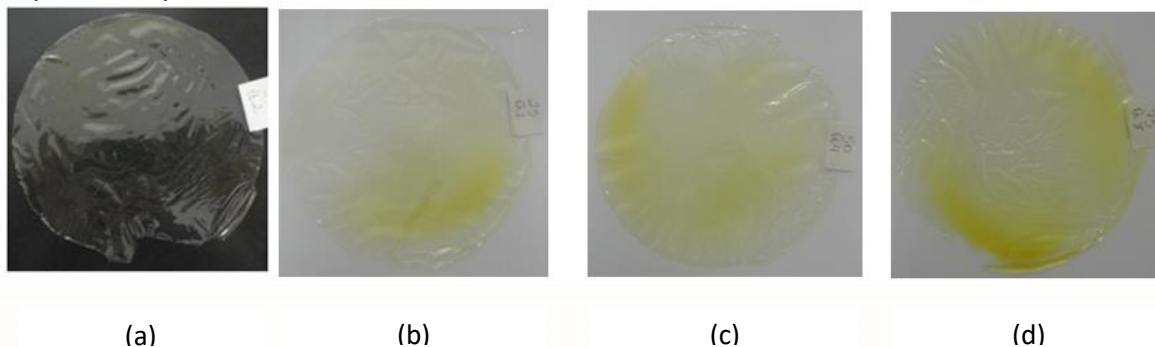


Esses resultados estão de acordo com os autores Campi e colaboradores (2014) que observaram alterações na coloração de suas amostras de PVC quando foram expostas às doses crescentes de radiação (0, 50, 100, 250 e 500 kGy), ocorrendo a mudança da coloração branca (dose: 0 kGy) para castanho que variou do claro ao escuro de acordo com o aumento da dose. Provavelmente, devido o processo de desidrocloração.

A desidrocloração envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica, sendo formada uma ligação dupla entre os átomos de carbono nas posições em que os dois átomos estavam originalmente ligados; desenvolve-se deste modo uma estrutura de cloro alílico com o próximo átomo de cloro da cadeia polimérica, sendo que o átomo de cloro está altamente ativado, e dá continuidade ao processo de degradação. O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de duplas ligações conjugadas formadas nesse processo (BRAUN; BEZDADEA, 1986; CLOUGH *et al.*, 1995; CLOUGH *et al.*, 1996; CAMPI *et al.*, 2014).

As fotomacroscopias dos filmes de quitosana antes e após o processo de exposição à radiação podem ser observados na Figura 4 (a, b, c, d). Esses filmes tomaram coloração amarelada, e a intensidade do tom da cor aumentou em função do aumento da dose empregada. O amarelamento é uma característica da degradação (De Paoli, 2008). O efeito de escurecimento sobre o filme de quitosana, como resultado da exposição aos raios gama pode ser atribuído ao aumento da concentração de $C=O$ no filme, que aumenta conforme o aumento da dose de irradiação, devido à reação de cisão em cadeia. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Zainol, Akil e Mastor (2009).

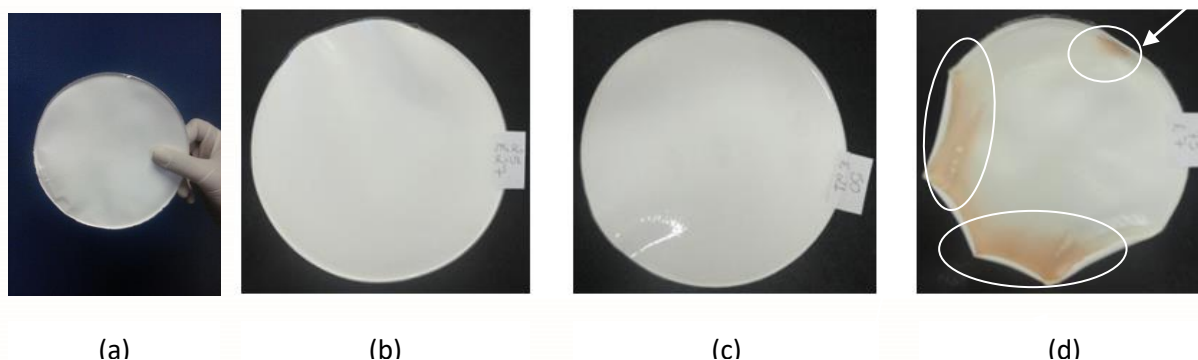
Figura 4: Fotomicroscopia dos filmes de quitosana irradiados a distintas doses: 0 kGy (a); 25 kGy (b); 50 kGy (c); 75 kGy (d).



Os filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após o processo de exposição à radiação gama são mostrados na Figura 5 (a, b, c, d). Como se observa a mudança de coloração ocorreu apenas para o filme irradiado com a dose de 75 kGy, apresentando partes marrons, que podem ser atribuídas à degradação. Indicando uma possível estabilização para as doses de 25 e 50 kGy.

Com base nos resultados apresentados pode-se perceber visualmente que a coloração dos filmes de PVC mais afetados pela exposição aos raios gama foram os para doses de 50 e 75 kGy, os irradiados a 25 permaneceram intactos. Os filmes de quitosana todos foram afetados. Os filmes de PVC aditivados com quitosana que apresentaram maiores alterações pela exposição à radiação gama foram apenas os irradiados com dose de 75 kGy.

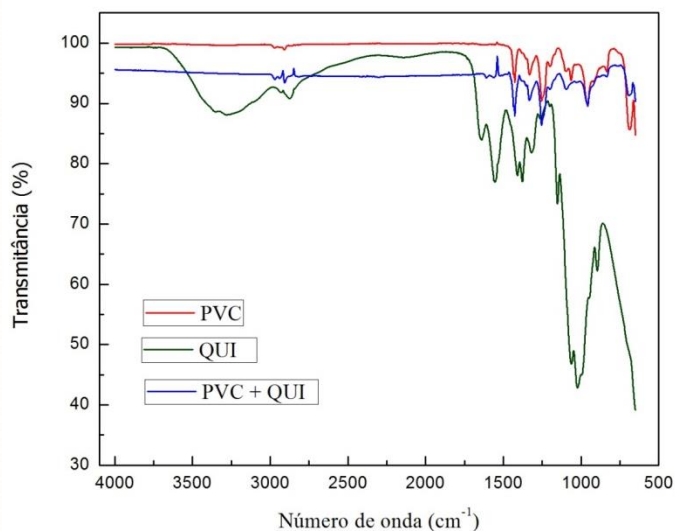
Figura 5: Fotomicroscopia dos filmes de PVC aditivados com quitosana expostos a diferentes doses de radiação: 0 kGy (a); 25 kGy (b); 50 kGy (c); 75 kGy (d).



Os espectros dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana nas regiões de 4000 a 650 cm^{-1} , são apresentados na Figura 6. As principais bandas encontradas para os filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana estão de acordo com as encontradas na literatura (BELTRÁN; MARCILLA; GARCIA, 1997). Pode-se observar que os espectros

de infravermelho dos filmes de PVC aditivados com a quitosana são semelhantes às bandas do filme de PVC puro, pois devido à baixa percentagem de quitosana na mistura dificultou a captação de bandas características da mesma.

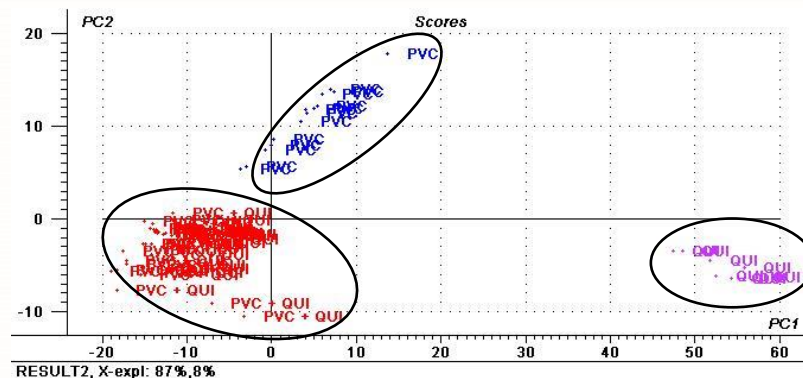
Figura 6: Espectros de infravermelho de filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com a quitosana ampliação dos espectros entre 4000 a 650 cm^{-1} .



Foi utilizada a técnica de análise de componentes principais (PCA), como uma ferramenta quimiométrica que avalia o espectro de infravermelho, incluindo todas as bandas vibracionais, e as amostras com as mesmas bandas são agrupadas como sendo pertencente ao grupo de amostras quimicamente semelhantes. O resultado da PCA para os espectros dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana, está apresentado na Figura 18.

A percentagem de variância (índice de explicabilidade da validade da técnica) explicada pelas PC1 e PC2 é, respectivamente, 87 e 8%. Os gráficos dos escores da PC1 x PC2 (Figura 7) evidenciou a formação de três agrupamentos distintos entre PVC (azul), quitosana (roxo) e PVC aditivado com quitosana (vermelho). Nesta Figura a PC1 foi responsável por separar as amostras de PVC e PVC aditivado com quitosana das amostras quitosana pura. A PC2 separou as amostras de PVC das amostras de PVC aditivado com a quitosana. Na porção superior do gráfico de escores estão às amostras de PVC e na porção inferior estão às amostras do PVC aditivado com a quitosana e a quitosana pura.

Figura 7: Escores de PC1 X PC2 referente aos espectros dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana.

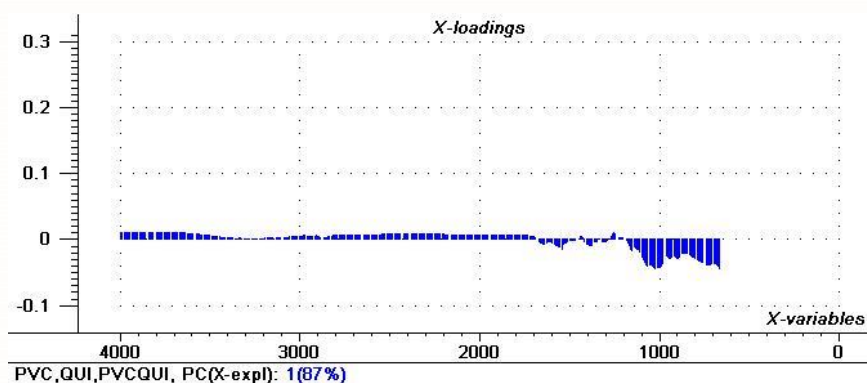


A Figura 8 apresenta o gráfico de peso dos escores da PCA, que destacou uma região que vai de 1200 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , onde se encontram as principais variáveis responsáveis pela formação dos agrupamentos observados entre as amostras no gráfico dos escores são elas 1021 cm^{-1} referente ao estiramento C-O-C presente na quitosana e 659 cm^{-1} referente ao estiramento C-Cl presente no PVC, que estão localizadas na parte negativa do gráfico dos pesos.

Através da análise da PCA notou-se a presença da quitosana no filme de PVC aditivado.

Após os processos de esterilização térmica a que os filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com a quitosana foram expostos, obteve-se os espectros de infravermelho individualmente. Essas novas medidas foram feitas para possível avaliação de alterações químicas na estrutura dos polímeros.

Figura 8: Gráfico de peso dos escores da PCA das amostras dos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana.



Na Figura 9 são apresentados os espectros de PVC antes e após o processo de esterilização térmica (121 °C). Foi notado um pico próximo à banda 2720 cm^{-1} que pode estar referido à formação do grupo aldeído por meio do estiramento C—H, observou-se ainda picos próximos às bandas 2355 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} que podem ser decorrido de ruídos provocados pelo equipamento de análise. Apareceram também picos por volta de 1500 a 1750 cm^{-1} que podem estar associados à formação de cetonas a partir do estiramento de C=O e formação de duplas ligações através do estiramento C=C, respectivamente, resultados da degradação térmica sofrida. Esse fato foi descrito também por Haslam, Willis e Squirrel, 1981.

A PCA dos espectros dos filmes de PVC antes e após o processo de esterilização térmica encontra-se na Figura 10. A Figura dos escores PC1 x PC2 evidenciou a formação de dois grupos distintos indicando uma possível degradação química após a esterilização térmica. O que definiu a formação dos dois grupos foi a PC2. A porcentagem de variância explicada pelas PC1 e PC2 são, respectivamente, 83% e 14%. Na porção superior do gráfico de escores estão às amostras de PVC esterilizados termicamente e na parte inferior estão às amostras de PVC.

Figura 9: Espectros dos filmes de PVC in natura (vermelho); estéril (azul).

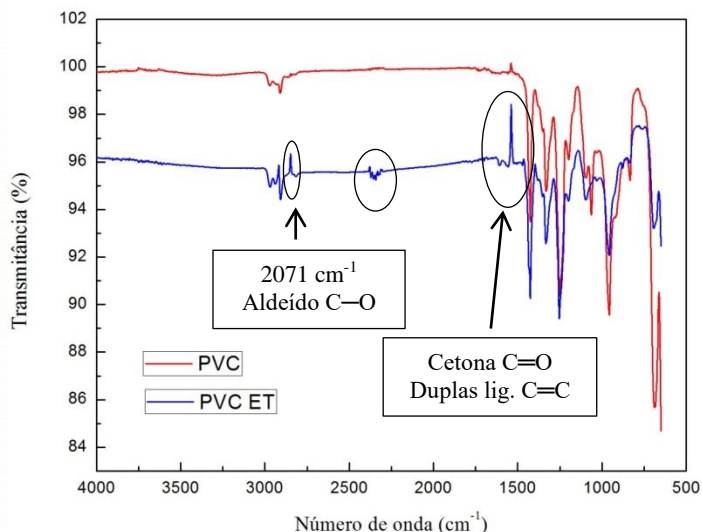
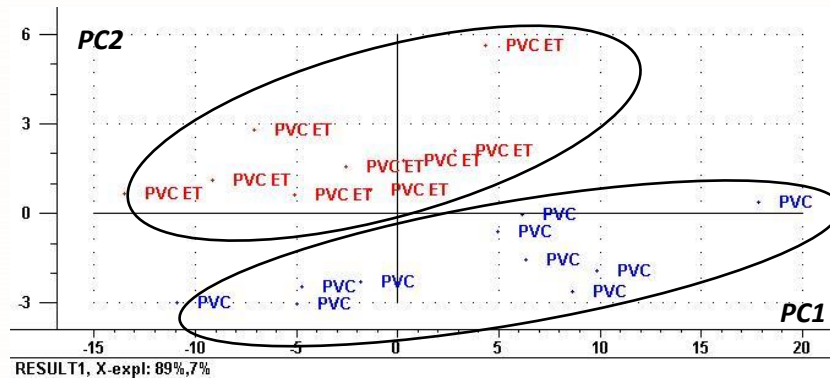
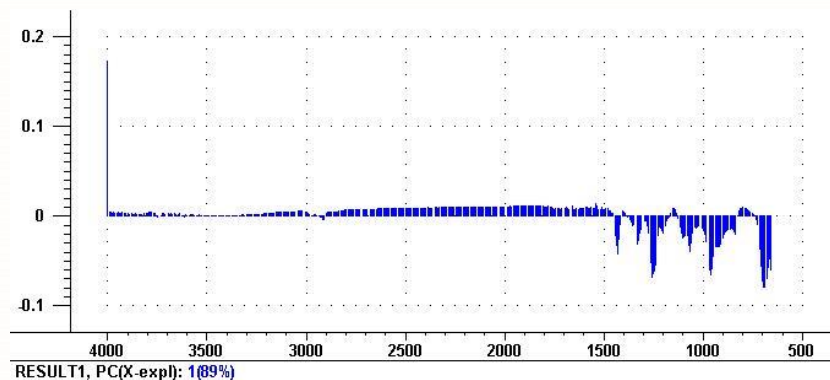


Figura 10: Escores de PC1 X PC2 referente filmes de PVC esterilizados e não esterilizados termicamente.



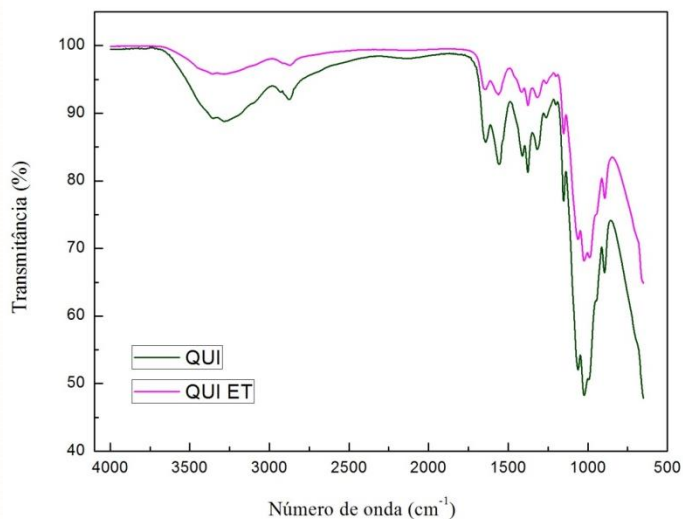
Na Figura 11 apresenta-se o peso dos escores da PCA dos espectros dos filmes de PVC, na qual, destacou-se uma região que vai de 1500 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , onde se encontram as principais variáveis responsáveis pela formação dos agrupamentos observados entre as amostras no gráfico dos escores, que são 1428 cm^{-1} referente à deformação CH_2 , 1333 cm^{-1} e 1252 cm^{-1} referentes à deformação C-H do CHCl , 958 cm^{-1} referente ao CH_2 e 682 cm^{-1} referente ao estiramento C-Cl, todas essas bandas encontram-se na parte superior do gráfico.

Figura 11: Gráfico de pesos dos escores da PCA das amostras dos filmes de PVC e PVC ET.



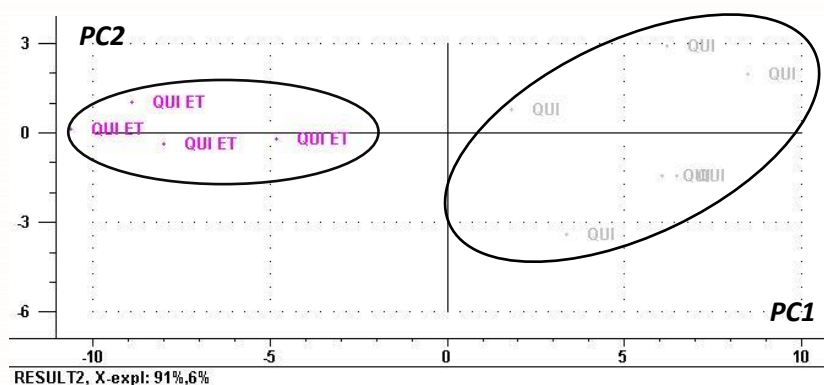
Na Figura 12 estão apresentados os espectros da quitosana antes e após o processo de esterilização térmica. Não foi possível detectar nenhuma degradação por meios dos espectros. O espectro de cor verde representa a quitosana antes do processo de esterilização térmica e a cor rosa representa o espectro da mesma após esse processo. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Corazzari e colaboradores (2015).

Figura 12: Espectros do filme de quitosana antes (QUI) e após o processo de esterilização térmica (QUI ET).



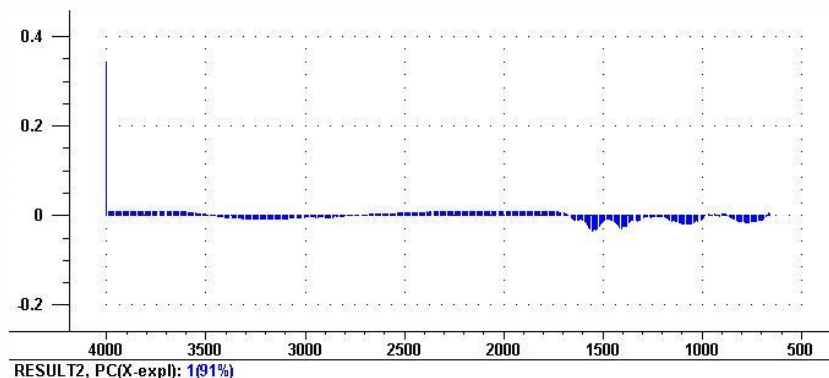
A partir da análise da PCA dos espectros da quitosana antes e após o processo de esterilização térmica (Figura 13), pode-se perceber a formação de dois grupos distintos indicando degradação térmica. O que definiu a formação dos dois grupos foi praticamente a PC1. A porcentagem de variância explicada pelas duas primeiras PC1 e PC2 são, respectivamente, 92% e 6%. Se encontrando no lado esquerdo do gráfico o grupo da quitosana esterilizada termicamente e do lado direito a quitosana sem esterilização.

Figura 13: Escores de PC1 X PC2 referente às amostras de filmes de QUI e QUI ET.



O diagrama dos pesos (Figura 14) destacou que as principais variáveis responsáveis pela formação dos agrupamentos observados entre as amostras no gráfico dos escores são elas 1550 e 1408 cm^{-1} , referente ao grupo $-\text{NH}_2$ e CH_2 , respectivamente, que estão localizadas na parte inferior do diagrama.

Figura 14: Pesos dos escores da PCA dos filmes de quitosana antes e após o processo de esterilização térmica.



Para o filme de PVC aditivado com a quitosana foi possível observar uma pequena diferença entre os espectros antes e após o processo de esterilização térmica (Figura 15). No espectro do filme esterilizado mostrou a presença de um ruído por volta da banda 2300 cm^{-1} .

A PCA dos espectros dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após a esterilização térmica se encontra na Figura 16. Pode-se ver a formação de dois grupos distintos caracterizando uma possível mudança referente às vibrações dos grupos funcionais na estrutura química dos polímeros, após o processo de esterilização térmica. A PC1 foi responsável pelo agrupamento das amostras. As porcentagens de variância explicada pelas PC1 e PC2 são, respectivamente, 90% e 7%.

Figura 15: Espectro do filme de PVC aditivado com quitosana (PVC-QUI; PVC-QUI ET).

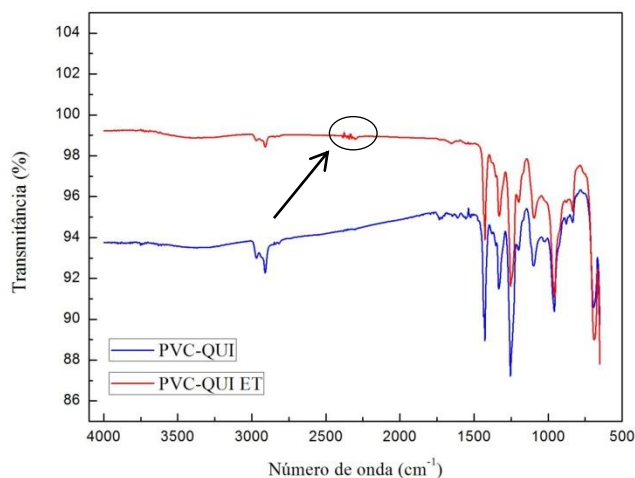
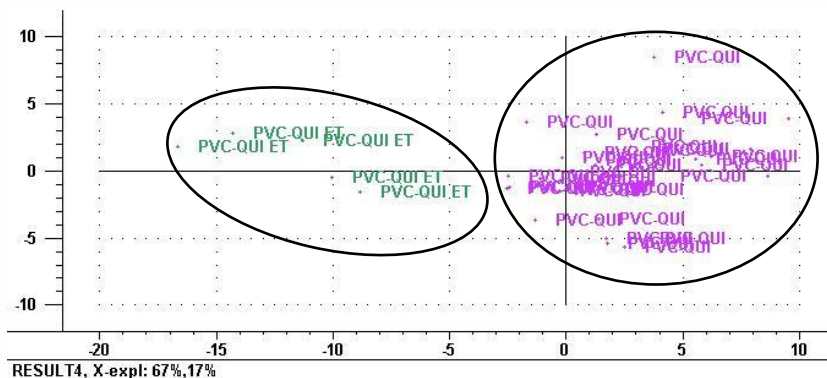
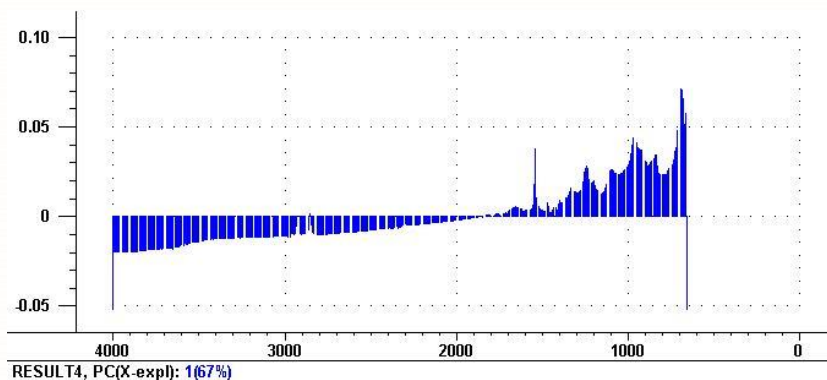


Figura 16: Escores de PC1 X PC2 referente aos espectros das amostras dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após a esterilização térmica.



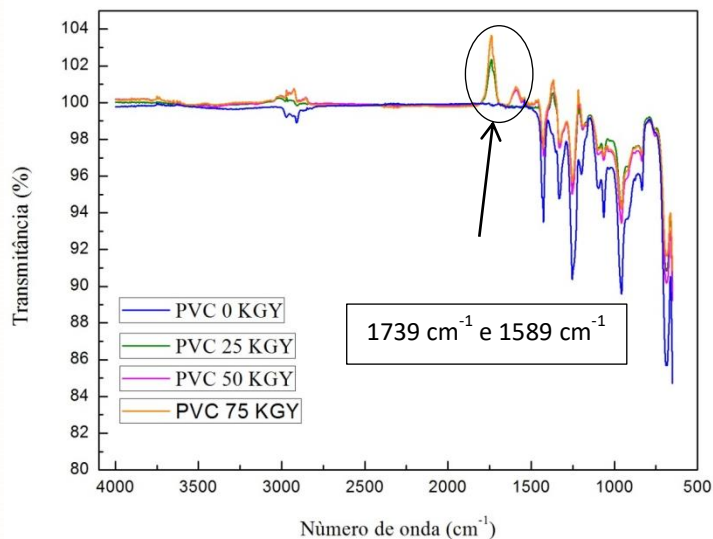
O peso dos espectros da PCA para os filmes de PVC aditivado com a quitosana é apresentado na Figura 17. Destacou-se que as principais variáveis responsáveis pela formação dos agrupamentos observados entre as amostras no gráfico dos escores são 1537, 1235, 952 e 688 cm^{-1} , referente ao grupo NH_2 , deformação CH do CHCl , rotação CH_2 e estiramento C-Cl, respectivamente, que estão localizadas na parte superior do gráfico.

Figura 17: Pesos dos escores da PCA dos filmes de PVC aditivados com quitosana antes e após o processo de esterilização térmica.



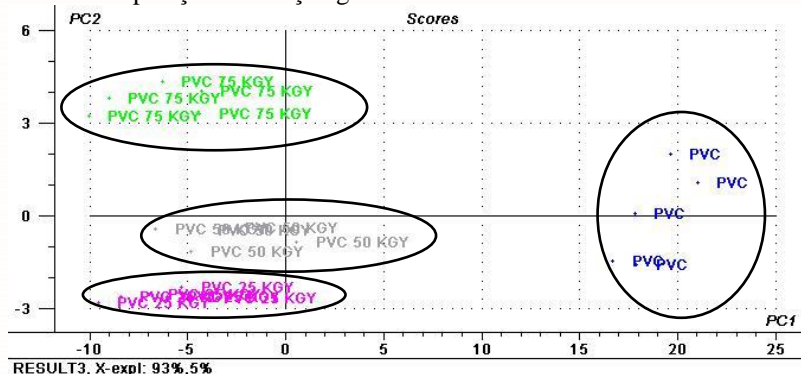
O espectro do PVC após o processo de esterilização por radiação gama para as doses de 25, 50 e 75 kGy, mostrou a presença de dois picos característicos de degradação para as bandas 1739 cm^{-1} e 1589 cm^{-1} (Figura 18). Segundo Haslan, Willis e Squirrel (1981) esses picos referem-se, respectivamente, ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ decorrente da formação de ácidos alifáticos e estiramento $\text{C}=\text{C}$ referente à formação de duplas ligações.

Figura 18: Espectros do PVC irradiados a diferentes doses: 0, 25, 50 e 75 kGy.



A PCA desses espectros mostraram a formação de quatro grupos distintos de acordo com as doses inferidas, indicando alterações nos espectros, provavelmente ocasionados por uma possível degradação (Figura 19), confirmada pelo amarelamento dos filmes após exposição nas doses de 50 e 75 kGy. A definição dos grupos foi reduzida pela PC 1 com 93% de porcentagem de variância e a PC2 com 5%. A PC1 separou os três grupos irradiados (lado esquerdo) do grupo não irradiado (lado direito). A PC2 separou as amostras irradiadas de acordo com as doses de 25, 50 e 75 kGy.

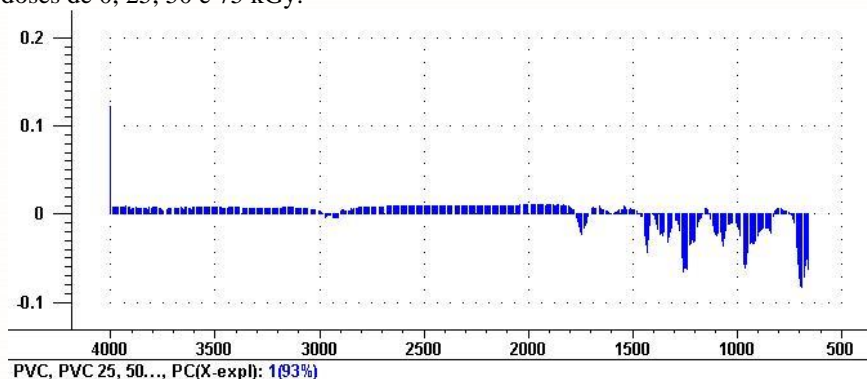
Figura 19: Escores de PC1 X PC2 referente aos filmes de PVC antes e após o processo de exposição à radiação gama.



O diagrama dos pesos (Figura 20) destacou que as principais variáveis responsáveis pela formação do agrupamento observado entre as amostras no gráfico dos escores são 1538, 958 e 698 cm^{-1} , referente à deformação CH do CHCl , rotação CH_2 e estiramento C-Cl,

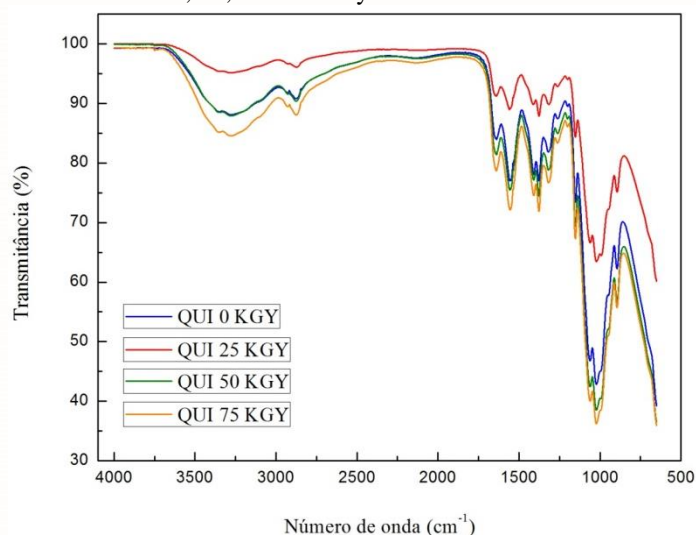
respectivamente, que estão localizadas na parte inferior do gráfico. Esse resultado confirma o que foi inicialmente discutido anteriormente, apresentado na Figura 11, referente a uma possível degradação dos filmes revelada pelas alterações da cor das suas amostras em doses crescentes de radiação.

Figura 20: Peso dos escores da PCA dos filmes de PVC expostos a radiação gama com as doses de 0, 25, 50 e 75 kGy.



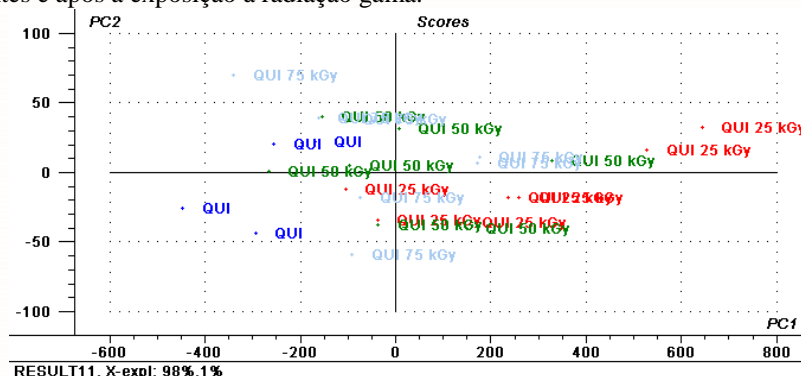
Os espectros para os filmes de quitosana nas doses 0, 25, 50 e 75 kGy são apresentados na Figura 21. Para os espectros da quitosana não foi possível identificar alterações entre as doses.

Figura 21: Espectros da quitosana para os filmes irradiados a diferentes doses: 0, 25, 50 e 75 kGy.



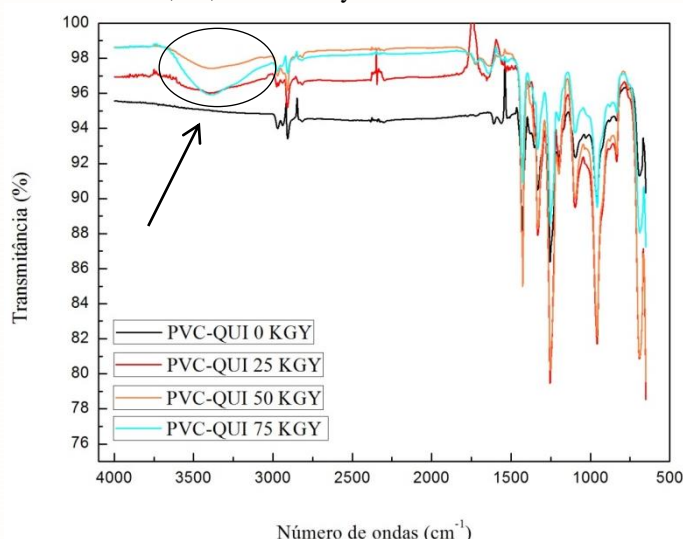
Como pode ser visto pela PCA (Figura 22) a radiação gama nas doses avaliadas não provocaram alterações significativas nos espectros, pois não houve a separação de grupos por dose de radiação.

Figura 22: Escores de PC1 X PC2 referente às amostras de filmes da quitosana antes e após a exposição à radiação gama.



Os espectros obtidos para os filmes de PVC aditivado com quitosana irradiados com 0, 25, 50 e 75 kGy são apresentados na Figura 23. Observa-se, que nas doses utilizadas há um aumento no pico referente à hidroxila da quitosana, banda 3287 cm^{-1} , de acordo com o aumento da dose de radiação. Provavelmente pode ter ocorrido a cisão de ligações glicosídicas que levou à formação do grupo hidroxila resultando na degradação da quitosana como mostrado por Wasikiewicz *et al.*, (2005).

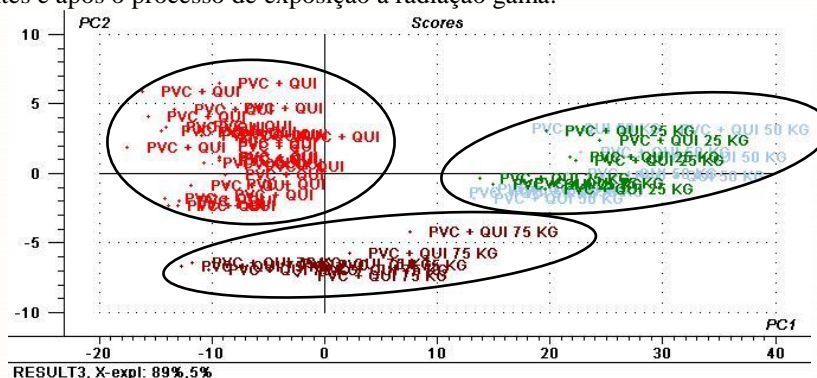
Figura 23: Espectros de PVC aditivado com quitosana irradiados a diferentes doses: 0, 25, 50 e 75 kGy.



A PCA dos espectros dos filmes de PVC aditivado com quitosana encontra-se na Figura 24. Pode-se ver a formação de três grupos distintos. Sugerindo que houve mudança nas vibrações da estrutura química do polímero, após o processo de exposição à radiação gama, confirmando os resultados de amarelamento encontrados anteriormente, indicando

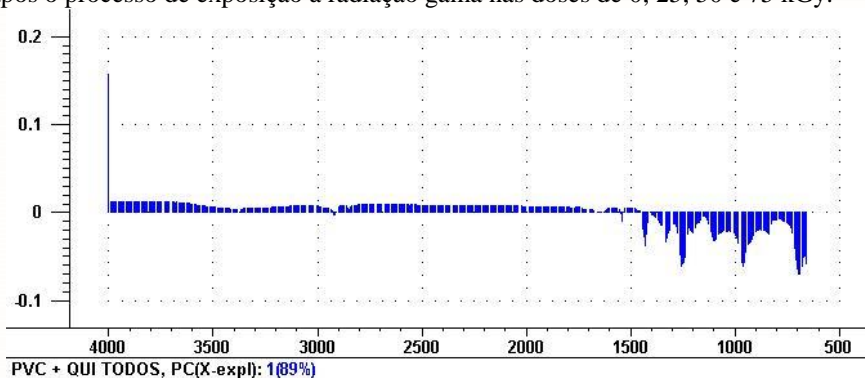
degradação. Os grupos formados foram: PVC aditivado com quitosana (vermelho) que se encontra na esquerda da PC1, PVC aditivado com quitosana irradiados com as doses de 25 e 50 kGy (verde e cinza claro, respectivamente) que se encontra no lado direito da PC1 e PVC aditivado com quitosana irradiado a 75 kGy (marrom) localizado na parte inferior da PC2. A porcentagem de variância explicada pelas das PC1 e PC2 são, respectivamente, 89% e 5%.

Figura 24: Escores da PC1 X PC2 dos filmes de PVC aditivado com quitosana antes e após o processo de exposição à radiação gama.



O diagrama dos pesos (Figura 25) destacou que as principais variáveis responsáveis pela formação do agrupamento observado entre as amostras no gráfico dos escores são 1427 cm^{-1} referente à deformação CH_2 , 1257 e 1238 cm^{-1} referente à deformação do C-H do CHCl e as bandas 698 e 655 cm^{-1} referente ao estiramento C-Cl, que são bandas características do PVC puro, e estão localizadas na parte inferior do gráfico. Essas características são semelhantes as dos filmes de PVC expostos ao processo de exposição à radiação gama.

Figura 25: Pesos dos escores da PCA dos filmes de PVC aditivado com quitosana após o processo de exposição à radiação gama nas doses de 0, 25, 50 e 75 kGy.



Por meio dos resultados obtidos fica expressiva a importância do estudo da PCA's, pois através dela podem-se observar as possíveis alterações nas vibrações das estruturas

químicas dos polímeros que os processos de esterilização térmica ou exposição à radiação gama causaram nos filmes de PVC, quitosana e PVC aditivado com quitosana, que não foram evidenciadas apenas pelos espectros dos filmes.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises das PCA's feitas partir dos espectros de infravermelho das amostras dos filmes de PVC antes e após os processos de esterilização térmica mostraram a formação de dois grupos, e após a exposição aos raios gama mostraram a formação de quatro grupos. As PCA's dos filmes de quitosana apenas identificou a formação de grupos para os filmes esterilizados termicamente. E para os filmes de PVC aditivado com a quitosana houve formações de grupos após exposição aos dois processos.

REFERÊNCIAS

BELTRÁN, M.; MARCILLA, A.; GARCIA, J.C. Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion. **European Polymer Journal**, vol. 33, nº 4, p. 453 - 462, 1997.

BRASKEM, 2013. Disponível em: <<http://www.braskem.com/site.aspx/Detail-releases/A-revolucao-do-PVC-e-sua-contribuicao-para-o-desenvolvimento-urbano-no-Brasil>>. Acesso em 18 de dezembro de 2013.

BRAUN, D.; BEZDADEA, E. - "Theory of degradation and stabilization mechanisms", in: Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties, 2. ed, L. I. Nass & C. A. Heiberger (ed.), Marcel Dekker, Nova York, 1986.

CAMPANA-FILHO, S. P.; SIGNINI, R.; CARDOSO, M. B. Propriedades e Aplicações da Quitosana. **Revista de Processos Químicos**, 2007.

CAMPI, F.; CASAGRANDE, M.; FRANZONI, G.; MINELLI, C.; PORTA, A.; RAMELLA, G. A study of the behavior of bi-oriented PVC exposed to ionizing radiation and its possible use in nuclear applications. **Radiation Physics and Chemistry**, 99, p. 86–91, 2014.

CLOUGH, R. L.; MALONE, G. M.; GILLEN, K. T.; WALLACE, M. B.; SINCLAIR, M. B. Discoloration and subsequent recovery of optical polymers exposed to ionizing radiation. **Polymer Degradation and Stability**, 49, p. 305–313, (1995).

CORAZZARI, I.; NISTICO, R.; TURCI, F.; FAGA, M. G.; FRAGOSO, F.; TABASSO, S.; MAGNACCA, G. Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCM: Thermal degradation and water adsorption capacity. **Polymer Degradation on Stability**. Vol.112, p. 1-9, 2015.

DAMIAN, C.; BEIRÃO, L. H.; FRANCISCO, A.; ESPÍRITO SANTO, M. L. P.; TEIXEIRA, E. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. **Alimentos e Nutrição**, v.16, nº 2, p. 195-205, 2005.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, 2ª versão on-line (revisada), 2008.

HASLAM, J.; WILLIS, H. A.; SQUIRREL, D. C. M. Identification and Analysis of Plastics. Heyden and Son Ltd. London, p. 177, 1981.

INSTITUTO DO PVC, 2015. Disponível em: <<http://www.institutodo-pvc.org>> Acesso em: 20 de fevereiro de 2015.

RODOLFO Jr, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo, 2006.

RODOLFO Jr, A. Nanocompósitos de PVC, argila organicamente modificada e óxidos metálicos: estudo do processo de preparação e propriedades de combustão e emissão de fumaça. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)**. Faculdade de Engenharia Química, Campinas, São Paulo, 2010.

RODOLFO Jr, A.; MEI, L. H. I. Mecanismo de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº3, p. 263-275, 2007.

TAYLOR, C. R.; LILLIS, C.; Le MONE, P.; LYNN, P. **Fundamentos de Enfermagem**. 7ª Edição. A Arte e a Ciência do Cuidado de Enfermagem. P. 698 – 699. Editora Artmed, Rio Grande do Sul, 2011.

WASIKIEWICZ, J. M.; YODHII, F.; NAGASAWA, N.; WACH, R. A.; MITOMO, H. Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 73, p. 287–295, 2005.

WU, W.; MASSART, D. L.; de JONG, S. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. Vol. 36, p. 165, 1997.

ZAINOL, I.; Md AKIL, H.; MASTOR, A. Effect of γ -irradiation on the physical and mechanical properties of chitosan poder. **Materials Science and Engineering**, C 29, p: 292–297, 2009.