

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares
Departamento de Engenharia Nuclear

Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Metais Atenuadores e Estudo da
Eficiência de Atenuação da Radiação para Aplicação em Procedimentos Radiológicos

Críssia Carem Paiva Fontainha

BELO HORIZONTE

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares
Departamento de Engenharia Nuclear

Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Metais Atenuadores e Estudo da Eficiência de Atenuação da Radiação para Aplicação em Procedimentos Radiológicos

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Nuclear do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de Concentração: Ciência das Radiações

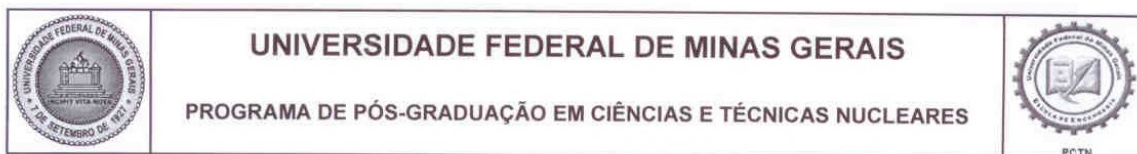
Orientador: Prof. Dr. Luiz Oliveira de Faria

Aluno: Críssia Carem Paiva Fontainha

BELO HORIZONTE

2016

F678d	<p>Fontainha, Críssia Carem Paiva. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com metais atenuadores e estudo da eficiência de atenuação da radiação para aplicação em procedimentos radiológicos [manuscrito] / Críssia Carem Paiva Fontainha. – 2016. 155 f., enc.: il.</p> <p>Orientador: Luiz Oliveira de Faria.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 148-155.</p> <p>1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Radiação - Teses. 3. Compósitos poliméricos - Teses. I. Faria, Luiz Oliveira de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p>CDU: 621.039(043)</p>
-------	--



FOLHA DE APROVAÇÃO


Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Metais Atenuadores e Estudo da Eficiência de Atenuação da Radiação para Aplicação em Procedimentos Radiológicos

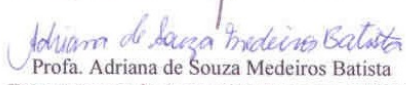
CRISSIA CAREM PAIVA FONTAINHA


Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES.

Aprovada em 11 de agosto de 2016, pela banca constituída pelos membros:


Dr. Luiz Oliveira de Baria - Orientador
PCTN - CDTN/CNEN


Prof. Arnaldo Prata Mourão Filho
PCTN - Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG


Profa. Adriana de Souza Medeiros Batista
Departamento de Anatomia e Imagem - UFMG


Dr. Max Passos Ferreira
CDTN/CNEN


Dra. Ana Maria Matildes dos Santos
CDTN/CNEN

Belo Horizonte, 11 de agosto de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a Luz de toda ciência, por ter me iluminado e possibilitado toda esta caminhada.

Ao Dr. Luiz Oliveira de Faria, por sua confiança em me orientar, e por ter possibilitado que este trabalho se concretizasse.

Ao Dr. Annibal Theotônio Baptista Neto, pelas irradiações realizadas no Laboratório de Calibração de dosímetros do CDTN, e suas preciosas orientações.

À Dra. Adelina Pinheiro Santos, ao Dr. Max Passos, à Dra. Liliam Viana Leonel, Dra Ana Maria Matildes dos Santos e à Dra Clascídia Aparecida Furtado por todo apoio, disponibilidade material e ciência aplicada nas atividades de sínteses desenvolvidas neste projeto.

Ao João Batista pelas difrações de raios X e análises dos difratogramas e ao Tércio Assunção Pedrosa pelas micrografias realizadas no Laboratório do MEV/CDTN.

Ao Dr. Fernando Leyton e ao Dr. Arnaldo Prata Mourão pelos aconselhamentos finais quanto às medições e dosimetria do trabalho.

À Dra. Maria do Socorro Nogueira e ao Dr. Fernando Soares Lameiras por me orientarem no desenvolvimento inicial do projeto, e por todo o apoio para ingressar no doutorado.

Às professoras colegas de departamento, IMA-UFMG, Dra. Luciana Batista e Dra. Adriana Medeiros, pela amizade e companheirismo.

Às amigas do LARAM/CDTN, Katiane Costa e Carolina Vitoria, pelo companheirismo.

Aos alunos de IC Modesto Nunes, Daniele Cavanellas e Helena Cristina pelas atividades técnicas durante o desenvolvimento do projeto.

Ao Departamento de Anatomia e Imagem (IMA) da UFMG, pela compreensão e apoio ao desenvolvimento deste projeto.

Ao CDTN, por toda infra-estrutura concedida para a realização deste trabalho. Assim como agradeço a todos os funcionários por toda colaboração durante o curso.

Aos professores do programa PCTN do Departamento de Engenharia Nuclear da UFMG pela formação acadêmica durante o doutorado e aos funcionários por toda presteza.

À banca da qualificação por gentilmente terem aceitado o convite e contribuído com suas orientações e correções valiosas para o aprimoramento deste trabalho, assim como à banca da defesa final.

À minha família, por todo apoio, incentivo, paciência e carinho.

Aos meus pais, em especial, a base de tudo que sou e o alicerce de todos os momentos. Minha mãe, Maria das Graças, uma mulher batalhadora, que sempre nos incentivou nos estudos, que saiu da roça para estudar e conseguiu fazer a faculdade e pós-graduação apesar de toda dificuldade, e já ser casada e com filhos. Meu pai, Antônio Carlos, apesar de não ter vivido para ver meu trajeto no doutorado, sempre foi muito trabalhador, e carregava alegria e vivacidade em tudo que fazia. Ambos de corações lindos e generosos, engajados e companheiros, meus mais belos exemplos.

À minha irmã, Cristiane Karla, pelo companheirismo, e por me assessorar nas atividades pessoais e no cuidado integral com nossa mãe.

A todos os meus familiares, amigos e a todos que sempre me apoiaram e incentivaram.

Dedico este trabalho aos meus pais, minha inspiração de determinação e coração, e a Deus, por seu amor, sua sabedoria e sua fortaleza.

“Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido. Ser menos curioso sobre as pessoas e mais curioso sobre as ideias.” (Maria Curie)

RESUMO

Compósitos foram desenvolvidos a partir do copolímero polifluoreto de vinilideno-trifluoretileno, P(VDF-TrFe), preenchidos com metais atenuadores em várias concentrações, em especial o óxido de bismuto, micro e nanoparticulado, e a zircônia, visando aplicação nos procedimentos radiológicos médicos. Os compósitos preenchidos com zircônia foram sintetizados com zircônia pura e com a zircônia estabilizada com a ítria. Nas rotas da síntese utilizadas, alguns compósitos foram preenchidos com nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT) e funcionalizados com o ácido metacrílico (MMA). Outros metais atenuadores, com boas propriedades de atenuação também foram testados. A caracterização dos compósitos foi realizada por difração de raios X (DRX), espectroscopia do infra-vermelho e do ultra-violeta (FTIR e UV-Vis), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e espectrometria de raios X de energia dispersiva (EDS). A presença do modificador de superfície, a granulometria, a concentração dos metais atenuadores na matriz polimérica foram correlacionados com a dispersão, a miscibilidade, a cristalinidade e os mecanismos de degradação durante a síntese. A degradação por irradiação em altas doses também foi estudada para estimar a vida útil dos compósitos. Os dados experimentais revelaram uma melhor dispersão dos metais atenuadores com a presença do modificador de superfície MMA. A preservação da qualidade da imagem foi avaliada com filme radiocrômico e objeto de teste de resolução. Medidas de atenuação em feixes de Raios X foram realizadas nas condições das radiações de referência da IEC 61267:2005, RQR2 (N40), RQR5 (N70) e RQR8 (N100), expondo os compósitos a doses de 100 mGy e avaliando a dose atenuada com filme radiocrômico calibrado. Medidas de atenuação também foram investigadas para feixes monocromáticos de raios X usando tubos de Co, Cu, Mo e Ag, com fótons de energia igual a 6,5 keV, 8,5 keV, 17,5 keV e 22,1 keV. Os coeficientes de atenuação mássico dos nanocompósitos de P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ apresentaram maiores valores do que os microcompósitos, na faixa de energia estudada. Os compósitos de P(VDF-TrFe) preenchidos com 8% de ZrO₂ apresentaram percentual de atenuação em torno de 20%, na radiação de referência RQR5. Para o feixe raios X monocromático de 6,5 keV, o fator de atenuação foi estimado entre 50 e 70% para os compósito P(VDF-TrFE)/Bi₂O₃ micro e nano, respectivamente, normalizados para 0,5 mm de espessura.

Palavras-chaves: nanocompósitos poliméricos, atenuador de radiação, copolímeros P(VDF-TrFe)

ABSTRACT

Poly(vinylidene-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)] polymer-based composites were developed by filling the polymer matrix with radiation attenuating metallic oxides in several concentrations, particularly the micro and nanosized bismuth and zirconium oxides, for application in medical radiology procedures. The P(VDF-TrFE)/ZrO₂ composites were synthesized using pure and also yttrium stabilized ZrO₂. In the synthesis route, some composites were filled with multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and functionalized with Methyl-Methacrylate acid (MMA). Other metallic oxides with good attenuation properties were also tested. Composite characterization was performed by X-ray diffraction (DRX), infrared and ultraviolet-visible spectrometry (FTIR and UV-Vis), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). The presence of surface-modifier, granulometry and metallic oxide concentration in the polymeric matrix were correlated to their influence in the miscibility, dispersion, crystallinity and degradation mechanisms during the synthesis process. The composites radio-degradation after exposure to high dose radiation was studied in order to evaluate their useful lifetime in radiology procedures. The experimental data revealed that a better dispersion of the metallic oxide into the polymeric matrix is attained when using MMA surface-modifier. The image quality preservation in radiology procedures was evaluated by using radiochromic films and image resolution standards objects. The X-ray attenuation measurements were performed in the standard radiation conditions of the IEC 61267:2005, RQR2 (N40), RQR5 (N70) and RQR8 (N100), exposing the composites to 100 mGy, and evaluating the attenuated doses with radiochromic films. The composite attenuation properties were also investigated for monoenergetic X-rays using Co, Cu, Mo and Ag tubes with photons with energy of 6.5 keV, 8.5 keV, 17.5 keV and 22.1 keV, respectively. The mass attenuation coefficients of P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ nanocomposites were evaluated to be higher than those of the microcomposites, in the energy range studied. The composites filled with 8% of ZrO₂ presented attenuation factors around 20%, for the RQR5 reference radiation. For 6.5 keV monochromatic radiation, the attenuation factors were estimated between 50% and 70% for the P(VDF-TrFE)/Bi₂O₃ micro and nanocomposites, respectively, for film thickness normalized to 0.5 mm.

Keywords: Polymer nanocomposites; X-ray shielding, P(VDF-TrFE) copolymers

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Conformação do PVDF nas fases alfa (α), beta (β) e gama (γ) do PVDF.	29
Figura 2.2: Esquema de conformações moleculares TT (a) e TG ⁺ TG ⁻ (b).	30
Figura 2.3: Estrutura química do polímero PVDF (a) e do copolímero P(VDF-TrFe) (b).	30
Figura 2.4: Visão geral das camadas do filme radiocrômico.	45
Figura 2.5: Visão geral do processo de polimerização que ocorre na camada ativa após irradiação.	45
Figura 2.6: Exemplos de excitação de compostos irradiados com UV-Vis das orbitais de mais baixa energia (HOMO) para as orbitais de mais alta energia (LUMO).	47
Figura 2.7: Tipos de vibrações moleculares: deformações axiais e angulares.	48
Figura 2.8: Quadro de correspondência de grupos funcionais dos polímeros para as bandas de absorção do infravermelho.	49
Figura 3.1: Fluxograma da metodologia principal adotada na síntese das amostras, caracterização do material e montagem dos suportes para irradiação.	53
Figura 3.2: Compósitos P(VDF-TrFe):Bi ₂ O ₃ microparticulado (a) e nanoparticulado (b) em solução, e em filmes, (c) e (d), respectivamente.	58
Figura 3.3: Filmes radiocrômicos calibrados na RQR5, nas doses de 0 a 100 mGy (a) e seus respectivos canais da componentes vermelha (b)	62
Figura 3.4: Diagrama de irradiação das amostras no equipamento de raios X convencional polienergético medido com o filme radiocrômico.	63
Figura 3.5: Montagem de irradiação das amostras para medir a atenuação de cada compósito (a) com filme radiocrômico a cada profundidade (b).	64
Figura 3.6: Montagem de irradiação monoenergética pela técnica de reflectância da DRX. ..	65
Figura 3.7: Espectrômetro Bomem 100 utilizado nas análises de FTIR.	66

Figura 3.8: Metalização de ouro da amostra (a) e equipamento MEV (b).....	67
Figura 3.9: Montagem da irradiação para medir a resolução da imagem com o compósito atenuador (a), com o filme radiocrômico posicionado depois do objeto de teste de pares de linhas (b).....	69
Figura 4.1: Difratoograma do filme compósito P(VDF-TrFe):Bi ₂ O ₃ /MMA nanoparticulado, comparando com a referência adapt. de JIANG et al. (2015) para as fases do Bi ₂ O ₃	72
Figura 4.2: Difratoograma do pó do óxido de bismuto microparticulado comparando com o compósito P(VDF-TrFe):Bi ₂ O ₃ /MMA obtido.....	73
Figura 4.3: Difratoograma do material ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ em pó não-cristalino (a), e referência modificada de HARTMANOVÁ et al. (1998) do DRX com as fases cristalinas da ZrO ₂ e da Y ₂ O ₃ (b).....	74
Figura 4.4: Difratoograma do filme compósito P(VDF-TrFe)/ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ /MMA	74
Figura 4.5: Termograma comparativo dos compósitos P(VDF-TrFe):Bi ₂ O ₃ /MMA micro e nanoparticulado.	76
Figura 4.6: Termograma comparativo dos compósitos P(VDF-TrFe):8%Bi ₂ O ₃ nanoparticulado, P(VDF-TrFe)/8%ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ e o copolímero P(VDF-TrFe).....	76
Figura 4.7: P(VDF-TrFE):ZrO ₂ analisados em fotografias, sintetizado sem MMA (a) e sintetizado com nanopartículas funcionalizadas de zircônia (b), e suas micrografias (c) e (d) respectivas.....	77
Figura 4.8: Filmes de P(VDF-TrFe)/ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ sem (a) e com adição (b) do ácido metacrílico (MMA) no processo de síntese.....	78
Figura 4.9: Micrografia dos compósitos P(VDF-TrFe)/ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ com (a), e sem adição (b), do ácido metacrílico (MMA) no processo de síntese.....	79
Figura 4.10: FTIR dos nanocompósitos P (VDF-TrFE)/ZrO ₂ /MMA com 0 a 5 % de ZrO ₂ para as bandas entre 1300 e 1850 cm ⁻¹ (a) e do MMA puro do NIST (b).....	80

- Figura 4.11: FTIR do compósito P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ microparticulado para 0, 2, 4, 8% de Bi₂O₃ /10:1MMA comparada ao FTIR do MMA puro. 81
- Figura 4.12: FTIR do nanocompósito P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ com e sem MMA sendo analisadas nas bandas: 1200-1600, com ampliação da região de 1600 a 1800nm. 82
- Figura 4.13: FTIR dos compósitos P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ micro para várias concentrações do MMA sendo analisadas nas bandas: 300-950 (a) e 1300-1700 cm⁻¹ (b). 83
- Figura 4.14: Deconvolução dos picos na região 1500-1600 cm⁻¹ do compósito P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ micro para concentração de 15:1 do MMA com o metal atenuador. 83
- Figura 4.15: UV-Vis dos compósitos P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ micro para várias concentrações do MMA sendo analisadas nas bandas de absorção entre 200 a 850 nm. 85
- Figura 4.16: UV-Vis do P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ para várias concentrações do MMA nas bandas de 200 a 300 nm (a) e deconvolução dos picos da concentração 20:1 entre 240 a 280 nm (b). 86
- Figura 4.17: Difrátogramas dos compósitos P(VDF-TrFe):Bi₂O₃ micro e nanoparticulado, sintetizados com e sem MMA. 87
- Figura 4.18: Ampliação dos difratogramas dos compósitos P(VDF-TrFe) preenchidos com 8%Bi₂O₃ micro e nanoparticulado e 8%ZrO₂:Y₂O₃ funcionalizados com e sem MMA. 88
- Figura 4.19: Termogramas dos compósitos P(VDF-TrFe) preenchidos com 8%Bi₂O₃ micro e nanoparticulado funcionalizados com e sem MMA e do copolímero puro. 89
- Figura 4.20: Termogramas dos compósitos P(VDF-TrFe) preenchidos com 8%ZrO₂:Y₂O₃ funcionalizados com e sem MMA e do copolímero puro. 89
- Figura 4.21: Compósitos de matriz polimérica PVDF preenchidos com 8%Bi₂O₃/MMA micro (a) e nano (b), e com 8%ZrO₂:Y₂O₃ (c), e compósitos de matriz P(VDF-TrFE) preenchidos com 8%Bi₂O₃/MMA micro (d) e nano (e), e com 8% ZrO₂:Y₂O₃ (f). 91
- Figura 4.22: Micrografias dos filmes P(VDF-TrFE) puro (a) e (b), e do PVDF puro (c) e (d). 91

- Figura 4.23: Micrografias dos nanocompósitos preenchidos com 8%Bi₂O₃ na matriz P(VDF-TrFE) (a) e (b) e PVDF (c) e (d)..... 92
- Figura 4.24: FTIR dos compósitos preenchidos com 8%Bi₂O₃/MMA nano, para as matrizes PVDF e P(VDF-TrFE), na região de 1400-3200 cm⁻¹ 93
- Figura 4.25: FTIR dos compósitos preenchidos com 8%ZrO₂:Y₂O₃ para as matrizes PVDF e P(VDF-TrFE), na região de 1400-3200 cm⁻¹..... 94
- Figura 4.26: Compósitos PVDF:8%Bi₂O₃/MMA nano (a) e preenchido com MWCNT (b), comparado com o copolímero P(VDF-TrFE) (c) e preenchido com MWCNT (d). 95
- Figura 4.27: MEV dos filmes P(VDF-TrFE):0,5%MWCNT puro (a) e (b). 96
- Figura 4.28: Micrografias do nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃/MMA/0,5%WMNTC (a) e (b) comparando com o filme P(VDF-TrFE):OG (c). 96
- Figura 4.29: Micrografias do nanocompósito P(VDF-TrFE):8%ZrO₂:Y₂O₃ /MWCNT sem (a) e com adição (b) do ácido metacrílico (MMA) no processo de síntese..... 97
- Figura 4.30: Espectros de FTIR dos nanocompósitos P(VDF-TrFE): 8%Bi₂O₃/MMA, com e sem 0,5%MWCNT, nas regiões: 400 a 100 cm⁻¹ (a) e 1400-3200 cm⁻¹ (b). 98
- Figura 4.31: Espectros de FTIR dos nanocompósitos P(VDF-TrFE)/8%ZrO₂:Y₂O₃ com e sem 0,5%MWCNT, nas regiões: 400 a 100 cm⁻¹ (a) e 1400-3200 cm⁻¹ (b). 99
- Figura 4.32: Termograma dos nanocompósitos P(VDF-TrFE): 8%Bi₂O₃ com e sem 0,5%MWCNT. 100
- Figura 4.33: Termograma dos compósitos P(VDF-TrFE)/ZrO₂:Y₂O₃/MMA com e sem a 0,5%de MWCNT, comparando com o copolímero puro e com o nanotubo. 100
- Figura 4.34: Micrografias do pó da ZrO₂:8%Y₂O₃ (a) e dos filmes P(VDF-TrFE): 8%ZrO₂:Y₂O₃ /MMA (b) e (c). 102
- Figura 4.35: MEV do P(VDF-TrFE):8% ZrO₂:Y₂O₃ /0,5%MWCNT (a) e EDS (b)..... 103

Figura 4.36: MEV do nanocompósito P(VDF-TrFE): 8%Bi ₂ O ₃ /MMA (a), (b) e (c).	104
Figura 4.37: Micrografias do nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi ₂ O ₃ /MWCNT (a) e EDS (b).	105
Figura 4.38: Micrografias do nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi ₂ O ₃ /MWCNT sem (a) e com adição (b) do ácido metacrílico (MMA) no processo de síntese.	105
Figura 4.39: Micrografias dos compósitos de P (VDF-TrFE): 8%Bi ₂ O ₃ /MMA micro (a), (b) e (c).	106
Figura 4.40: FTIR dos compósitos de P (VDF-TrFE): 8%Bi ₂ O ₃ micro e nano, com e sem MMA, nas bandas de absorção: 1400 a 1800 cm ⁻¹	107
Figura 4.41: FTIR para os nanocompósitos P(VDF-TrFE)/ZrO ₂ -MMA com 0, 1, 2, 3 e 5% das quantidades de ZrO ₂	109
Figura 4.42: FTIR dos compósitos P(VDF-TrFE)/ Bi ₂ O ₃ /MMA com 2, 4 e 8% Bi ₂ O ₃ microparticulados para a região de 400-900nm.	110
Figura 4.43: Espectro de absorção do UV-Vis para matriz polimérica P(VDF-TrFE) e o nanocompósito dopado com 1, 2, 3, 5 e 10% de ZrO ₂ -MMA.	112
Figura 4.44: UV-Vis dos compósitos P(VDF-TrFE)/ Bi ₂ O ₃ /MMA preenchidos com 2, 4 e 8% Bi ₂ O ₃ microparticulados.	113
Figura 4.45: Termogramas para os nanocompósitos P(VDF-TrFE)/ZrO ₂ -MMA com 0, 1, 2, 3 e 5% nas concentrações de ZrO ₂ , na fase de resfriamento (a) e aquecimento (b).	114
Figura 4.46: Termogramas para os nanocompósitos P(VDF-TrFE)/Bi ₂ O ₃ -MMA com 0, 2, 4 e 8% nas concentrações de Bi ₂ O ₃	115
Figura 4.47: Mecanismos de degradação do PVDF irradiado nas doses 15 kGy (a) e de 25 a 200 kGy (b).	117
Figura 4.48: FTIR dos nanocompósitos P(VDF-TrFE)/ 5%ZrO ₂ -MMA irradiados a 100, 500 e 500 kGy na região espectral de 1630 a 1910 cm ⁻¹ (a) e entre 2800 a 3020 cm ⁻¹ (b). ...	117

Figura 4.49: UV-Vis para nanocompósitos P(VDF-TrFE)/5%ZrO₂ - MMA irradiada a 100, 500 e 500 kGy na região do espectro de 200 a 900 cm⁻¹ (a) e entre 250 e 290 cm⁻¹ (b). 119

Figura 4.50: FTIR dos P(VDF-TrFE)/8%Bi₂O₃ – MMA micro não irradiada e irradiada a 100 mGy na RQR5 (N70) do feixe de raios X, na região do espectro de 400 a 3500 cm⁻¹. 119

Figura 4.51: Filmes radiocrômicos após irradiação com o objeto de teste de resolução sem compósito atenuador (a) e com os compósitos P(VDF-TrFE)/ 8%ZrO₂:Y₂O₃ – MMA (b), P(VDF-TrFE): 8%Bi₂O₃ – MMA nano (c), e após o copolímero puro (d) e suas respectivas imagens do canal da componente vermelho em (e), (f) e (g) e (h). 123

Figura 4.52: ROI selecionado dos filmes radiocrômicos digitalizados após irradiação sem compósito atenuador (a) e com os compósitos P(VDF-TrFE)/ 8%ZrO₂:Y₂O₃ – MMA (b), P(VDF-TrFE): 8%Bi₂O₃ – MMA nano (c) para análise do Image J[®] e suas respectivas imagens do canal da componente vermelho em (d), (e) e (f). 123

Figura 4.53: Curva de calibração dos TLD-100 utilizada (a) e a curva de ajuste exponencial da componente vermelha do filme radiocrômico (b) em função da dose (mGy). 125

Figura 4.54: Estudo do erro da resposta da componente vermelha do filme radiocrômico, em função da dose (mGy), em função do novo ajuste de qualidade da curva. 126

Figura 4.55: Curva de calibração com ajuste de qualidade da componente vermelha do filme radiocrômico em função da dose (mGy). 127

Figura 4.56: Atenuação dos compósitos, funcionalizados com MMA, para o padrão das qualidades de radiação RQR2 (N40/33 keV), RQR5 (N70/54 keV) e RQR8 (N100/83 keV). 129

Figura 4.57: Curva comparativa dos coeficientes de atenuação do ZrO₂:Y₂O₃ com os materiais da tabela NIST (2015) em relação à energia do feixe. 131

Figura 4.58: Curva comparativa dos coeficientes de atenuação dos compósitos P(VDF-TrFe):8%Bi₂O₃/MMA com o bismuto da tabela NIST (2015) em relação à energia do feixe. 133

- Figura 4.59: Curvas de atenuação em relação à espessura para ZrO_2 puro, NIST (2015), e os compósitos P(VDF-TrFE)/ ZrO_2 -MMA com 5,0 e 10,0 % ZrO_2 -MMA e PMMA, NIST(2015)..... 136
- Figura 4.60: Curva das concentrações de ZrO_2 do compósito P(VDF-TrFE)/ $ZrO_2:Y_2O_3$ em função da componente vermelha do filme radiocrômico (eixo esquerdo) e o fator de atenuação para a qualidade RQR5 do feixe de raios X. 137
- Figura 4.61: Percentual de atenuação da dose dos compósitos preenchidos com $ZrO_2:Y_2O_3$ /MMA em relação às matrizes poliméricas P(VDF-TrFE) e PVDF..... 138
- Figura 4.62: Percentual de atenuação do P(VDF-TrFE)/8% $ZrO_2:Y_2O_3$ em função da concentração MWCNT 3100 (0, 0,5%) e concentração do MMA (0:1 e 10:1). 140
- Figura 4.63: Percentual de atenuação dos compósitos P(VDF-TrFE) preenchidos com 2% $ZrO_2:Y_2O_3$ e 2% Bi_2O_3 , e do copolímero, em função das espessuras 0, 30 e 60 mm. 141
- Figura 4.64: Percentual de atenuação do P(VDF-TrFE):8% Bi_2O_3 micro e nano, e do copolímero, em função das energias dos alvos Co-60 (6,5 keV), Mo-42 (17,5 keV) e Ag-47 (22,1 keV)..... 145

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Descrição dos tipos de materiais e suas concentrações nas amostras padrão e comparativas.....	55
Tabela 3.2. Parâmetros da Radiação de Referência.....	61
Tabela 3.3 – Métodos de Análise empregados	68
Tabela 4.1 – Resultados das análises térmicas dos compósitos com e sem MMA	90
Tabela 4.2 – Resultados das análises térmicas dos compósitos com e sem MWCNT	101
Tabela 4.3 – Resultados do EDS do P(VDF-TrFe):8%ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ /MMA	103
Tabela 4.4 – Resultados de EDS para o nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi ₂ O ₃ /MMA	104
Tabela 4.5 – Resultados do EDS do compósito P(VDF-TrFE):8%Bi ₂ O ₃ /MMA micro.....	106
Tabela 4.6 – Resultado das análises térmicas dos nanocompósitos P(VDF-TrFe):Bi ₂ O ₃ /MMA	116
Tabela 4.7 – Resultados das análises da imagem do filme radiocrômico	124
Tabela 4.8 – Percentual de atenuação para as radiações de referência RQR no feixe polienergético para os compósitos de matriz polimérica P(VDF-TrFe) preenchidos com 8% de metal atenuador.	128
Tabela 4.9 – Coeficientes de atenuação dos compósitos para diferentes padrões das qualidades de radiação.....	132
Tabela 4.10 – Coeficientes de atenuação dos compósitos para diferentes padrões das qualidades de radiação.....	134
Tabela 4.11 – Atenuação dos compósitos P(VDF-TrFe):8%ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ em relação ao nanotubo e ao MMA.....	140
Tabela 4.12 – Atenuação pela técnica DRX no anodo de cobalto com energia de 8,047keV	143

LISTA DE SIGLAS

AIEA - Agência Internacional de Energia Atômica
BCC - Cúbico de corpo centrado
CCTA - Angiografia coronariana por tomografia computadorizada
CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear
DMAc - dimetilacetamida
DSC - Calorimetria exploratória diferencial
DRX - Difração de raios X
EDS - Espectrometria de raios X de energia dispersiva
FTIR - Infravermelho por transformada de Fourier
FPS - *frames per second* - quadro de imagens adquiridas por segundo
HU - Unidade de Hounsfield
IAEA - *International Atomic Energy Agency*
ICDD - *International Centre for Diffraction Data*
ICRU - *International Commission on Radiation Units and Measurements*
JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
LIG - Laboratório de Irradiação Gama
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MMA - Ácido metacrílico
MN - Medicina nuclear
MPS - Metacriloxipropiltrimetoxissilano
MWCNT - Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
NTC - Nanotubo de carbono
OG - Óxido de grafeno
P(VDF-TrFE) - Polifluoreto de vinilideno-trifluoretileno
PMMA- Polimetilmetacrilato
PVDF - Polifluoreto de vinilideno
RI - Radiologia intervencionista
RGB - Sistema de cores formado por Vermelho (*Red*), Verde (*Green*) e Azul (*Blue*)
ROI - Região de interesse
RSR - Razão sinal ruído
RQR - Radiação de referência
SWCNT - Nanotubo de carbono de parede simples
TLD - Dosímetro Termoluminescente
TC - Tomografia computadorizada
UV-Vis - Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
1.1. Objetivos.....	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1. Compósitos com Materiais Atenuadores.....	25
2.1.1. Polímeros: P(VDF-TrFE) e PVDF	28
2.1.2. Óxido de Bismuto.....	31
2.1.3. Zircônia.....	33
2.1.4. Óxido de Grafeno e Nanotubos	34
2.2. Métodos de sínteses.....	35
2.3. Aplicações Médicas.....	41
2.3.1. Doses dos Exames radiológicos.....	43
2.4. Dosimetria: filme radiocrômico	44
2.5. Métodos de Análise.....	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1. Métodos de síntese	54
3.1.1. Solventes e Modificadores de superfície	55
3.1.2. Síntese dos compósitos.....	57
3.2. Dosimetria e Irradiação	59
3.2.1. IRRADIAÇÃO: Raios X convencional.....	60
3.2.2. IRRADIAÇÃO: Raios X monoenergético	64
3.3. Métodos de análise.....	66

3.4.	Qualidade da Imagem	68
3.5.	Incertezas de medição e qualidade do ajuste	70
4.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.....	71
4.1.	Caracterização: fases cristalinas	71
4.2.	Caracterização: dispersão e MMA	77
4.3.	Caracterização: matriz polimérica	90
4.4.	Caracterização: MWCNT.....	95
4.5.	Caracterização: granulometria e porosidade.....	101
4.6.	Caracterização: concentração	108
4.7.	Caracterização: radiogradação	116
4.8.	Caracterização: discussão final.....	120
4.9.	Qualidade da imagem.....	122
4.10.	Atenuação: calibração dos raios X convencional	125
4.11.	Atenuação: compósitos irradiados nas RQR's	127
4.11.1.	ATENUAÇÃO: P(VDF-TrFe)/8%ZrO ₂ :Y ₂ O ₃	131
4.11.2.	ATENUAÇÃO: P(VDF-TrFe):8%B _i O ₃ /MMA.....	133
4.12.	Atenuação: espessura e concentração.....	135
4.13.	Atenuação: base polimérica.....	137
4.14.	Atenuação: MWCNTe MMA	138
4.15.	Atenuação: profundidade	141
4.16.	Atenuação: raios X monoenergético	143

4.17. Atenuação: discussão final.....	145
5. CONCLUSÕES.....	147
6. REFERÊNCIAS	148

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, compósitos são desenvolvidos para as mais diversas aplicações. Matrizes poliméricas são preenchidas por nanopartículas por promoverem melhorias nas propriedades do material, como na resistência de tração, no módulo de flexão, na temperatura de deflexão térmica, nas propriedades de barreira e na redução da inflamabilidade. O tipo de compósito reforçado por partículas é formado a partir da dispersão homogênea, de forma a restringir o movimento das discordâncias, aumentando assim a resistência do material (BEAUVALET, 2010; BATISTA, 2012).

No processo de síntese, modificadores de superfície são usados para melhorar a interação da matriz com o material a ser preenchido. A funcionalização química com intercalantes ácidos pode aumentar o espaço interlamelar, facilitando a dispersão na matriz polimérica, atuando também como um suporte para os catalisadores. Devido à boa afinidade para compostos orgânicos e poliméricos, estes grupos funcionais podem interagir, auxiliando na obtenção de nanocompósitos. Os nanocompósitos com cargas mais elevadas de enchimento podem ser usados como protetores de radiação gama (γ), assim como uma alta proporção de átomos pesados aumenta a seção de choque e a sua absorção (KIM, 2012).

A estrutura tubular única dos nanotubos de carbono (NTC's) induz uma flutuação significativa da população de elétrons através da parede do tubo de carbono, que pode favorecer a absorção dos raios X pelo aumento do fator de polarização. Estudos de coeficiente de atenuação e da presença da cadeia do polimetilmetacrilato (PMMA) em contato com as moléculas do polifluoreto de vinilideno (PVDF) já foram realizados (FUJIMORI *et al.*, 2011; MOHAMADI, 2013).

A radiologia médica auxilia no diagnóstico e no tratamento da saúde dos pacientes e se tornou uma ferramenta essencial e presente no dia a dia da população. Apesar de constituírem anualmente uma pequena porcentagem dos procedimentos de imagem em muitos países na Europa e nos Estados Unidos, os procedimentos de alta dose, como os presentes na radiologia intervencionista (RI), na tomografia computadorizada (TC) e na medicina nuclear (MN), são responsáveis por 78 a 89% do total da exposição anual de radiação. Por essa razão, mesmo que justificados pelo benefício da prática, como rege a Portaria 453/98 do Ministério da Saúde (1998), uma análise cuidadosa pode ser necessária

com o objetivo de reduzir o nível de exposição à radiação tanto quanto possível (FDA, 2010; EUROPEAN COMMISSION, 2008; AAPM 70, 2001; ZORZETTO, *et al.*, 1997).

A partir de filmes radiocrômicos calibrados é possível identificar tamanho e distribuição dos campos irradiados e medir as doses na área médica. Para estimar o risco estocástico são consideradas as grandezas dosimétricas de dose equivalente nos órgãos selecionados e dose efetiva. A dosimetria para o levantamento da qualidade do feixe de raios X é dada pelo produto área-kerma no ar (KAP) (CANEVARO, 2009; PADOVANI, 2005).

Para minimizar os efeitos deletérios da exposição à radiação em radiologia de intervenção, existe um interesse cada vez maior para o desenvolvimento de novos materiais que atenuem parte do feixe de radiação, diminuindo doses nas regiões de alto risco. Para isso, foram estudados materiais atenuadores para síntese de compósitos com elementos tais como, sulfato de bário, cobre, gadolínio, ouro, chumbo, molibdênio, ródio, prata, tungstênio, bismuto e de zinco. Os compósitos com bismuto são amplamente aplicados hoje como blindagem protetora em exames radiológicos TC (MCLAUGHLIN *et al.*, 2004; MCCAFFREY *et al.*, 2006; PARKER *et al.*, 2006; IBALL *et al.*, 2008).

Na área médica, vários estudos foram feitos com o protetor bismuto, em especial na TC, obtendo boa eficiência de atenuação (PALIWAL *et al.*, 1998; MCLAUGHLIN *et al.*, 2004; FRICKE *et al.*, 2003).

Este trabalho justifica-se pela importância do estudo de materiais obtidos com rotas simplificadas de síntese para obtenção de compósitos atenuadores aplicados como protetores aos exames radiológicos de imagem médica.

Os principais compósitos sintetizados tiveram como matriz o copolímero polifluoreto de vinilideno trifluoretileno, P(VDF-TrFE), sendo preenchida com os materiais atenuadores óxido de bismuto (Bi_2O_3) e zircônia (ZrO_2) e sua superfície funcionalizada com o ácido metacrílico (MMA). Compósitos não funcionalizados com MMA, que foram adicionados nanotubos (MWCNT), que alteram a matriz polimérica para o polifluoreto de vinilideno (PVDF), que foram preenchidos com outros materiais atenuadores, como o óxido do lantânio (La_2O_3) e alumina (Al_2O_3), e que apresentavam diferentes granulometria, micro e nanoparticuladas, também foram sintetizados para estudos comparativos. A eficiência de atenuação de radiação dos compósitos foram medidas em várias faixas de energia, com o

feixe de raios X mono e polienergético. No feixe polienergético foi aplicado as filtrações da série N, da radiação de referência da IEC 61267:2005, na RQR2, RQR5 e RQR8, e foi medido com filmes radiocrômicos calibrados.

Sendo assim, este trabalho contextualiza no capítulo 2, o referencial teórico sobre os compósitos e as suas propriedades, os metais atenuadores principais utilizados, os processos de sínteses existentes, o estudo da dosimetria e as aplicações na área médica. No capítulo 3, há a descrição dos aparatos experimentais e da metodologia de síntese, de caracterização dos materiais e do estudo da eficiência de atenuação a radiação empregada neste trabalho. A análise e os resultados destes métodos estão no capítulo 4. Por fim, no último capítulo está a conclusão de toda a investigação da preparação da amostras e o estudo de suas propriedades.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho é a síntese de compósitos poliméricos preenchidos com metais atenuadores, visando a sua aplicação como protetores nas regiões de risco de efeito deletério nos procedimentos radiológicos médicos, e estudar sua eficiência de atenuação da radiação. Nos objetivos específicos, pretende-se investigar a melhor rota de síntese, considerando a dispersão, o volume cristalino, a miscibilidade, a porosidade, a maleabilidade e os processos de degradação em relação à:

- A introdução do ácido metacrílico (MMA), em diversas concentrações;
- A granulometria do metal;
- A concentração do metal atenuador, em diversos percentuais;
- A matriz polimérica, com PVDF e P(VDF-TrFe);
- A introdução de nanotubo de paredes múltiplas (MWCNT);

Em relação aos estudos que envolvem a radiação dos compósitos, também se objetiva:

- Avaliar a formação das cadeias oxidativas no processo de radiodegradação;
- O percentual de atenuação dos compósitos para diversas energias, em feixes monoenergéticos e polienergéticos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os materiais desenvolvidos neste trabalho possuem relevância acadêmica e importantes aplicações nas mais diversas áreas, assim como os métodos de sínteses foram embasados em várias referências bibliográficas e foram aprimorados com a análise contínua dos resultados adquiridos ao longo dos processos de fabricação dos compósitos.

2.1. COMPÓSITOS COM MATERIAIS ATENUADORES

A tecnologia dos materiais poliméricos está cada dia mais presente na área da saúde, em suas mais diversas aplicações, por sua flexibilidade, facilidade de processamento, além do baixo custo. Estes materiais disponíveis na forma natural, como a celulose e o algodão, ou sintetizada, como o polimetilmetacrilato, o polietileno e o poliuretano, são amplamente empregados. (TURRER E FERREIRA, 2008; SANTOS *et al.*, 2010)

Os polímeros são substâncias compostas de moléculas de elevada massa molecular que formam uma seqüência longa de uma ou mais espécies atômicas ou de grupos de átomos ligados por ligação covalente resultante de reações químicas intermoleculares de polimerização. O grau de polimerização se refere ao número de unidades estruturais repetidas numa macromolécula. A unidade básica que forma esta cadeia de repetição é denominada de mero e a molécula simples que dá origem ao polímero de monômero. O polímero pode ser formado a partir de um único monômero, conhecido como homopolímero, ou formado por dois ou mais monômeros em sua cadeia principal, denominado copolímero (BATISTA, 2012).

Os compósitos poliméricos são aplicados nas diversas áreas da engenharia de materiais, resultado da combinação de dois ou mais materiais, distintos na forma e na composição química, com características físicas, mecânicas e químicas diferentes dos componentes iniciais. Constituído de duas fases, o compósito possui a fase cristalina que, em geral, possui menor resistência mecânica que a fase amorfa (dispersa), e possui, portanto, maior ductilidade. Os compósitos também podem ser reforçados com fibras de forma a aumentar a sua resistência mecânica (REZENDE E BOTELHO, 2000; SILVA *et al.*, 2010; BATISTA, 2012).

Os polímeros podem ser termorrígidos ou termoplásticos. Os termorrígidos são polímeros em rede que se tornam rígidos na sua formação, não fundindo em aquecimentos posteriores, devido às suas ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares adjacentes. Podem degradar com o rompimento das ligações cruzadas em elevadas temperaturas. Já os termoplásticos são polímeros que sofrem fusão cristalina antes da decomposição e podem ser moldados sucessivamente, uma vez que não se formam ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares. À medida que a temperatura é elevada, ocorre um maior movimento das moléculas que ultrapassa a energia de ligação intermolecular entre as cadeias dos polímeros. A sua degradação irreversível ocorre quando esta temperatura é suficiente para quebrar as ligações intramoleculares, oxidando as cadeias do polímero com o ar atmosférico (SANTANA, 2010).

O rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral, acarretada pela degradação do polímero pode gerar espécies reativas, como radicais livres, que serão responsáveis pela propagação do processo. Vários são os fatores que promovem o rompimento como calor, luz, radiação de alta energia e tensão mecânica. Estes fatores podem fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas (BATISTA, 2012; CALLISTER, 2008).

Dentre os mecanismos de degradação estão a cisão de cadeias, a degradação sem cisão de cadeias, a auto-oxidação, a despolimerização e a reticulação. Na cisão de cadeias ocorre quando a energia fornecida a uma determinada ligação química for superior à energia de ligação. A degradação sem cisão de cadeias, ou reação de eliminação, ocorre o rompimento com substituinte (-C-R), seguida da quebra de uma ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C, não resultando na redução da massa molar média do polímero, mas mudanças nas propriedades químicas e físicas, em uma reação autocatalítica. A auto-oxidação (insaturação) ocorre devido à alta reatividade do oxigênio por possuir dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, reagindo espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre presente, é também um processo autocatalítico, cujos polímeros com ligações duplas C=C ao longo da cadeia principal também podem reagir com o oxigênio à temperatura ambiente reduzindo a energia da ligação C-H adjacente. A despolimerização, ou o reverso do processo de polimerização, ocorre em polímeros com substituintes em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas, resultando no monômero que deu origem ao polímero específico que está se

degradando. A reticulação (*crosslinking* ou ligação cruzada) ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida (BATISTA, 2012; CALLISTER, 2008).

De acordo com as forças de interação interfacial entre a matriz polimérica e as suas camadas, pode-se obter 03 diferentes tipos de morfologia de dispersão. Nos microcompósitos as partículas encontram-se aglomeradas com separação entre as fases orgânicas e inorgânicas, sem grandes diferenças do desempenho dos compósitos convencionais. Nos nanocompósitos intercalados ocorre a inserção da matriz polimérica no espaço interlamelar de forma regular. Nos nanocompósitos esfoliados ocorre a destruição da ordem estrutural de multicamadas, onde as lamelas individuais encontram-se separadas e dispersas na matriz polimérica, resultando em um contato total com a área superficial das partículas, aumentando sua interação (BEAUVALET, 2010).

As propriedades dos nanocompósitos são muito influenciadas pela sua área da superfície, onde suas nanopartículas tendem agregar ou migrar para as interfaces. Por essa razão, busca-se em diversos estudos otimizar a dispersão das nanopartículas nas matrizes poliméricas, uma vez que as interações do polímero com as nanopartículas e sua aderência influenciam no desempenho do material. Uma boa dispersão com várias interações não covalentes tais como as formadas pelas ligações de hidrogênio, atrações eletrostáticas e interações π - π entre o enchimento e a matriz, podem transferir o estresse e impedir concentrações de tensão. Os compósitos de alto desempenho dependem da interação química dos seus materiais e requerem uma dispersão otimizada com interações não covalentes entre as nanopartículas e o polímero (KIM, 2012).

Para minimizar os efeitos deletérios da radiação nos procedimentos de maior probabilidade de ocorrência há estudos de materiais e suas densidades (ρ) para aplicação como protetores nas regiões de maiores riscos no paciente. O sulfato de bário ($4,50 \text{ g/cm}^3$) é um composto radiopaco muito utilizado para compostos termoplásticos, por sua estabilidade e baixo custo. O tungstênio ($19,30 \text{ g/cm}^3$) é compatível com a maioria dos polímeros, e possui quase que o dobro da densidade do bismuto ($9,80 \text{ g/cm}^3$), fornecendo um alto nível de radiopacidade. Compostos de bismuto, apesar de possuírem maior custo em relação ao

sulfato de bário, possuem uma maior densidade, com alta proporção de átomos pesados que lhes permitam absorver a radiação gama, além de produzir um maior brilho, maior contraste e imagem mais nítida de raios X (LENNTECH, 2011; GOPINATH *et al.*, 2004; SINGH *et al.*, 2004).

2.1.1. POLÍMEROS: P(VDF-TRFE) E PVDF

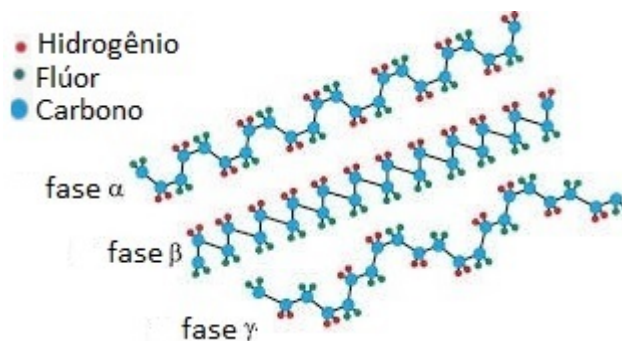
Polifluoreto de vinilideno (PVDF) é um polímero de estrutura semicristalina, formado pelo monômero ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) que lhe garante alta resistência química pelas fortes ligações entre o flúor e carbono. Pode-se conformar na fase amorfa livre, que possui temperatura de transição vítrea (T_g) cerca de $-50\text{ }^\circ\text{C}$, e na fase amorfa restrita, que depende do grau de cristalinidade do material para sua movimentação. O material torna-se bem flexível à temperatura ambiente por essas transições térmicas que caracterizam o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas (BATISTA, 2012; CORDEIRO, 2010; GIMENES, 2001).

O PVDF pode cristalizar nas fases cristalinas conhecidas α , β , γ e δ , Figura 2.1. O monômero fluoreto de vinilideno (VDF_2) apresenta momento de dipolo devido à diferença de eletronegatividade dos átomos da ligação polar flúor-carbono. A fase α é a mais comum por apresentar maior estabilidade e garantir rigidez ao polímero, já que a sua conformação molecular resulta em um momento dipolar total nulo. Esta fase, devido ao empacotamento das suas cadeias numa célula unitária centrossimétrica, é caracterizada apolar e ortorrômbica com cadeia carbônica na conformação TGTG'. As fases γ e δ são polares de estrutura monoclinica. A fase β é a mais importante por apresentar boas propriedades piezoelétricas e piroelétricas. Nesta fase, certas conformações moleculares são energeticamente favoráveis a orientação dipolar, mesmo na ausência de campo elétrico externo. A fase é polar de estrutura unitária de simetria ortorrômbica e conformação de cadeia planar em zig-zag. Como a região amorfa das amostras de β -PVDF não possui polarização, o valor da polarização teórica é menos da metade da sua polarização espontânea máxima (LOVINGER, 1982; CORDEIRO, 2010; GIMENES, 2001).

A disposição espacial simétrica dos átomos de hidrogênio e de flúor ao longo da cadeia polimérica e o peso molecular produzem efeitos de polaridade que influenciam nas suas propriedades eletromecânicas, de solubilidade, dielétricas e na morfologia dos cristais. O

PVDF possui uma morfologia de cristalização esferulítica, cujas estruturas esféricas, denominadas esferulitas, são formadas por regiões cristalinas lamelares que crescem do centro para suas extremidades formando pilhas, que alternam o material cristalino e o amorfo (LOVINGER, 1982; CORDEIRO, 2010; GIMENES, 2001).

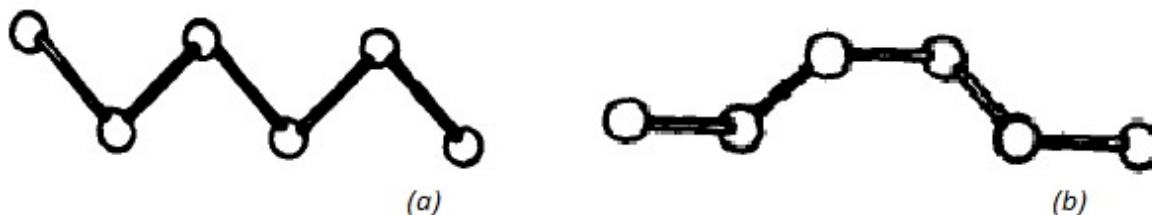
Figura 2.1: Conformação do PVDF nas fases alfa (α), beta (β) e gama (γ) do PVDF.



Fonte: KIM, *et al.*, 2015 (Adapt.)

A conformação de uma cadeia é formada por arranjos espaciais entre três ligações carbono-carbono sucessivas. Este posicionamento pode sofrer uma rotação parcial da cadeia em torno de uma ligação química simples (sem quebrá-la), formando entre si ângulos de 120° (ligações “trans” ou “T”) ou de $\pm 60^\circ$ (ligação “gauche \pm ” ou “G \pm ”), Figura 2.2. A conformação dos segmentos da cadeia do PVDF resulta da combinação dos dois arranjos de ligação torsional, que minimizam a energia potencial das cadeias originadas das interações intramoleculares e eletrostáticas internas, podendo se cristalizar em pelo menos quatro estruturas cristalinas diferentes, dependendo das condições de síntese. A estrutura conformacional da sua fase cristalina apolar alfa (α) é do tipo não planar trans-gauche (TG^+TG^-), as cadeias posicionam-se na forma helicoidal, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo das cadeias, apresentando a menor energia potencial em relação às suas outras formas cristalinas. O empacotamento das cadeias em momentos de dipolos dispostos antiparalelamente caracteriza sua fase apolar. Na sua fase polar beta (β) as cadeias poliméricas seguem uma conformação planar zigzag (TT) com um desvio de 7° da planaridade, causado por uma deflexão entre as ligações carbono-flúor adjacentes. A conformação trans (zigzag) é a que apresenta energia mínima para uma seção isolada de uma cadeia de hidrocarbono. Na sua fase polar gama (γ), as cadeias apresentam um arranjo conformacional não planar $T_3G^+T_3G^-$ (a cada três trans há um gauche) (NAGASHIMA, 1992; BATISTA, 2012).

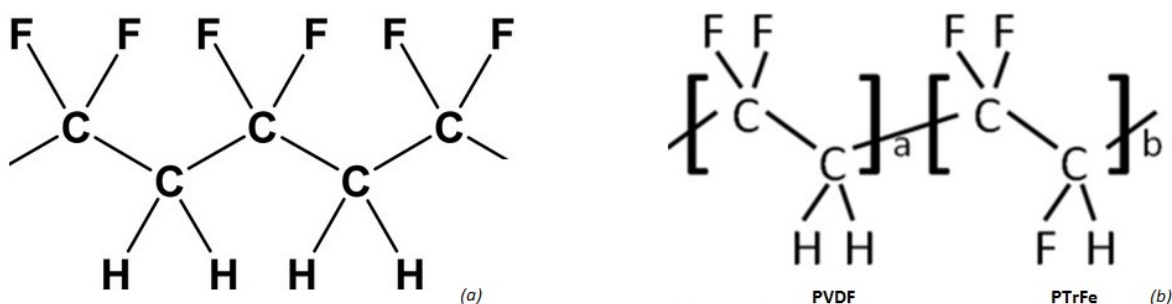
Figura 2.2: Esquema de conformações moleculares TT (a) e TG⁺TG⁻ (b).



Fonte: NAGASHIMA, 1992 (Adapt.)

O copolímero polifluoreto de vinilideno trifluoretileno, P(VDF-TrFE), Figura 2.3 (b), é composto de segmentos *all-trans*, região polar, divididos por bandas de gauche, que foram introduzidas pelos monômeros TrFE no PVDF (a). Os monômeros do TrFE apresentam uma alta barreira rotacional, resultando em maior grau de irregularidades na fase cristalina que o PVDF. A morfologia axialito não forma as esfurilitas presentes no PVDF, mas é formada por lamelas que partem de um eixo no copolímero, e sua estrutura cristalina é descrita como pseudo-hexagonal, formada por moléculas em uma conformação trans-planar (LOVINGER, 1982; GIMENES, 2001; BATISTA, 2012; JI-CHAO *et al.*, 2003).

Figura 2.3: Estrutura química do polímero PVDF (a) e do copolímero P(VDF-TrFe) (b).



Fonte: MAO, *et al.*, 2011; LINETECH, 2015 (Adapt.).

As propriedades ferroelétricas do copolímero são de grande interesse na área de materiais e dependem do teor de VDF, podendo apresentar uma única fase ferroelétrica a temperatura ambiente. A transição de fase ou transição de Curie também é uma propriedade interessante do material e depende da composição molar (mol%) de TrFE no copolímero P(VDF-TrFE), influenciando na temperatura em que ocorre a transição de fase, Temperatura de Curie (T_c). Pode-se obter a diminuição do campo coercitivo (ϵ_c), da polarização remanescente (P_r) e da cristalinidade do copolímero com o aumento da porcentagem do TrFE (LOVINGER, 1982; GIMENES, 2001; BATISTA, 2012).

A interação da radiação gama ou X com o copolímero P(VDF-TrFE) é distribuída de modo uniforme sobre as unidades $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_2-$, no entanto, a alta eletronegatividade do flúor, presente no 3º carbono, desloca a nuvem eletrônica para si, enfraquecendo a ligação do hidrogênio oposto em relação aos demais elementos das cadeias. Desta forma, haverá maior probabilidade da radiação ionizar os átomos de hidrogênio ligados aos segmentos $-\text{CHF}-$, resultando em $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$ e H. Conseqüentemente, poderão resultar em ligação cruzada entre duas cadeias, ou com elementos externos, como o oxigênio e o nitrogênio, ou em ligações envolvendo pontes de hidrogênio com flúor do CF_2 ou do CHF. Não há relação entre a altura dos picos de absorção e a dose de radiação, no entanto, a partir destes radicais poderão ser formadas ligações C=C isoladas ou conjugadas, reduzindo o momento de dipolo dos monômeros VDF e TrFE, alterando assim o seu grau de cristalinidade (MEDEIROS, 2007).

2.1.2. ÓXIDO DE BISMUTO

O bismuto é um metal cristalino branco frágil com um tom rosado. É o mais diamagnético de todos os metais, e a sua baixa condutividade térmica só não é menor que a do mercúrio. Possui alta resistência elétrica, que aumenta na presença de um campo magnético, apresenta estabilidade na presença do oxigênio e da água. Todos os sais de bismuto formam compostos insolúveis quando colocadas em água (LENNTECH, 2011).

O óxido de bismuto Bi_2O_3 é um material transparente com índices de refração maior que 2,2, que indica ser um meio mais refringente. Apresenta alta densidade e alta proporção de átomos pesados que permite alta seção de choque para radiação. Por esta razão, o Bi_2O_3 possui maior eficiência do que o concreto convencional, amplamente utilizada para blindagem de radiação gama (KIM, 2012; GOPINATH *et al.*, 2004; SINGH *et al.*, 2004).

O bismuto semimetal tem recebido atenção por causa de seu comportamento altamente anisotrópico eletrônico, baixo a condução de banda massa efetiva e de elevada mobilidade eletrônica. Na área industrial, a liga chumbo-bismuto eutético (44,5% Pb, 55,5% Bi) é utilizada como um refrigerante nos circuitos principais de instalações de energia nuclear (FANG *et al.*, 2000; MORITA *et al.*, 2006; MARTYNOV e IVANOV, 2012).

Na área médica a aplicação do bismuto iniciou em 1998 como um novo material atenuador plástico moldado, o Thermo-ShieldTM (Med-Tec, Inc.) (PALIWAL *et al.*, 1998). Em

2012, em um estudo de angiografia coronariana por tomografia computadorizada (CCTA), houve uma redução de 46% a 57% de dose na mama com o uso do protetor de bismuto, com redução moderada no coração pulmões e esôfago. A imagem foi avaliada considerando o desvio padrão em unidades Hounsfield (HU), havendo redução significativa da qualidade da imagem (para 14,6 HU) e contraste (para 28,4 HU), aumentando o ruído nos ROI's nas localizações das artérias coronárias e diminuição da razão contraste-ruído para 20,9% (EINSTEN *et al.*, 2012). FRICKE *et al.* (2003) compararam a eficiência de atenuação a pesquisa da aplicação do bismuto nos exames de tomografia computadorizada para multidetectores (MDCT), com detectores termoluminescentes (TLD's) na região dos pulmões e no tecido mamário em um simulador antropomórfico infantil, e o controle de qualidade de imagem, a partir de medições do ruído (HU) através das imagens de pacientes femininas pediátricas. As medições no simulador revelaram uma redução de 29% na dose de radiação na mama sem mudanças qualitativas ou quantitativas na qualidade da imagem diagnóstica. Em 2004, um estudo recomendou o uso do protetor de tireóide para todos os procedimentos da tomografia computadorizada (TC) com varredura no peitoral. O protetor para os olhos foi justificável para onde a irradiação da órbita é inevitável (MCLAUGHLIN *et al.*, 2004).

Em 2008, uma investigação comparou a quantidade de massa requerida necessária para obter a mesma atenuação de 0,7 mm de chumbo para cada valor de tensão dos seguintes materiais: bismuto, cobre, gadolínio, ouro, chumbo, molibdênio, ródio, prata, tungstênio e zinco. Dentre os de menores quantidades de massa requerida, o bismuto teve praticamente o mesmo peso em todas as energias, e possuía melhor custo benefício dos materiais estudados (IBALL *et al.*, 2008).

A inserção de nanotubos de carbono de parede única em compostos de bismuto está sendo utilizada para atuarem como agente de contraste na tomografia computadorizada (TC). As cápsulas são feitas a partir de um processo químico que corta e purifica os nanotubos. As cápsulas de nanotubos de 20 a 80 nanômetros de comprimento e 1,4 nm de diâmetro tornavam-nos pequenos o suficiente para se difundirem para dentro da célula, onde, em seguida, agregavam-se em aglomerados de cerca de 300 nanômetros de diâmetro (WILLIAMS, 2013).

2.1.3. ZIRCÔNIA

O zircônio ocorre na natureza como o óxido ZrO_2 livre, denominado zircônia. Além de possuir alto coeficiente de atenuação de massa, existem muitas aplicações para o óxido de zircônio devido às suas propriedades, tais como alta resistência, alta tenacidade à fratura, excelente resistência ao desgaste, alta dureza, alta resistência química na presença do oxigênio, bom coeficiente condutividade piezo-piroelétrico e propriedades dielétricas. As suas características anfóteras, apresentando comportamento ácido ou base dependendo da solução que se encontra, são devidas aos grupos hidroxila em sua superfície (IAEA, 2007; BERGAMASCHI, 2005).

A zircônia em seu estado natural possui estrutura cristalina monoclinica até a temperatura de 1150 °C, acima desta temperatura até 2370 °C apresenta-se na fase tetragonal e acima desta, na fase cúbica, até sua fusão em 2650 °C. Dependendo do tipo do óxido dopante e da sua quantidade pode ser obtida uma fase cristalina única ou apresentar-se com poliformismo em sua estrutura. Devido ao polimorfismo, a zircônia ao ser submetida a processos de temperaturas elevadas sofre grande variação de volume, durante seu resfriamento, podendo causar rupturas (NARVÁEZ-SEMANATE, *et al.*, 2007; BERGAMASCHI, 2005).

A área superficial da zircônia diminui consideravelmente com o aumento da temperatura de calcinação, simultaneamente com as suas transições de fase. Para melhorar as propriedades estruturais do material utiliza-se a estabilização da zircônia com a ítria. A ítria é muito utilizada como estabilizante, por seu óxido possuir elevado ponto de fusão, alta resistência mecânica e baixas características de expansão, e como catalisador, por apresentar boa estabilidade térmica (XU e WANG, 2009; BERGAMASCHI, 2005; JUDES e KAMARAJA, 2009).

A pequena diferença entre os raios iônicos da ítria e do suporte de zircônia aumenta a eficiência da estabilização, sendo necessária apenas uma pequena porcentagem de dopante para o processo. No sistema ZrO_2/Y_2O_3 ocorre a substituição dos íons Zr^{4+} por íons Y^{3+} , tendendo à formação de coordenação 8 com o oxigênio, resultando em vacâncias de oxigênio associadas ao Zr^{4+} que estabilizará a zircônia (NARVÁEZ-SEMANATE, *et al.*, 2007; BERGAMASCHI, 2005).

2.1.4. ÓXIDO DE GRAFENO E NANOTUBOS

Dentre as formas alotrópicas com que o carbono pode se apresentar encontra-se o grafite, composto tridimensional de folhas de átomos de carbono hibridizados sp^2 , arranjados regularmente empilhados, na forma hexagonal (FUJIMORI *et al.*, 2011; BATISTA, 2012).

O grafeno é um alótropo do carbono, de folha simples, empacotada em uma estrutura hexagonal de duas dimensões. Dentre suas propriedades interessantes estão: o efeito Hall quântico (QHE) à temperatura ambiente, larga área de superfície teórica, boa transparência óptica, módulo Young elevado e alta condutividade. Como o grafeno é de difícil fabricação e manipulação, o óxido de grafeno é mais largamente utilizado e apresenta maior compatibilidade com os polímeros orgânicos. O óxido de grafeno é uma folha fina de uma única camada de átomos de carbono puro com grupos oxigenados, podendo se ligar fortemente às moléculas com oxigênio em suas camadas externas, formando bons ligantes na síntese de compósitos (DAS E PRUSTY, 2013; FUJIMORI *et al.*, 2011; BATISTA, 2012).

Estudos comparativos com compósitos poliméricos com base de grafeno apresentaram propriedades mecânicas, elétricas e térmicas melhores que o polímero puro, assim como propriedade anti-chama, e melhores propriedades mecânicas e elétricas que outros compósitos poliméricos preenchidos por outros carbonos. Em outro estudo, as propriedades morfológicas, elétricas e comportamento anti-chamas foram realizados comparando PVDF, PVDF/MWNTs e PVDF:ZrO₂/MWNT nanocompósitos (DAS E PRUSTY, 2013; PAL *et al.*, 2010).

O nanotubo (NTC) é um material unidimensional que pode ser visto como uma folha de grafeno, enrolada na direção determinada pelo vetor chiral (Ch). Apresenta alto grau de cristalinidade e condutividade elétrica. Estas estruturas cilíndricas formadas por átomos de carbono podem ser nanotubos de carbono de parede única (SWCNT), única folha enrolada, e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), com duas ou mais folhas enroladas. Estão sendo desenvolvidos NTC de estrutura nanométrica, com área interfacial grande, com compósitos poliméricos, que apresentam fortes interações entre a matriz e o preenchimento. Apesar de apresentar propriedades mecânicas comparáveis ao grafeno, características de condutividade térmica e elétrica, o grafeno ainda é melhor no

preenchimento nanométrico que o NTC (DAS E PRUSTY, 2013; PAMPANELLI, 2008; FUJIMORI *et al.*, 2011; BATISTA, 2012).

Em um trabalho realizado por FUJIMORI (2011), os nanotubos de carbono (NTCs) apresentaram um coeficiente de atenuação de massa 20 a 50% maior que os grafites pirolíticos (HOPG) e os fulerenos (C-60). As estruturas de grafeno enrolados aumentam significativamente a atenuação aumentando com a redução da espessura da amostra. Já os óxidos de grafeno, por serem estruturas de folhas planas, não possuem significativa dependência com a espessura da amostra, aumentando sutilmente o coeficiente de atenuação de massa com a espessura. Como as amostras possuem baixa impureza, atribuiu-se o alto coeficiente de atenuação de massa das amostras às nanoestruturas e à morfologia curva (FUJIMORI *et al.*, 2011).

O óxido de grafeno é estruturalmente semelhante a uma folha de grafeno com a sua base tendo grupos contendo oxigênio. Por ser hidrofílico, pode ser facilmente dissolvido em água e outros solventes, permitindo que ele seja depositado de modo uniforme sobre amplos substratos, sob a forma de películas ou redes finas. Apesar de não possuir a característica de um bom condutor, quando passa por tratamento por calor, luz ou redução química, a maioria das propriedades do grafeno é restaurada. Os planos basais e bordas do óxido de grafeno são funcionalizados com grupos exógenos, tais como hidroxila, epoxi e carbonila, grupos que estão ligados na borda (BYKKAM *et al.*, 2013).

Segundo estudo de MOHAMADI (2013), a presença da cadeia PMMA em contato com as moléculas do PVDF induz a fase polar. Com a introdução dos nanotubos de carbono, a cadeia molecular TTT perde sua conformação, na superfície do NTC, em comparação com a cadeia molecular TGTG'. Próxima à superfície NTC (*face-a-face*), a configuração dos átomos H apresentou-se mais estável que a configuração dos átomos F. No PVDF, a carga negativa foi transferida do H para o átomo de C e apresentou carga negativa acumulada ao redor dos átomos de F. Desta forma, nos NTC, sugeriu-se que as interações eram mais fortes entre os átomos de H com a carga positiva no PVDF e os átomos de C com orbital π .

2.2. MÉTODOS DE SÍNTESES

O polifluoreto de vinilideno trifluoretileno, P(VDF-TrFE), é obtido pela copolimerização do fluoreto de vinilideno ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$) com o trifluoretileno (CHF-CF_2). Na síntese do

copolímero, a introdução dos monômeros ocorre de forma randômica e a distribuição deles na macromolécula não é homogênea, no entanto, segue uma distribuição de probabilidades binomial (GIMENES, 2001; BATISTA, 2012; JI-CHAO *et al.*, 2003).

Dentre os métodos de obtenção de nanocompósitos, na mistura por dissolução ocorre a dispersão das partículas em uma solução orgânica contendo polímero, seguido de evaporação do solvente e precipitação do polímero. Na polimerização *in situ*, a nanocarga, o catalisador e o monômero são colocados diretamente no reator de polimerização. Na mistura por fusão, a nanocarga é misturada ao termoplástico fundido, o que neste caso se faz necessário que um terceiro componente seja adicionado de forma a promover uma melhor compatibilidade entre o polímero e a nanocarga (BEAUVALET, 2010).

Vários estudos de compósitos, com base numa matriz de polímero com enchimento de nanopartículas de material inorgânico, incluem métodos diferentes para a sua preparação. A síntese de polimerização *in situ*, os métodos de sol-gel e a polimerização em emulsão *in situ* têm sido usados na preparação dos nanocompósitos tendo a zircônia (DUAN *et al.*, 2008; HALDORAI *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2009; MOTAUNG *et al.*, 2012), o óxido de grafeno (HONORATO *et al.*, 2012) e o óxido de bismuto (GOPINATH *et al.*, 2004) como material de enchimento. Em geral, a polimerização de monômeros e formação das nanopartículas inorgânicas é obtida separadamente, para que em seguida seja realizada a mistura mecânica dos polímeros com as nanopartículas.

Vários estudos de síntese de compósitos de zircônia foram realizados. ANDRADE *et al.* (2006) sintetizaram a zircônia estabilizada na fase tetragonal, com a adição de cério, pelo método *Pechini*. Foram obtidos citratos metálicos, formando éster quando adicionado o etilenoglicol. Em 2009, foi publicada a rota de nanocompósitos de polimetilmetacrilato/zircônia (PMMA/ZrO₂) preparados via modificação não-aquosa com 15% do peso molecular da ZrO₂ (HU *et al.*, 2009). As nanopartículas foram sintetizadas com metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS), em tetrahidrofurano, e em seguida dispersadas em MMA, realizando uma polimerização *in situ* controlada. No trabalho de MOTAUNG *et al.* (2012), as nanopartículas da zircônia foram sintetizadas via método sol-gel e incorporado na matriz polimérica PMMA, após mistura completa a 30 rpm, na prensa de fusão a 200 °C por 5 minutos.

Na síntese, solventes são utilizados para a dissolução do polímero e dispersão do material. A molécula pode possuir uma parte polar, também conhecida como hidrofílica, e assim possuir afinidades com solventes polares, como a água, ou uma parte apolar, chamada de lipofílica ou hidrofóbica e possuir afinidades com solventes orgânicos, como os hidrocarbonetos. A polaridade do solvente pode ser medida pela permissividade elétrica relativa (constante dielétrica), definida como o quociente entre a intensidade do campo elétrico no vácuo e no material, que quando inferior a 15 são denominadas apolares e acima polares, quando o momento dipolar de cada molécula não for nulo. Os solventes polares apróticos, apesar de conterem átomos de hidrogênio, não atuam como solventes próticos, que possuem alta afinidade por hidrogênio em ligações polares, mas atuam como receptor de hidrogênio (H^+) nas ligações da ponte de hidrogênio (SALAGER e FERNANDEZ, 2004; VENTURINI, 2005).

Os surfactantes são usados nas sínteses para ajudar na dispersão de materiais pouco miscíveis. Apresentam um sistema anfifílico, onde um grupo polar e um grupo apolar garantem uma forte dualidade de interação que possa satisfazer o soluto e o solvente. Podem ser aniônicos, não-aniônicos, catiônicos, anfóteros e poliméricos. Os aniônicos, em solução aquosa, se dissociam em cargas negativas (ex: metal alcalino e amônio quartenário). Ao contrário, os não-aniônicos, na solução aquosa, não formam íons e sua parte hidrofílica está formada por grupos polares não ionizados (ex: alcoóis e fenóis etoxilados). Os catiônicos dissociam em cargas positivas (ex: amônio quartenário). O anfótero possui uma combinação de uma molécula de um grupo de tendência aniônica e de tendência catiônica (ex: aminoácidos e fosfolípídeos). Os poliméricos injetam em uma macromolécula certo número de grupos hidrofílicos ou na produção da policondensação de grupos com certas características polares e apolares (ex: óxido de etileno, óxido de propileno) (SALAGER e FERNANDEZ, 2004).

As propriedades de superfície das nanopartículas influenciam fortemente o comportamento de dispersão na matriz orgânica. Assim, através de agentes surfactantes como ácido carboxílico e dispersantes poliméricos, são fixadas espécies orgânicas na superfície das nanopartículas inorgânicas de forma a melhorar a compatibilidade com matriz polimérica. Nanopartículas de superfícies apolares, que apresentem o caráter hidrofóbico e organofílico, são necessárias para melhor reatividade no compósito polimérico. Sendo assim, cargas inorgânicas são adicionadas a compósitos termoplásticos com objetivo de

modificar as suas propriedades, como módulo, tenacidade e estabilidade térmica e melhorar a compatibilidade dos polímeros orgânicos com o material hidrofílico (XU *et al.*, 2010; GOMES *et al.*, 2010).

Os ácidos orgânicos têm sido utilizados para melhorar a compatibilidade e ainda para possibilitar a reatividade de nanopartículas com a matriz orgânica. Os agentes modificadores de superfície do grupo metacrilato tornam as nanopartículas polimerizáveis aos radicais presentes na síntese, sendo bastante aplicados hoje (XU *et al.*, 2010). Inclusive, na síntese de partículas de zircônia, o ácido metacrílico (MMA) pode atuar como um quelante para Zr, como um ligante bidentado (SAYILKAN *et al.*, 1995).

As nanopartículas com diferentes tamanhos e diferentes graus de substituições podem ocorrer através da variação da razão alcóxido e MMA. Como estes precursores são muito reativos, a quantidade de água na solução deve ser controlada, porque caso haja uma alta concentração, as reações ocorrem rapidamente sem controle, resultando em precipitação do material coloidal. Quanto menor for a presença de água na reação, menor serão os grupos (-OR) hidrolisados, permitindo a preparação de sóis estáveis de espécies oligoméricas dos óxidos dos metais. O MMA também serve como um quelante ligante para precursor do metal. Desta forma, a presença destes modificadores orgânicos diminui a taxa das reações de hidrólise, resultando na formação de nanopartículas (CONCEIÇÃO *et al.*, 2003).

O MPS é um dos mais comuns modificadores de superfície para organofilização de nanopartículas, cujo grupo metacrilato torna as nanopartículas polimerizáveis na polimerização radical. Este agente modificador visa a aumentar a dureza do compósito polimérico, e assim melhorar as propriedades mecânicas de superfície e já foi estudado como funcionalizador das nanopartículas de alumina e zircônia (HU *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2010).

O composto PVDF/PMMA apresenta alto grau de mistura e redução do módulo de elasticidade, aumento da resistência ao calor, dureza e abrasão na proporção 70/30. No estado fundido e em solução o aumento da concentração de PMMA resulta em um aumento na transição vítrea (T_g) e em uma diminuição na temperatura de fusão e de cristalização do PVDF, reduzindo o intervalo onde ocorre a cristalização. Em estudos das propriedades ferroelétricas dos compostos polifluoreto de vinilideno, P(VDF-TrFE), e polimetacrilato de metila, PMMA, foram sugeridos que as misturas sejam feitas para

concentrações entre 5 a 15 %, apresentando miscibilidade através da medição da Tg da mistura, na curva de *Gordon-Taylor*. Também foi constatado que a cadeia PMMA em contato com as moléculas PVDF favorece a formação do cristal polar em PVDF (FARIA E MOREIRA, 1999; ROERDINK e CHALLA, 1978; MOHAMADI, 2013; FREIRE, 2007).

O PVDF/PMMA, por ser miscível, pode obter uma dispersão homogênea das camadas dos materiais de preenchimento na matriz do PVDF. Também foram encontradas novas evidências de miscibilidade entre P(VDF-TrFE) e PMMA nos dados de espectrometria FTIR, onde foi relatado um novo coeficiente de absorção a 1643 cm^{-1} nas misturas de PMMA com quantidades variando de 15 a 70 %, não estando presente nos componentes puros. Esta nova banda foi atribuída ao compartilhamento da carga eletrônica da C=O com as cadeias do polímero P(VDF-TrFE) (FARIA e MOREIRA, 2000).

Sendo o PVDF/PMMA uma mistura miscível, pode-se obter uma dispersão homogênea das camadas do nanografeno na matriz do PVDF. O PMMA pode interagir com folhas de grafeno pela interação das camadas- π deslocadas do grafeno com as camadas- π do PMMA (MOHAMADI, 2013).

O grafeno possui difícil fabricação e manipulação, por essa razão, utiliza-se o óxido de grafeno. No entanto, no processo de oxidação, as propriedades de condução do grafeno são diminuídas. Desta forma, utiliza-se a redução do grafeno, que restaura o sp^2 na rede, através de métodos de sonolítica, microondas, foto-termal, foto-catalítico, e eletroquímicos (THEMA *et al.*, 2013).

O método de Hummers é amplamente utilizado na síntese do óxido de grafeno (OG). O grafite é misturado no nitrato de sódio (NaNO_3) e em seguida é adicionado ácido sulfúrico (H_2SO_4) sob constante agitação. Depois de 1 hora, o permanganato de potássio (KMnO_4) é gradualmente adicionado. Gases tóxicos são gerados neste procedimento como N_2O_4 e NO_2 , que são explosivos (MARCANO *et al.*, 2010; SHAHRIARY e ATHAWALE, 2014).

Variantes do método de *Hummers* foram desenvolvidos, dentre eles o método modificado (*Hummer modifieds*) e o método melhorado (*Improved Hummers*). A relação dos agentes da reação para cada método seria no *Hummers* 3 KMnO_4 para H_2SO_4 e 0,5 NaNO_3 no modificado, 6 KMnO_4 para H_2SO_4 e 0,5 NaNO_3 e no melhorado 6 KMnO_4 para 9:1 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. No estudo realizado na Universidade Rice do Texas, em 2010, verificou-se

que, excluindo o NaNO_3 , aumentando a quantidade de KMnO_4 , e realizando a reação numa mistura de 9:1 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ a eficiência do processo de oxidação é melhorada, proporcionando uma maior quantidade de material hidrófilo de grafeno oxidado (MARCANO *et al.*, 2010; HONORATO *et al.*, 2012; BYKKAM *et al.*, 2013; THEMA *et al.*, 2013).

No método de produção de OG sem KMnO_4 , apresenta-se mais oxidado do que o preparado pelo método *Hummers*, quando ambos são reduzidos na mesma câmara com hidrazina (N_2H_4) e agitados por 3 horas, o grafeno convertido quimicamente (CCG) produzido a partir desse método recupera parcialmente às suas propriedades de condutividade elétrica. Ao contrário do método *Hummers*, o novo método não gera gases tóxicos e a temperatura pode ser facilmente controlada (MARCANO *et al.*, 2010; THEMA *et al.*, 2013).

Sabendo que as propriedades do grafeno variam em função de seus parâmetros estruturais, quando o grafeno não é disperso sob condições controladas, a polidispersividade pode levar a comportamento imprevisível ou não ideal, como variações na área lateral dos flocos. Na sonificação ocorre o enfraquecimento das forças entre camadas (*interlayer*) e a dispersão estável de grafeno resulta em folhas de grafeno relativamente puras, apresentando alta condutividade elétrica (MARCANO *et al.*, 2010; THEMA *et al.*, 2013).

Em síntese de nanopartículas de óxido de bismuto com MWCNT foi usada a proporção de 1mg do bismuto para 1 ml do nanotubo em dimetilformamida (DMF), sonificada por 1 hora. Na caracterização por difração de raios X (DRX) revelou que foram cristalizadas na fase alfa com simetria monocíclica (PERIASAMY *et al.*, 2011).

Em síntese de PVDF com nanotubos, preenchidos com zircônia, houve precipitação das partículas de Zr próximas dos nanotubos de carbono, e não houve homogeneidade e uniformidade na precipitação da síntese, mas houve boa dispersão do ZrO_2 na matriz polimérica. Na DRX a introdução do MWCNTs reduziu os picos da alfa do cristal PVDF, e há um aumento na fase beta. A presença do nanotubo aumentou a temperatura de degradação da matriz, a taxa de liberação de calor é diminuída e as propriedades dielétricas melhoraram (PAL *et al.*, 2010).

2.3. APLICAÇÕES MÉDICAS

A tomografia computadorizada (TC) possui doses mais altas do que as doses nos procedimentos de radiologia convencional. O seu objeto é a geração de imagens de corte, a partir de múltiplas projeções deste objeto. As projeções são obtidas por meio da irradiação da região de interesse em ângulos diferentes. As medidas dos detectores são processadas computacionalmente para reproduzir a imagem (MAIA e CALDAS, 2006; MCLAUGHLIN *et al.*, 2004; FRICKE *et al.*, 2003).

A angiografia coronariana por tomografia computadorizada (CCTA) está crescendo por ser um procedimento não-invasivo para o diagnóstico de doenças na artéria coronária. No entanto, a CCTA pode estar associada com altas doses de radiação nos órgãos, como as mamas e pulmão, por ser o caminho do feixe de raios X. Novos métodos de scanner estão sendo desenvolvidos para diminuir significativamente a dose, como a modulação da corrente do tubo de raios X dependente da porção do ciclo cardíaco e reconstrução iterativa de imagens (EINSTEN *et al.*, 2012).

De acordo com a ICRP 85, a radiologia intervencionista (RI) consiste nos procedimentos que compreendem em intervenções diagnósticas e terapêuticas guiadas por acesso percutâneo ou outros. Normalmente realizadas sob anestesia local e/ou sedação, a imagem fluoroscópica é usada para localizar a lesão ou local de tratamento, monitorar o procedimento, e controlar e documentar a terapia. A RI está entre os procedimentos que provêm as doses mais altas para o paciente em imagens médicas. Isto se deve à longa exposição do feixe de radiação direto ao paciente. A radiação espalhada gerada durante os procedimentos com fluoroscopia contribui significativamente para a dose ocupacional (ICRP 85, 2000; AAPM, 2001).

Há uma crescente demanda de procedimentos intervencionistas por especialistas que os recomendam para evitar cirurgias invasivas complicadas, já que alguns pacientes possuem alto risco pelo fator da idade ou da patologia. Além do mais, o tempo reduzido de internação hospitalar e a rápida intervenção alcançam a justificativa da prática e os benefícios ao paciente para atender regulamentações nacionais de proteção radiológica da Comissão Nacional de Energia Nuclear CNEN pela CNEN-NN-3.01 (BRASIL, 2001; CANEVARO, 2009; TRIANNI, 2005; WALL, de 2004; IAEA, 2010).

Na introdução percutânea de cateteres, o médico é guiado pelas imagens da fluoroscopia para a orientação do procedimento, com menor taxa de dose ao paciente. No entanto, a implantação de dispositivos terapêuticos requer períodos prolongados de irradiação do paciente com a geração de imagens em série sobre a mesma área anatômica, aumentando o tempo de exposição. O tempo de fluoroscopia prolongado e o número de imagens adquiridas por segundo (*frames per second* - fps) estão entre as causas das altas taxas de dose nos procedimentos intervencionistas, podendo aumentar o risco de efeitos determinísticos em pacientes (TRIANNI, 2004; CANEVARO, 2009).

Além disso, no modo cine, as imagens são capturadas para laudo e armazenamento, o que exige uma melhor qualidade diagnóstica. Conseqüentemente há o aumento nos parâmetros de controle, acarretando uma maior dose absorvida de radiação, podendo exceder os limiares de dose e resultar em injúrias graves na pele (IAEA, 2010; AAPM, 2001; BASTOS, 2006).

Várias estimativas do total de produtos da área de kerma no ar (DAP) foram realizadas, considerando o modo de funcionamento do equipamento, fluoro e cine, o tipo de exame, e as regiões mais afetadas pela radiação (PANTOS *et al.*, 2009; NEOFOTISTOU *et al.*, 2003; PADOVANI *et al.*, 2008; WAGNER, 2007; VANO *et al.*, 2001).

Os danos causados pela radiação em intervenções complexas que envolvem a fluoroscopia guiada acometem com mais frequência a região das costas, em virtude do posicionamento do paciente e do tubo de raios X, mas podem ocorrer no pescoço, nas nádegas e na parte anterior do tórax. As ocorrências vão desde a epilação, erupção podendo até a levar a necrose da pele e suas estruturas subjacentes (CANEVARO, 2009; WAGNER, 2007).

A importância da conscientização da equipe médica quanto aos protocolos de proteção radiológica é mostrada em análises antes e após o treinamento realizado pelo Programa de Pesquisa Europeu DIMOND ao corpo clínico, principalmente aos cardiologistas intervencionistas, para otimização dos procedimentos que certificaram a redução do produto área x dose (DAP) no paciente, do tempo de fluoroscopia, da dose acumulativa e do número de imagens adquiridas (MAVRIKOU, *et al.*, 2008; BOKOU *et al.*, 2008).

2.3.1. DOSES DOS EXAMES RADIOLÓGICOS

Apesar da grande importância dos procedimentos de imagem na área da radiologia, a exposição à radiação contribui de forma significativa para a dose efetiva da população e dos trabalhadores expostos. No entanto, a justificativa da prática e os benefícios alcançados na radiologia médica encontram-se respaldados pelos princípios de proteção radiológica dos regulamentos nacionais da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela CNEN-NN-3.01 e do Ministério da Saúde (ANVISA), responsável pelos serviços de raios X diagnóstico, através da Portaria 453/98 (WALL, 2004; BRASIL, 2001; BASTOS, 2006).

Procedimentos de alta dose como a RI, TC e MN são responsáveis pela faixa de 78 % a 89 % do total da exposição anual de radiação na Europa e nos Estados Unidos. Os procedimentos de intervenção contribuem para a dose efetiva coletiva total na faixa de 3,5 mSv a 14 mSv para a Europa e na faixa de 2 mSv a 20 mSv para o Reino Unido (FDA, 2010; EUROPEAN COMMISSION, 2008).

Para técnica helicoidal em CCTA foi observado doses na faixa de 42 mGy a 91 mGy, e pode exceder os riscos de câncer de mama e pulmão em 0,2 %. No Reino Unido, estudos mostraram que embora os procedimentos de TC representem apenas 7 % do número total de procedimentos médicos que utilizam radiação X, eles são os responsáveis por 47 % da dose coletiva total (MAIA e CALDAS, 2006; EINSTEIN *et al.*, 2012).

Na radiologia intervencionista, as doses no paciente e trabalhadores, relativas à radiação direta e espalhada, estão entre as mais altas dentre os equipamentos de diagnóstico por imagem. Entre as causas mais relevantes das altas doses estão os altos tempos de fluoroscopia acionada durante os procedimentos e o número de imagens adquiridas por segundo (fps). No levantamento da dose máxima na pele utiliza-se a grandeza kerma máximo no ar na entrada da superfície (MESAK ou K_{max}). Esta pode ser obtida com o uso de filmes lentos, que são filmes compostos por grãos finos, de alto contraste e alta definição, ou filmes radiocrômicos (CANEVARO, 2009; PADOVANI, 2005; AAPM 70, 2001; ZORZETTO, *et.al.*, 1997).

O equipamento de hemodinâmica produz taxas de kerma no ar típicos na ordem de 0,02 Gy.min⁻¹ durante o modo da fluoroscopia, podendo atingir a 0,2 Gy.min⁻¹ no modo de alta taxa de dose. A dose de radiação de fluoroscopia intervencionista pode variar de 5 mSv a

70 mSv o que corresponde a 250-3500 radiografias de tórax, com a dose média por exame para todos os procedimentos angiográficos de 9,2 mSv e para todos procedimentos intervencionistas de 10,7mSv, podendo medir até 15,4 mSv no modo alta taxa de dose (CANEVARO, 2009; FDA, 2010; EUROPEAN COMISSION, 2008).

2.4. DOSIMETRIA: FILME RADIOCRÔMICO

Na dosimetria na radiologia intervencionista mede-se a dose máxima na entrada da pele através da grandeza do máximo kerma no ar acumulado na entrada da superfície (MESAK ou Kemax), no ponto de referência intervencionista (IRP) e o produto área-kerma ar (KAP). Pacientes em procedimentos intervencionistas foram estudados utilizando o dosímetro TLD e o filme radiocrômico para medir a dose na entrada da superfície (ESD) (CANEVARO *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2009; YAKOUMAKIS *et al.*, 2009).

Os filmes radiocrômicos calibrados podem medir a isodose, levantando o tamanho e a distribuição da área irradiada e medir as intensidades das doses através da leitura da sua componente vermelha do espectro RGB. A sensibilidade do filme está na faixa de 0,1 cGy a 20 cGy para energia gama na faixa de tensão de 20 kVp a 200 kVp. Possui boa uniformidade mesmo quando a sua região de interesse (ROI) é alterada. A digitalização do filme em alta resolução espacial é recomendada que seja realizada após 6 horas de estabilidade da energia após irradiação. Alguns fatores podem resultar em flutuação na intensidade de cor, como defeitos na estrutura do filme, a estrutura óptica de camada ativa do filme, arranhões e agentes externos e devem ser desconsiderados na seleção do ROI. Em temperaturas acima de 70 °C o material corante no filme desativa, inutilizando-o (CANEVARO *et al.*, 2009; GIADDUI *et al.*, 2012;. BAPTISTA NETO *et al.*, 2013; MONG, 2013).

As camadas que compõem o filme radiocrômico podem ser visualizadas na Figura 2.4. A base de poliéster opaca branca, 97 µm, atua para refletir a mudança da camada ativa de cor para a inspeção visual. O componente ativo é composto por micropartículas sensíveis à radiação, dispersas em uma matriz de polímero. Esta camada ativa nominalmente consiste em H, C, N, O, Li, Cs, Br e com vários outros elementos de elevado número atômico, aumentando assim a eficiência quântica de detecção (DQE) (MONG, 2013).

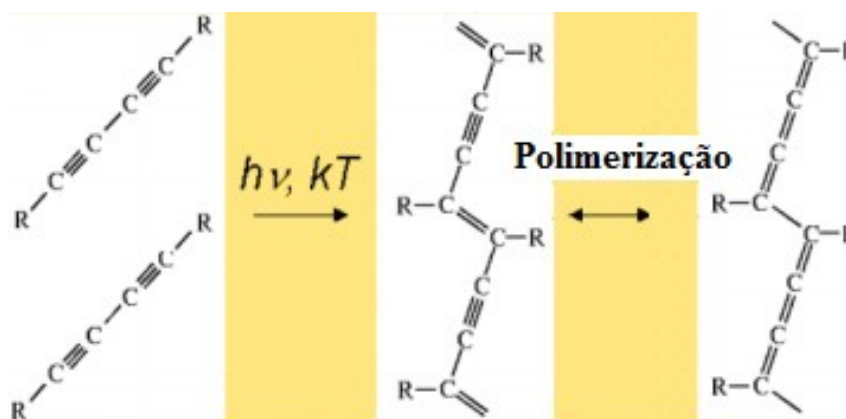
Figura 2.4: Visão geral das camadas do filme radiocrômico.



Fonte: MONG, 2013 (Adapt.).

Após a exposição a radiações ionizantes, os diacetilenos ativos, C_4H_2 , submetidos a uma reação de polimerização em estado sólido produz um polímero corante referido como um polidiacetileno. As cadeias de polímeros são formadas a partir da reação química de quebra das ligações triplas de carbono, Figura 2.5. A variação da resposta da película para uma dada dose pós-irradiação foi de cerca de 10% nas primeiras 24 horas após a exposição e até 4% nos três dias seguintes (MONG, 2013).

Figura 2.5: Visão geral do processo de polimerização que ocorre na camada ativa após irradiação.



Fonte: MONG, 2013 (Adapt.).

Em filmes radiocrômicos, a mudança de cor (absorbância óptica) é proporcional à dose absorvida de radiação. O revestimento superior de poliéster amarelo claro atua para proteger a camada ativa e proporciona uma mudança de cor visível para a película reforçada mediante radiação, conforme a Figura 2.5. A cor do corante escurece do amarelo ao castanho em proporção com a exposição à radiação e é melhorada como resultado da

dispersão de nanopartículas na composição (MOG, 2003; GIADDUI *et al.*, 2012; BAPTISTA NETO *et al.*, 2013).

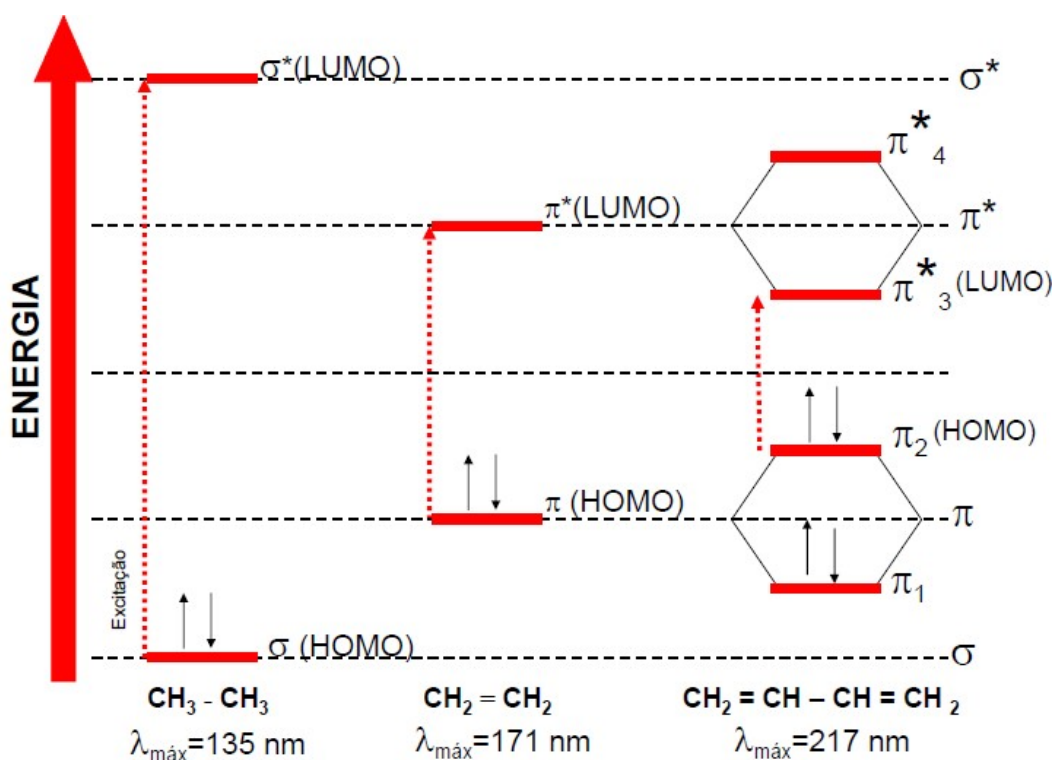
2.5. MÉTODOS DE ANÁLISE

O princípio da espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) encontra-se na excitação de elétrons dos orbitais externos de um átomo por radiação ultravioleta ou visível. Pode ser medida no espectrômetro a transmitância (T), que corresponde à fração da radiação original que passa pela amostra e a absorvância (A) que representa a fração de radiação original absorvida pela amostra. Sendo assim, espectroscopia no UV-Vis permite identificar o tipo das ligações dos grupos cromóforos presentes em uma amostra, já que cada tipo de ligação absorve e/ou transmite em uma faixa conhecida do espectro. O detector do espectrômetro mede a radiação absorvida de cada ligação, e o *software* específico de análise calcula, gerando um gráfico de absorvância, ou transmitância, em função do comprimento de onda. (SKOOG *et al.*, 2009)

Na análise de UV-Vis, a excitação de elétrons pode causar transições envolvendo elétrons π , σ e n em grupos cromóforos, cujos elétrons de valência têm baixa energia de excitação. As ligações do tipo C-H só podem realizar as transições do tipo σ^- para σ^* , que exige muita energia, por exemplo. Já os grupos insaturados podem realizar transições do tipo n^- para π ou π^* e π^- para π^* e átomos com elétrons desemparelhados podem realizar transições do tipo n^- para σ^* . Por vezes, podem ocorrer transições envolvendo elétrons das camadas d e f e elétrons transferidores de carga, mas as mais comuns são as envolvendo orbitais n , π e σ (SKOOG *et al.*, 2009).

Quanto maior o número de ligações múltiplas conjugadas presentes num composto, menor será a energia de excitação π para π^* . Assim, o composto absorve luz em um comprimento de onda maior. Os compostos que possuem somente uma ligação dupla C=C e aqueles que possuem estas ligações isoladas, absorvem num comprimento de onda menor do que 200 nm, e não são detectados no UV-Vis, ao contrário dos compostos que possuem ligações múltiplas conjugadas C=C. A Figura 2.6 ilustra quando ocorre a absorção da radiação e os elétrons em orbitais de mais baixa energia (HOMO - *highest occupied molecular orbital*) são excitados para orbitais de mais alta energia (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*) (MAIA, 2012).

Figura 2.6: Exemplos de excitação de compostos irradiados com UV-Vis das orbitais de mais baixa energia (HOMO) para as orbitais de mais alta energia (LUMO).



Fonte: MAIA, 2012.

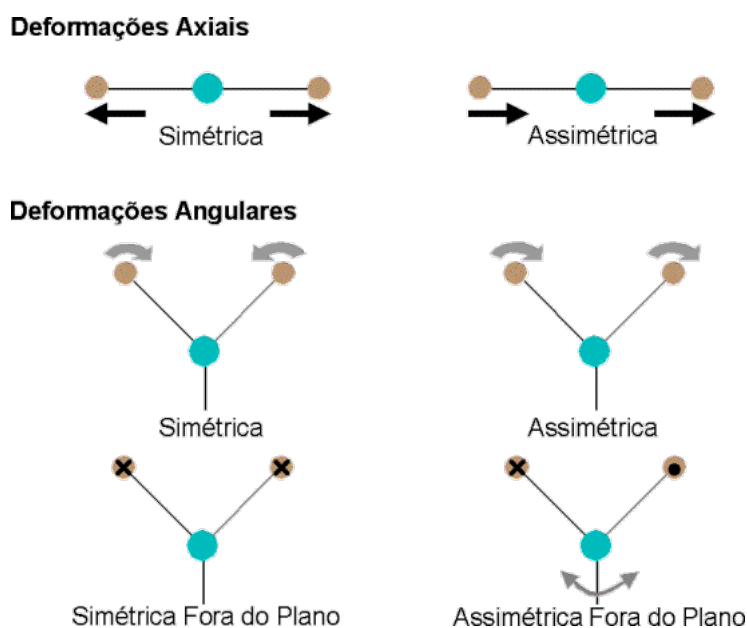
A análise por espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) está baseada nos movimentos vibracionais das moléculas sob efeito da radiação eletromagnética, na faixa do infravermelho. Ao passar por uma molécula, um campo elétrico da radiação eletromagnética interage com o dipolo elétrico da molécula. A radiação pode ser absorvida e fornecer energia suficiente para uma ligação mudar de nível de energia vibracional. Esta energia é específica para cada par de ligação e faixa de energia absorvida, permitindo identificar e comparar espectros de amostras com espectros conhecidos através da espectroscopia de infravermelho (IR). A radiação na região IR não possui energia suficiente para provocar a excitação eletrônica, ao contrário do UV-Vis. No entanto, ela é suficiente para que os átomos e grupos funcionais dos compostos vibrem em torno de suas ligações covalentes, o que permite identificar os grupos funcionais dos compostos analisados (STUART, 2004; SKOOG *et al.*, 2009).

O equipamento do FTIR baseia-se em dois feixes de radiação na produção do interferograma, resultando em um sinal produzido como uma função da mudança de comprimento da trajetória entre os dois feixes. A radiação que emerge da fonte é passada

através de um interferômetro para a amostra antes de atingir um detector. Após a amplificação do sinal ocorre a eliminação das contribuições de alta frequência por um filtro. Os dados são convertidos para a forma digital por um conversor analógico-paradigital e transferidos para o computador para aplicação da Transformada de Fourier (STUART, 2004).

Nas análises do FTIR, as vibrações moleculares podem ser classificadas como de estiramento (*stretching*), ou deformação axial (*axial deformation*), que envolve uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos, e de dobramento, que envolvem deformação angular, podendo ser simétricas ou assimétricas, como ilustrado na Figura 2.7. As vibrações angulares podem ser classificadas como no plano ou fora do plano, denominadas: angular simétrica no plano (*tesoura/scissoring*), angular assimétrica no plano (*balanço/rocking*), angular assimétrica fora do plano (*abano/wagging*) e angular simétrica fora do plano (*torção/twisting*) (STUART, 2004; SKOOG *et al.*, 2009).

Figura 2.7: Tipos de vibrações moleculares: deformações axiais e angulares.



Fonte: LAPTEC, 2016.

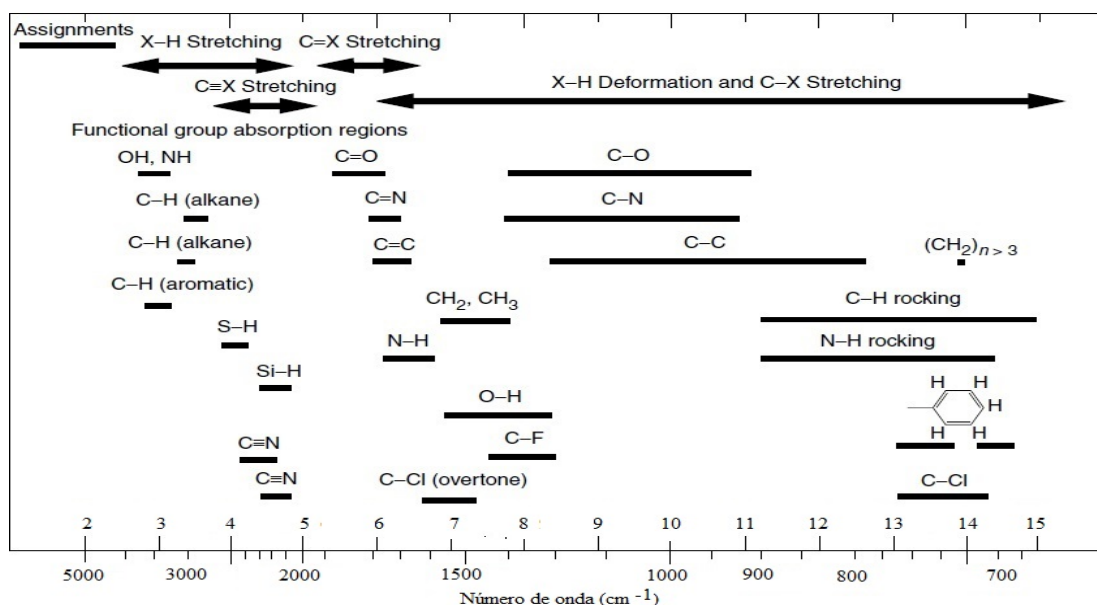
Os copolímeros são constituídos por cadeias contendo dois ou mais diferentes tipos de monômeros. Sua composição quantitativa pode ser determinada utilizando a espectroscopia de infravermelho. As blendas poliméricas são misturas de materiais poliméricos e

consistem em pelo menos dois polímeros ou copolímeros, tendo suas interações investigadas a partir da técnica FTIR. Se dois polímeros são imiscíveis, o espectro de infravermelhos deve ser a soma dos espectros dos dois componentes, semelhante aos polímeros puros. Se os polímeros são miscíveis, ocorre, em geral, a mudança do número de onda (*wavenumber*) e a ampliação da banda, apresentando-se diferente dos espectros dos componentes puros, evidenciando interações químicas entre as cadeias poliméricas individuais (STUART, 2004).

O FTIR também é aplicado para monitorar reações de polimerização, uma vez que os espectros dos monômeros são diferentes dos polímeros correspondentes, como o surgimento de reticulação (*cross-linking*). Estuda a presença de regiões cristalinas em polímeros porque os modos de infravermelhos são sensíveis às mudanças no ângulo de ligação, auxiliando na análise de polímeros termoplásticos, que possuem a capacidade de formar estados cristalinos e a presença de tais regiões (STUART, 2004).

Mecanismos de degradação significativos para polímeros incluem foto-oxidação e termo-oxidação e resultam na formação de grupos carbonilas (-CO) e hidroxilas (-OH), podendo ser identificado através das regiões de 1900 cm^{-1} até 1500 cm^{-1} e de 3800 cm^{-1} até 3100 cm^{-1} , respectivamente, no infravermelho. Na Figura 2.8, grupos funcionais dos polímeros são observados para as bandas de absorção do infravermelho (STUART, 2004).

Figura 2.8: Quadro de correspondência de grupos funcionais dos polímeros para as bandas de absorção do infravermelho.



Fonte: STUART, 2004 (Adapt.).

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite realizar o estudo morfológico de filmes e de características tais como tamanho, forma e distribuição de suas partículas. A magnificação possibilita o estudo morfológico do filme, de forma a examinar a superfície e a textura, a cristalinidade, a formação de filmes com mais de uma fase e a espessura do filme (FRANCO, 2009).

A espectrometria de raios X de energia dispersiva (EDS) possibilita identificar o material que está sendo observado a partir da excitação dos elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes, na aplicação do feixe de elétrons sobre a amostra, mudando de níveis energéticos, que ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, emitindo um comprimento de onda no espectro de raios X específico, correspondente ao elemento presente. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron (FRANCO, 2009; SKOOG *et al.*, 2009).

Basicamente, um microscópio eletrônico é composto por um canhão eletrônico, onde se localiza o filamento emissor de elétrons, uma coluna composta por lentes eletromagnéticas por onde passam os elétrons originados do aquecimento do filamento emissor de elétrons, uma bomba que faz o alto vácuo necessário para se fazer a análise (10^{-6} Torr) e o porta amostra que se move monitorado pelo operador. As imagens no MEV são construídas ponto a ponto, de modo que o feixe de elétrons é varrido sobre a área da superfície da amostra. Esse processo resulta em fenômenos que são captados pelo aparelho e convertidos em pulsos elétricos de baixa, média e alta intensidade, que originam a imagem (FRANCO, 2009; SKOOG *et al.*, 2009).

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem no MEV são os elétrons secundários e os retroespalhados. Quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo, que são contados pelo detector de raios X localizado dentro da câmara de vácuo. Os elétrons secundários fornecem a imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem a imagem característica da variação de composição. O espectro obtido encontra-se em função do número de contagens pela energia característica emitida, medida em keV, possibilitando identificar os elementos químicos presentes na amostra (FRANCO, 2009; SKOOG *et al.*, 2009).

No estudo de calorimetria, o método diferencial de temperatura consiste na comparação da temperatura da amostra com uma amostra inerte de referência, eliminando fatores externos que poderiam mudar a temperatura da amostra. As análises térmicas são muito aplicadas aos polímeros, por possibilitar medidas precisas, rápidas, e simples de fenômenos como temperatura de fusão, transição vítrea, e cristalização, bem como a habilidade de acompanhar processos de cura, degradação e oxidação. Na calorimetria diferencial de varredura (DSC) de fluxo de calor, os cadinhos, de referência e da amostra pesada, são dispostos no forno sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas, aumentando linearmente e simetricamente, pelo mesmo sistema de fornecimento de energia, possibilitando medir a reação do fluxo de energia da amostra (SKOOG *et al.*, 2009; STUART, 2004).

Na difração de raios X (DRX) é possível verificar os índices cristalográficos do material e compará-los com um modelo padrão internacional ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Quando raios X incidem num cristal, estes são espalhados por cada átomo, com o mesmo comprimento de onda dos incidentes, podendo ocorrer interferências construtivas e destrutivas. Resultam do efeito frenagem dos raios X incidentes e da regularidade da distribuição dos átomos, numa sequência ordenada e periódica, como uma rede de espalhamento tridimensional no conjunto de planos cristalográficos indexados por meio dos índices de Miller (hkl). O espalhamento coerente dos raios X, de mesma energia da radiação incidente, por estes conjuntos de planos cristalinos (hkl), ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. (SCAPIN, 2003; FONTAINHA, 2010)

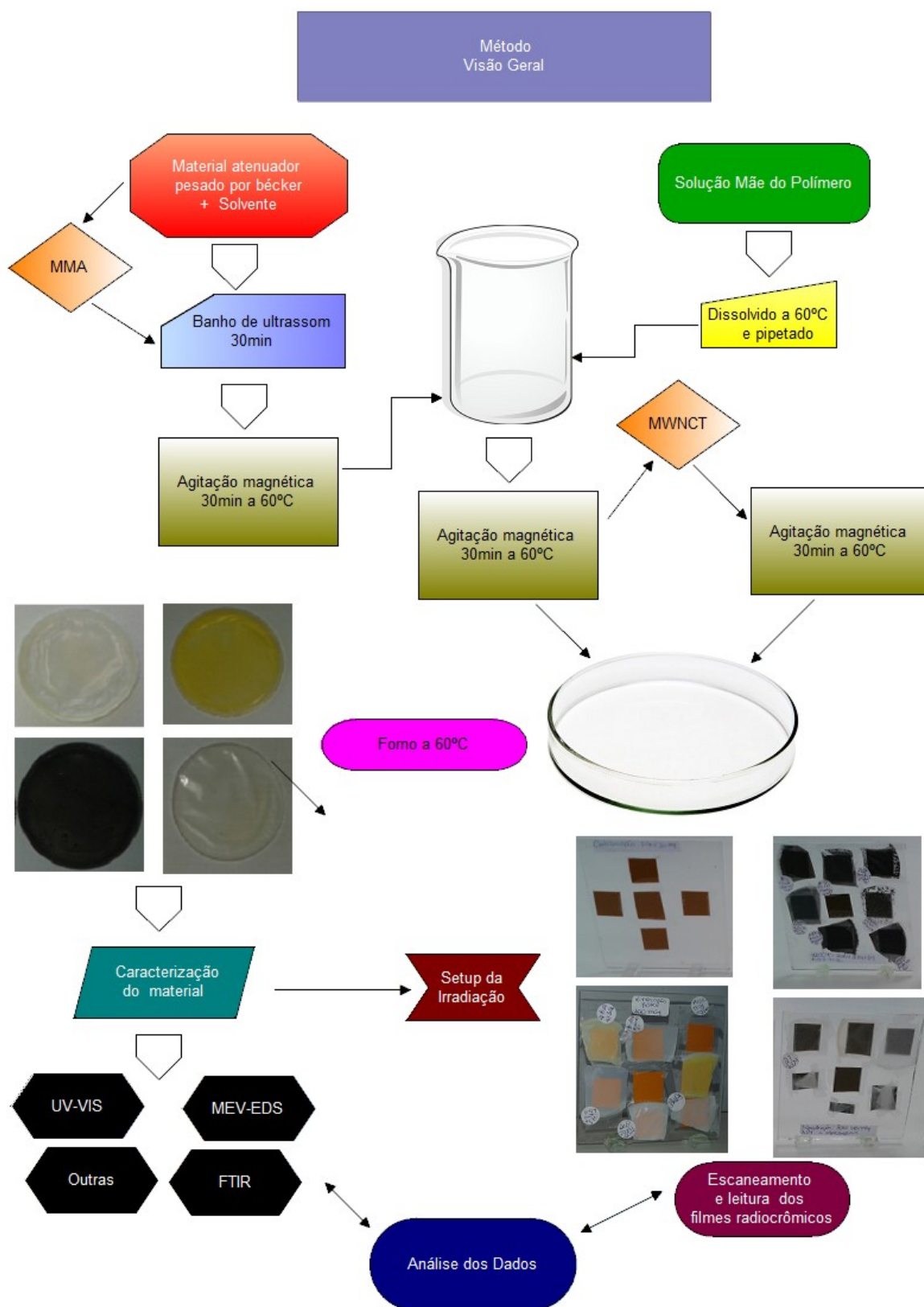
3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, a técnica principal adotada para a síntese das amostras, é apresentada de forma esquemática na Figura 3.1, que ilustra de forma geral a metodologia aplicada. As amostras sintetizadas foram caracterizadas pelas técnicas de análises de materiais como a espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR), a espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), além de outras técnicas disponíveis, como a difração de raios X (DRX) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Após as análises as amostras foram colocadas em suportes de acrílico com o filme radiocrômico XRQA2 Gafchromic[®] para serem irradiadas no feixe polienergético de raios X. Após a irradiação os filmes foram escaneados gerando imagens digitais. As imagens obtidas foram avaliadas pelo *software* Image J[®] e os dados foram tratados e analisados.

As sínteses do material foram sendo ajustadas à medida que experimentalmente foram percebidas técnicas de aprimoramento. Nas primeiras sínteses utilizou-se uma solução mãe do polímero, e uma solução mãe para cada material atenuador, dissolvidos no solvente dimetilacetamida (DMAc). As proporções desejadas da solução mãe do material atenuador e da solução mãe da matriz polimérica eram colocadas via pipeta em um béquer. No entanto, percebeu-se que não era possível ter uma precisão da concentração do material atenuador, uma vez que ele não era totalmente solúvel ao solvente, sendo necessário, portanto, adotar o método de pesagem da massa do material atenuador em uma balança de alta precisão. Assim, uma solução mãe do polímero foi utilizada para cada síntese, e para cada concentração desejada era pipetada a quantidade necessária no béquer onde já se encontrava a solução do material atenuador com o solvente e o ácido metacrílico (MMA), quando aplicado. A solução do compósito foi colocada em uma placa petri e levada ao forno para secar o solvente a 60 °C, até se formar um filme.

Na síntese final, o material atenuador para cada concentração de 2%, 4% e 8% em peso em relação à matriz polimérica, foi misturado no DMAc. O MMA foi adicionado na proporção de 10:1 em relação ao material atenuador para auxiliar na dispersão. Outras concentrações de MMA (0:1, 1:1, 5:1, 15:1, 20:1) e de material atenuador (0%, 5%, 10%) no compósito foram produzidas para comparação.

Figura 3.1: Fluxograma da metodologia principal adotada na síntese das amostras, caracterização do material e montagem dos suportes para irradiação.



A solução do solvente DMAc com o MMA e o material atenuador foi submetida ao banho de ultrassom e agitação magnética de 30 min sob aquecimento controlado. O polímero dissolvido na solução mãe da matriz polimérica foi adicionado à solução do material atenuador. Por fim, a solução final era submetida novamente à agitação magnética por tempo mínimo de 30 min sob aquecimento controlado antes de ser colocada na placa petri e levadas ao forno, sob a temperatura controlada de 60 °C, para secar e formar o filme.

3.1. MÉTODOS DE SÍNTESE

Estudos preliminares de atenuação de raios X foram realizados com os nanocompósitos P(VDF-Trfe)_{50/50}:ZrO₂/MMA obtidos anteriormente a este trabalho, em conjunto com o Laboratório de Química de Materiais Nanoestruturados de Carbono do CDTN/CNEN. A síntese das nanopartículas de zircônia a partir do controle do processo de hidrólise pelo MMA foi relatada no trabalho de CONCEIÇÃO *et al.* (2010) e será descrita nos tópicos 3.1.1 e 3.1.2. A partir destas amostras obtivemos os primeiros resultados que nos motivaram a desenvolver outros compósitos e outras rotas de sínteses.

Vários métodos de sínteses foram realizados de forma a encontrar a melhor metodologia que dispersasse o material atenuador na matriz polimérica. A matriz polimérica do compósito escolhida foi o P(VDF-Trfe)_{50/50}, dissolvido a 60 °C no solvente DMAc. Os metais atenuadores principais utilizados nas sínteses foram o Bi₂O₃ e ZrO₂:Y₂O₃.

Para comparação com a metodologia principal adotada, utilizaram-se outras rotas e materiais na produção de novos compósitos. Os materiais atenuadores, La₂O₃ e Al₂O₃, na concentração de 8% foram usados no preenchimento na matriz polimérica. Também foram realizadas sínteses dos compósitos com a matriz polimérica PVDF. Compósitos com nanotubos adicionados também foram produzidos.

Os estudos de caracterização e de atenuação de radiação com várias faixas de energia, mono e polienergéticas, foram apresentados apenas para as amostras de P(VDF-Trfe)_{50/50}:Bi₂O₃ nanoparticulado e de P(VDF-Trfe)_{50/50}/ZrO₂:Y₂O₃. Os tipos de materiais, e as suas concentrações, utilizadas nas sínteses das amostras, padrão e comparativas, são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Descrição dos tipos de materiais e suas concentrações nas amostras padrão e comparativas.

Denominação	Descrição das amostras	
	Padrão	Comparativas
Concentração do material atenuador (%)	8%	1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 10%
Tipo de material atenuador	Bi ₂ O ₃ nanoparticulado e ZrO ₂ :Y ₂ O ₃	ZrO ₂ nanoparticulada, Bi ₂ O ₃ microparticulado, La ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃
Concentração do ácido metacrílico (MMA): metal atenuador	10:1	0:1, 1:1, 3:1, 5:1, 15:1 e 20:1
Tipo de matriz polimérica	P(VDF-TrFE) _{50/50}	PVDF
Concentração do MWCNT 3100 (%)	0	0,5

3.1.1. SOLVENTES E MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE

Neste trabalho foram utilizados dois solventes polares apróticos da fabricante Sigma Aldrich. Um deles foi a 2-butanona, C₄H₈O (CH₃COC₂H₅), conhecida como metiletilcetona (MEK), que possui 99% de pureza, 0,2% de impureza de água, ponto de fulgor a -6,6 °C em recipiente fechado, ponto de ebulição de 79,6 °C e pH 5,5, é volátil e altamente inflamável, solúvel em água e miscível em solventes orgânicos. O outro solvente foi o N,N-dimetilacetamida (DMAc), C₄H₉NO (CH₃CON(CH₃)₂), que possui 99,8% de pureza, anidro, miscível em água, com impureza menor que 0,005% de água, ponto de fulgor a 64 °C, ponto de ebulição entre 165 °C a 166 °C e pH 4.

Para retirada da umidade do MEK foram testados alguns dessecantes, como a sílica e o sulfato de sódio, porém, depois de testes, foi adotada a peneira molecular zeólito A, ativada a 300 °C por um período de tempo de no mínimo 2 h. Esta peneira molecular é um alumino-silicato alcalino utilizado, principalmente, para adsorção de água e possui diâmetro nominal dos microporos de 3 Å.

O solvente utilizado para dissolução de um polímero nem sempre será o mesmo para a dispersão do material de preenchimento da matriz, se fazendo necessário, por vezes, a introdução de surfactantes para auxiliar na dispersão do atenuador. Foram testados alguns

surfactantes, como o Na_2SO_4 e o PEG 3000, para auxiliar no processo de dispersão do metal atenuador na matriz polimérica, mas não obtivemos sucesso.

A utilização de materiais poliméricos que formam verdadeiras misturas com o grupo metacrilato apresenta-se como boa alternativa na introdução de nanopartículas, como os materiais atenuadores, em uma matriz polimérica. Desta forma, neste estudo, foi utilizado o ácido metacrílico, de peso molecular $86,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, da Sigma Aldrich.

O ácido metacrílico (MMA ou MAc) é um composto orgânico, usado largamente como precursor de ésteres, em especial o metilmetacrilato (MMA) e o poli(metilmetacrilato) (PMMA). O ácido carboxílico 2-metil-2-propenóico, possui a fórmula $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, é um líquido viscoso.

A síntese das nanopartículas ZrO_2/MMA produzidas por Conceição *et al.* (2003) utilizadas na produção dos nanocompósitos $\text{P}(\text{VDF-Trfe})_{50/50}:\text{ZrO}_2/\text{MMA}$ estudados neste trabalho, usaram o MMA para controlar a formação destas nanopartículas via rota sol-gel usando o butóxido de Zr como o precursor de nanopartículas de ZrO_2 e ácido metacrílico como grupo modificador orgânico. O tamanho e a composição destes oligômeros dependeram da razão da água, álcool, alcóxido e ácidos catalisadores usados na síntese.

Diferentes espécies de óxido de zircônia podem ser obtidas pelo processo sol-gel via hidrólise e condensação de alcóxidos de zircônia. As partículas de ZrO_2 organicamente modificadas preparadas *in situ* pela introdução de ácido metacrílico (MMA) durante o processo sol-gel pode ser considerado como uma espécie oligomérica do óxido com grupos metacrilatos substituindo alguns grupos alcóxilatos, diminuindo a taxa das reações de hidrólise, assim como o MMA também atua como um quelante ligante para precursor da zircônia. A razão da concentração molar do MMA por terc-butóxido de zircônia foi de 10 (CONCEIÇÃO *et al.*, 2003).

Nas sínteses das outras amostras, cujos metais atenuadores na forma de pó foram obtidos diretamente dos fabricantes, o MMA foi usado como modificador da superfície da matriz polimérica, favorecendo a dispersão destes metais. A influência do MMA na síntese foi estudada neste trabalho. Assim, foram realizadas sínteses com e sem a presença do MMA, e diferentes concentrações do ácido na solução. Na metodologia final estabelecida, o ácido foi misturado com o metal atenuador, na proporção 10:1, sob agitação magnética por no

mínimo de 30 min e banho de ultrassom de 30 min antes de serem dispersos na matriz polimérica, onde também eram dispersos por agitação magnética por mais no mínimo 30 min, sob temperatura controlada.

3.1.2. SÍNTESE DOS COMPÓSITOS

As amostras foram produzidas em duplicatas, no entanto, as amostras padrão, P(VDF-Trfe)_{50/50}:Bi₂O₃/MMA e P(VDF-Trfe)_{50/50}/ZrO₂:Y₂O₃/MMA foram sintetizadas em triplicatas.

As nanopartículas de zircônia sintetizadas por Conceição *et al.*, 2010 foram obtidas através da hidrólise controlada pelo ácido metacrílico e policondensação do terc-butóxido Zr (80 %). Em condições muito ácidas foram obtidas suspensões estáveis das nanopartículas e houve um gerenciamento da concentração de H₂O do sistema de forma a evitar o crescimento desordenado dos nano-aglomerados (*nanoclusters*). Estas nanopartículas de zircônia funcionalizada foram utilizadas como preenchimento da matriz polimérica, de sistema amorfo termoplástico, na fabricação dos compósitos P(VDF-Trfe)_{50/50}:ZrO₂/MMA.

A zircônia estabilizada com ítria (Y₂O₃) utilizada neste trabalho também foi obtida pelo Laboratório de Química de Materiais Nanoestruturados de Carbono do CDTN/CNEN. O cátion do ítrio (Y³⁺) é amplamente usado como estabilizador da fase tetragonal da zircônia, no processo de dopagem, melhorando assim a resistência mecânica e a estabilidade térmica da ZrO₂ (XU E WANG, 2009; BERGAMASCHI, 2005; JUDES E KAMARAJA, 2009).

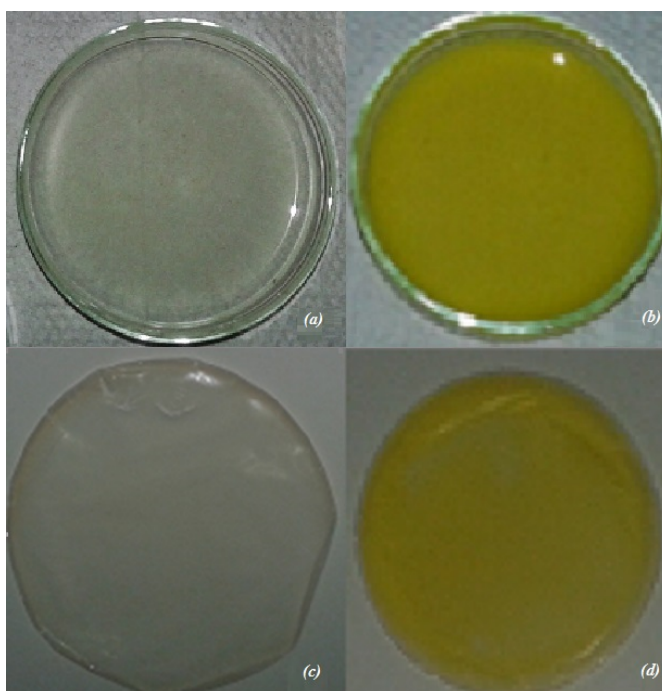
Na síntese principal do compósito P(VDF-Trfe)_{50/50}/ZrO₂:Y₂O₃, o pó da ZrO₂:Y₂O₃ foi misturado no solvente DMAc com o modificador de superfície MMA, sob agitação magnética por no mínimo 30 min, com temperatura controlada a 60 °C. Esta solução do metal foi colocada sob banho de ultrassom por um período de tempo de 30 min. Depois foi adicionado o polímero dissolvido, onde foi novamente agitado por no mínimo 30 min. Por fim, a solução foi vertida em sua respectiva placa petri e levada ao forno para secar o solvente, com o objetivo de se obter os filmes.

Neste trabalho foi utilizado o óxido de bismuto (III) extra puro microparticulado, produzido pela Merck e o trióxido de bismuto nanoparticulado, produzido pela Sigma Aldrich, ambos com 99,8% pureza na preparação dos filmes.

Na síntese, o pó do bismuto foi misturado no DMAc e MMA, quando aplicado, por no mínimo 30 min de agitação magnética e 30 min de banho de ultrassom para somente depois ser misturado na matriz polimérica, onde foi novamente agitado por no mínimo 30 min. Depois de terminado, a mistura foi vertida na sua respectiva placa petri e levada ao forno para secar o solvente e se tornar filme.

Na Figura 3.2, o compósito P(VDF-TrFe):Bi₂O₃ modificado com MMA é apresentado na concentração de 8% Bi₂O₃ microparticulado (a) e nanoparticulado (b) em solução nas placas petri e os seus filmes produzidos, respectivamente, (c) e (d) depois de secarem a 60°C.

Figura 3.2: Compósitos P(VDF-TrFe):Bi₂O₃ microparticulado (a) e nanoparticulado (b) em solução, e em filmes, (c) e (d), respectivamente.



O grafeno e o nanotubo utilizados nas sínteses deste trabalho foram preparados pelo Laboratório de Química de Materiais Nanoestruturados de Carbono do CDTN/CNEN. Na produção do grafeno utilizou-se o método *Hummers* aprimorado, realizado na Universidade Rice do Texas (MARCANO *et al.*, 2010). O nanotubo utilizado foi o MWNTC 3100 dissolvido no DMAc na proporção de 0,5% em peso. Os materiais ficaram sob agitação em uma incubadora *shaker* com velocidade e temperatura controlada por pelo menos uma hora antes das sínteses.

Neste trabalho, foi realizado um estudo preliminar com o OG, mas não foi possível dar continuidade aos seus estudos de atenuação, por essa razão, não abordaremos os seus dados na tese. Na síntese, foi realizada a mistura de suas concentrações com o polímero dissolvido sob agitação magnética por mínimo de 30 min, sendo colocados em placas de petri e levadas ao forno a 60 °C.

Na síntese que envolve o MWCNT 3100, a adição dos nanotubos ocorreu na solução do material atenuador com o polímero dissolvido, mantendo mais 30 min de agitação sob temperatura controlada. A mistura final foi vertida em placa petri e levada ao forno a 60 °C para secagem do solvente e formação do filme.

3.2. DOSIMETRIA E IRRADIAÇÃO

O *setup* das medições de atenuação foi realizado em dois tipos de equipamentos: no equipamento convencional de raios X, cujo feixe é polienergético, e no equipamento de difração de raios X, cujo feixe é monoenergético, com a medição de fótons realizada diretamente no detector do difratômetro.

As medidas preliminares de atenuação foram realizadas com o dosímetro TLD-100, no equipamento convencional de raios X. O TLD-100 é um dosímetro termoluminescente dopado com magnésio e titânio (LiF:Mg,Ti). Possui sensibilidade dosimétrica de 0,1 mGy a 10 Gy. Por possuir um valor de número atômico efetivo próximo ao do tecido humano é amplamente utilizado, porém para o feixe de 30 keV possui uma dependência energética de 1,3. O tratamento térmico recomendado para o TLD-100 é de 1 hora a 400 °C e 2 horas a 100 °C. (MCKEEVER, 1995; FONTAINHA, 2010)

Os TLD-100 foram tratados no forno a 400 °C, mantendo-se neste patamar por 1 hora, sendo aquecido na taxa de 10 °C.s⁻¹, em seguida, colocados na estufa a 100 °C por 2 horas, antes de serem irradiados, sendo posteriormente lidos em uma leitora termoluminescente (TL). A leitora TL utilizada foi da fabricante Thermo Electron Corporation (Harshaw), modelo 3500. Para os tratamentos térmicos foram utilizados o forno da fabricante Lavoisier, modelo 402D, com controlador eletrônico digital microprocessado, modelo HW4900, da fabricante Coel e a estufa da fabricante Icamo, modelo 3, com o controlador da Coel, modelo LML-UL1480.

Algumas medidas iniciais de atenuação foram realizadas com o TLD-100, no entanto, posteriormente, foi adotado o filme radiocrômico.

Para os testes de degradação do compósito foi realizada a irradiação com altas doses com o objetivo de estudar seus efeitos via FTIR imediatamente posterior à exposição. Os filmes foram colocados em papel alumínio e submetidos a doses de 100, 500 e 1000 kGy no irradiador do Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do CDTN. O LIG é equipado com um irradiador panorâmico, com fonte de ^{60}Co , armazenada a seco. A fonte possui duas posições: a de repouso, onde a fonte encontra-se abaixo do solo, em uma proteção de concreto, objetivando blindar a radiação proveniente da fonte; e a de exposição, quando a fonte é içada até o plano superior de irradiação, de modo que as amostras fiquem expostas. Para cada dose desejada, o tempo de exposição e a distância entre a fonte e as amostras são considerados.

3.2.1. IRRADIAÇÃO: RAIOS X CONVENCIONAL

No método de estudo de atenuação as irradiações foram realizadas no equipamento de raios X diagnóstico Pantak Seifert 320 kV no Laboratório de Calibração de Dosímetros do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN. No processo de calibração dos feixes, a câmara de ionização utilizada foi a câmara padrão do Laboratório de Raios X, da fabricante Radcal Corporation, modelo RC6, S/N 16951, acoplada a um eletrômetro da Keithley, modelo 6517, S/N 1138780. A calibração da câmara de ionização seguiu os protocolos da qualidade estabelecidos pela ISO 4037. A incerteza de todo o processo de qualidade dos feixes é de $\pm 8\%$.

As radiações de referência definidas como RQR representam o feixe de radiação após sofrer atenuação de filtros de alumínio adicionados, com espessuras calculadas, conforme estabelece a IEC 61267:2005. A norma ISO 4037-1 estabelece as séries *Low* (L), *Narrow* (N), *Wide* (W) e *High* (H) de raios X de referência filtrada (GUIMARÃES, 2014). As energias efetivas relativas aos espectros da ISO 4037-1 da série N são: N40 (33 keV), N60 (48 keV), N70 (54 keV), N80 (65 keV), N100 (83 keV) e N120 (100 keV).

Para cada dose desejada o tempo e a distância são considerados, para a montagem das amostras. As qualidades de radiação aplicadas ao feixe de radiação são caracterizadas por um padrão de montagem que define para cada tensão de tubo (kV) um ajuste de filtração

total, considerado as especificidades da camada semi-redutora e o coeficiente de homogeneidade. Foi adotado a filtração N que, para as energia utilizadas neste trabalho, consiste na filtração inerente ajustada para 4 mm de alumínio mais a filtração adicional (GUIMARÃES, 2014).

A Tabela 3.2 apresenta as qualidades e os parâmetros da radiação de referência da IEC (2005) adotadas neste trabalho. Para as irradiações com raios X, foram utilizadas as qualidades de radiação RQR2 (N40), RQR5 (N70) e RQR8 (N100).

Tabela 3.2. Parâmetros da Radiação de Referência

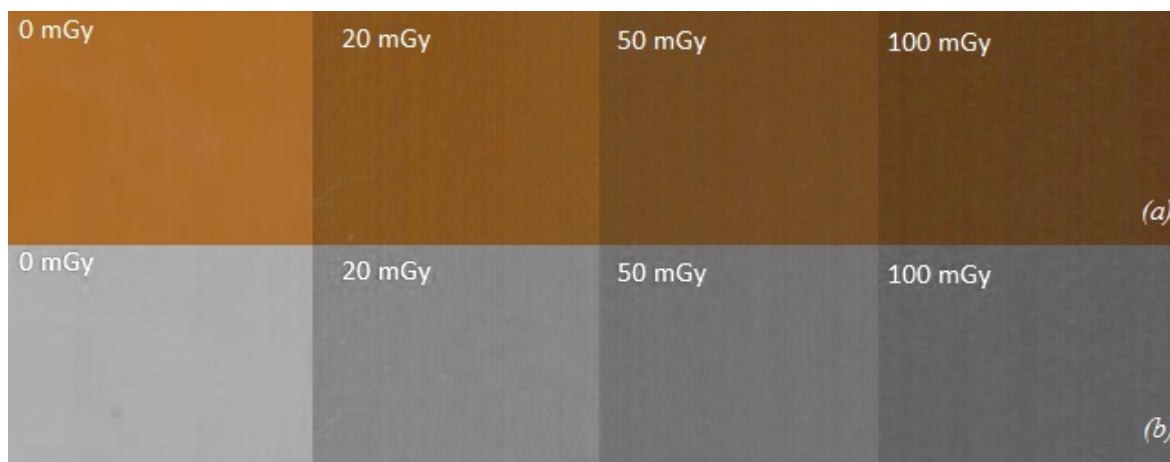
Padrão de Qualidade de Radiação	Tensão do tubo de Raios X (kV)	Energia (keV)
RQR2	40	33
RQR5	70	54
RQR8	100	83

Para as medições de doses neste método de irradiação realizado no equipamento de raios X convencional, foi utilizado o filme radiocrômico XRQA2 Gafchromic[®] adquirido da Oxigen. Um cuidado especial foi exigido durante o manuseio dos filmes radiocrômicos antes e depois dos processos de irradiação e de digitalização. Os filmes dos compósitos foram colocados em um suporte acrílico e debaixo de cada amostra foi posicionado um filme radiocrômico, e para cada suporte um filme radiocrômico foi irradiado diretamente, sendo a referência da irradiação. Nesta configuração, um filme radiocrômico ficou diretamente exposto ao feixe de raios X e outro após o feixe atenuado.

Na Figura 3.3 (a), estão os filmes irradiados para a calibração dos filmes radiocrômicos na qualidade do feixe da RQR5, nas doses 0, 20, 50 e 100 mGy. Em (b), são apresentados estes filmes no canal da componente vermelha (*red net color*) do software Image J[®]. Em (a), é possível observar uma cor laranja mais clara para o filme não irradiado, cuja intensidade medida pela componente vermelha, em (b), é maior que as componentes medidas nos filmes irradiados. À medida que o filme é irradiado com maiores doses, o filme vai escurecendo proporcionalmente, e a componente vermelha medida é diminuída. Desta forma, para levantamento da curva de calibração os valores médios da componente

vermelha medidos nos filmes radiocrômicos irradiados foram subtraídos da média da componente vermelha dos filmes não irradiados.

Figura 3.3: Filmes radiocrômicos calibrados na RQR5, nas doses de 0 a 100 mGy (a) e seus respectivos canais da componentes vermelha (b) .



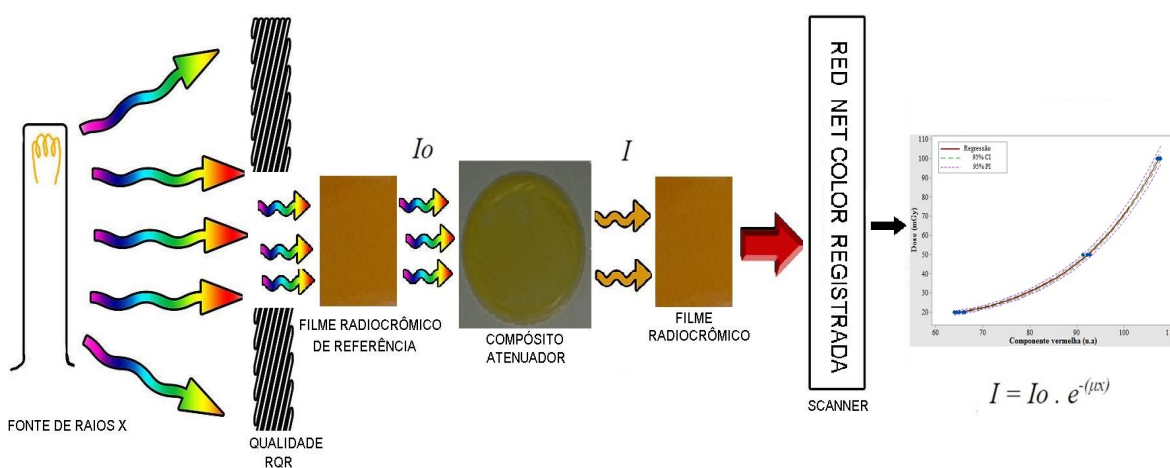
Depois da irradiação, os filmes XR-QA2 foram armazenados por no mínimo 24 horas, à temperatura ambiente na ausência de luz, para que ocorresse a reação de polimerização e se estabilizasse para a leitura da componente vermelha. Os filmes radiocrômicos irradiados, e os não irradiados de referência, foram digitalizadas sob as mesmas condições, a fim de se obter um resultado confiável. A princípio, foi utilizada uma de resolução de 1600 ppi (*pixel* por polegada), mas depois foram usados 600 ppi, embasado no estudo realizado por Neto *et al.* (2014). Todos os filmes foram digitalizados usando o mesmo tamanho da região de interesse (ROI), e salvos em formato de arquivo de imagem de alta qualidade (TIFF). As imagens digitalizadas foram trabalhadas no *software* Image J[®].

O Image J[®] foi usado para avaliar as intensidades de cor utilizados na construção da curva de calibração do filmes radiocrômico XR-QA2 Gafchromic[®]. Neste programa, o mesmo tamanho da área de leitura (ROI) foi usado para todos os filmes. Entre os componentes RGB, a intensidade da cor vermelha apresentou a melhor resolução. Além disso, foi considerada a densidade óptica média tomada sobre a área selecionada.

A Figura 3.4 representa o esquema de montagem utilizado para as irradiações realizadas no equipamento de raios X convencional e medida das doses com os filmes radiocrômicos. As amostras foram posicionadas em suporte de acrílico, acima do filme radiocrômico. Em cada suporte havia um filme radiocrômico de referência, irradiado diretamente, para ser

comparado com os que se encontravam abaixo das amostras. Os filmes eram digitalizados e analisados, e sua componente vermelha era aplicada à curva de calibração levantada para se obter a dose. Os filmes dos compósitos foram normalizados para mesma espessura.

Figura 3.4: Diagrama de irradiação das amostras no equipamento de raios X convencional polienergético medido com o filme radiocrômico.



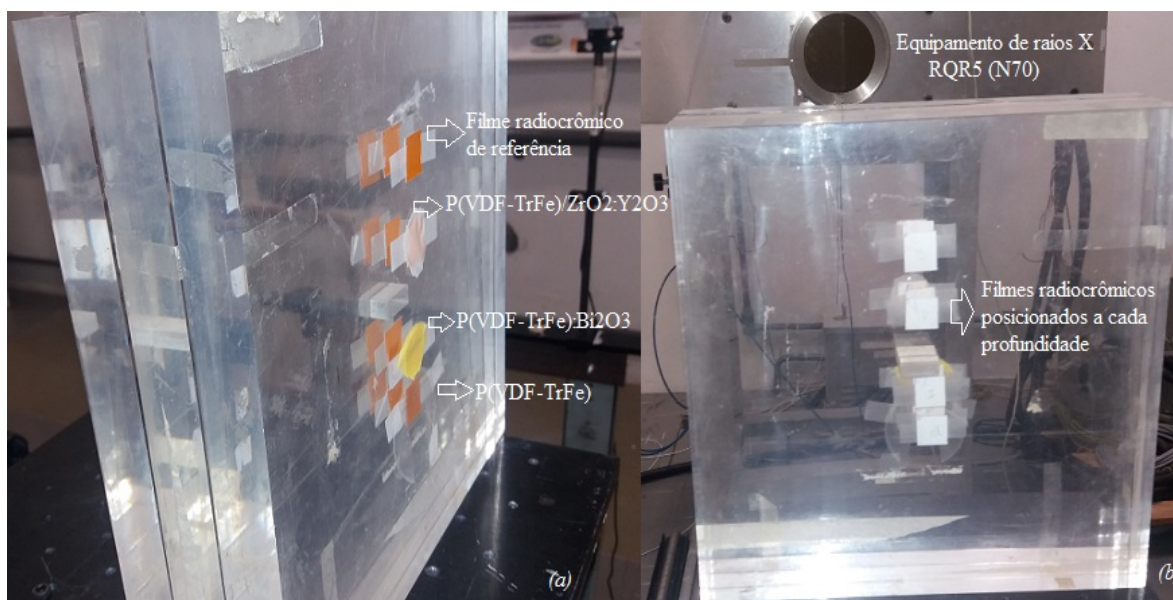
Foram realizados estudos de atenuação em diferentes faixas de energia (RQR2, RQR5, e RQR8) para diferentes materiais atenuadores. Para os estudos de granulometria, presença do modificador de superfície MMA e do MWCNT, e como estes fatores interfeririam na atenuação, foram realizadas as irradiações na RQR5 (N70) a 100 mGy.

Os valores médios da componente vermelha medidos nos filmes radiocrômicos de referência por suporte e nos filmes atenuados foram subtraídos da média da componente vermelha dos filmes não irradiados. Posteriormente, ambos foram aplicados na equação da curva de calibração ajustada para se encontrar a dose de referência para cada suporte irradiado e a dose de cada filme atenuado. A dose atenuada foi dividida pela dose de referência do respectivo suporte que se encontrava o seu filme radiocrômico, e calculado, por fim, seu percentual de atenuação para cada compósito sintetizado e irradiado.

O estudo de atenuação em relação à profundidade foi realizado para compreender o quanto os raios X foram sendo atenuados a 0 mm, simulando a entrada da pele, com a adição de uma placa de acrílico, a 30 mm, e adicionando uma segunda placa de acrílico, a 60 mm, conforme ilustra a Figura 3.5 (b). Foram usados filmes radiocrômicos de referência para cada espessura, e os compósitos atenuadores $P(VDF-TrFe)/2\%ZrO_2:Y_2O_3$, $P(VDF-$

TrFe):2%Bi₂O₃ nanoparticulado, ambos modificados pelo MMA, e o copolímero P(VDF-TrFe) foram posicionados a 0 mm, Figura 3.5 (a).

Figura 3.5: Montagem de irradiação das amostras para medir a atenuação de cada compósito (a) com filme radiocrômico a cada profundidade (b).



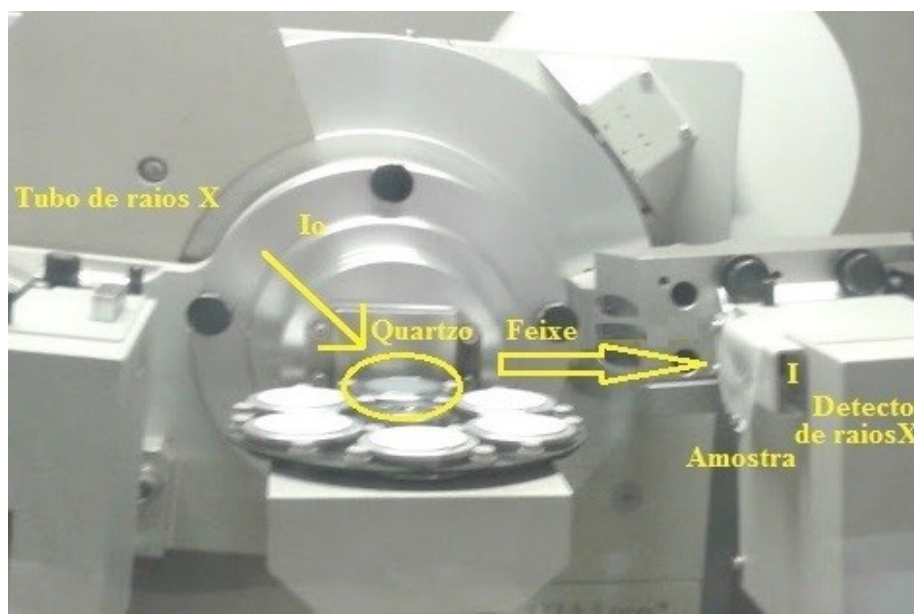
Para serem comparados com os filmes radiocrômicos irradiados diretamente, usados como referência, e analisar a atenuação para cada profundidade em relação ao material, logo abaixo de cada material foi posicionado um filme radiocrômico, e mantendo a mesma posição, outros foram posicionados a cada espessura. A RQR5 (N70) foi aplicada na qualidade do feixe de radiação, com a dose de 100 mGy. A componente vermelha foi medida sempre no mesmo ROI no Image J[®]. A componente vermelha dos filmes de referência irradiados foi posteriormente diminuída dos valores da componente vermelha dos filmes atenuados, para cada espessura correspondente. Todos os valores foram subtraídos do filme de referência virgem, sem irradiar, para levantar as suas respectivas curvas dos gráficos de atenuação, no feixe polienergético.

3.2.2. IRRADIAÇÃO: RAIOS X MONOENERGÉTICO

A técnica de reflectância foi usada em outra montagem de irradiação, utilizando o difratômetro de raios X para medir o coeficiente de atenuação das amostras. Ao contrário das medidas realizadas no equipamento de raios X convencional, o feixe de radiação é monoenergético.

No laboratório de Difração de Raios X do CDTN/CNEN, realizou-se as medidas de atenuação com detector 2 theta e anodo de cobre, com energia dos feixes de raios X de 8,047 keV. O quartzo, SiO_2 , foi utilizado como referência, por seu alto índice de reflectância. O difratômetro é da marca Rigaku, modelo e sistema D\MAX ULTIMA automático, com goniômetro theta-theta (θ - θ) e varredura $2\theta/\theta$. Na configuração do difratômetro, a amostra permanece estacionária enquanto o tubo de raios X e o detector estão sendo rotacionados ao seu redor. A Figura 3.6 ilustra o *setup* da irradiação, onde o ângulo e os parâmetros foram padronizados em todas as medidas. A amostra foi fixada na entrada do detector do equipamento, para medir a atenuação do feixe que era refletido pelo quartzo.

Figura 3.6: Montagem de irradiação monoenergética pela técnica de reflectância da DRX.



No Laboratório de Cristalografia da Física da UFMG foram realizadas outras configurações para medidas de atenuação em outras energias monoenergéticas. O ângulo formado entre o tubo e o detector foi de 2θ , e os anodos utilizados foram de cobalto, molibdênio e prata para energias da camada K de 6,5 keV, 17,5 keV e 22,1 keV, respectivamente.

A partir dos valores medidos como espessura (x), intensidade (I) medida pelo detector, intensidade de entrada (I_0), o coeficiente de atenuação (μ) é calculado, de acordo com a equação (3.1).

$$I = I_0 \times e^{-(\mu x)} \quad (3.1)$$

A intensidade de referência, sem a amostra para atenuar o feixe de entrada, foi medida apenas com o SiO₂. As amostras foram normalizadas para mesma espessura (x).

3.3. MÉTODOS DE ANÁLISE

Dentre as principais técnicas utilizadas estão a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Outras técnicas foram utilizadas quando necessárias e disponíveis, como a calorimetria de varredura diferencial (DSC) e a difração de raios X. Para cada método foi utilizado mais de um corpo de prova dos compósitos.

Os espectros de FTIR foram medidos em um espectrômetro Bomem 100, Figura 3.7, com resolução espectral de 1 cm⁻¹ e leitura com 32 varreduras, para números de onda variando de 200 a 4000 cm⁻¹. Os filmes de compósitos foram caracterizados por FTIR a fim de detectar o aparecimento e a extinção de ligações químicas com o processo de síntese e após a irradiação X e gama. As matérias primas utilizadas na produção dos compósitos, que se encontravam na forma de pó, foram analisadas através da técnica Nujol ou da pastilha KBr. Compostos inorgânicos como NaCl, KBr e ZnSe, não produzem vibrações na região do infravermelho médio, embora ocorram na região do infravermelho distante, sendo portanto, utilizadas como janelas de infravermelhos nos espectrômetros. O espectro do FTIR do ácido metacrílico (MMA) também foi analisado pela técnica Nujol.

Figura 3.7: Espectrômetro Bomem 100 utilizado nas análises de FTIR.

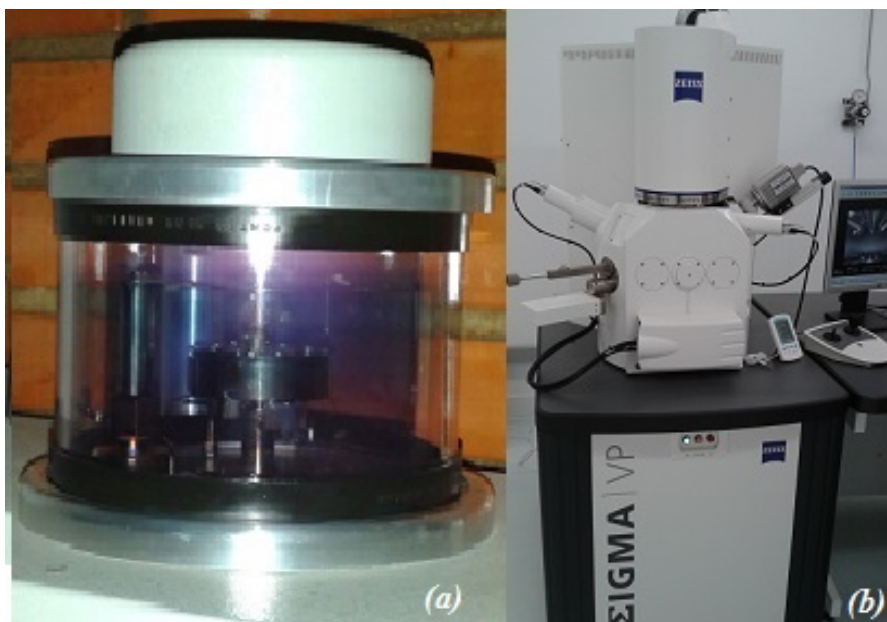


A difração de raios X (DRX) foi realizada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Foi utilizado o mesmo difratômetro do laboratório de Difração de Raios X do CDTN/CNEN utilizado na medida de atenuação monoenergética.

O equipamento de DSC Q10 da TA Instruments foi utilizado na análise térmica, para identificar temperaturas de fusão e de cristalização, transições polimórficas e valor da entalpia.

A análise de MEV permitiu conhecer a microestrutura da fase polimérica e do material preenchedor nanoparticulado. Permitiu também, avaliar o estado de dispersão dos aglomerados nanoparticulados, a homogeneidade da amostra e as suas interfaces. As amostras foram fixadas com uma fita dupla de carbono no suporte e submetidas à metalização com ouro, sob vácuo controlado, ou seja, uma fina camada (da ordem de nanômetros) de ouro foi depositada na superfície da amostra, Figura 3.8 (a). As amostras dos compósitos foram, então, analisadas no microscópio eletrônico de varredura com emissão por efeito de campo (FE-MEV) da Carl Zeiss, modelo Sigma VP, no Laboratório MEV do CDTN/CNEN (b).

Figura 3.8: Metalização de ouro da amostra (a) e equipamento MEV (b).



A metalização impede que o feixe de elétrons concentre em um ponto da amostra, evitando a sua degradação. O espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), acoplado ao sistema do MEV, da Bruker Nano GmbH, modelo XFlash Detector 410-M, com o software

Quantax Esprit 1.9 foi utilizado para determinar quais os elementos químicos estão presentes na amostra em regiões muito pequenas.

A Tabela 3.3 apresentada os métodos de análise utilizados na caracterização das amostras.

Tabela 3.3 – Métodos de Análise empregados

Material	FTIR	UV-Vis	MEV/EDS	DRX	DSC
P(VDF-TrFe):Bi ₂ O ₃ Micro	X	X	X	X	X
P(VDF-TrFe):Bi ₂ O ₃ Nano	X	X	X	X	X
P(VDF-TrFe)/ZrO ₂ :Y ₂ O ₃	X	X	X	X	X
P(VDF-TrFe):ZrO ₂ /MMA	X	X			X
P(VDF-TrFe):OG	X		X	X	X
P(VDF-TrFe):La ₂ O ₃	X			X	X
P(VDF-TrFe):Al ₂ O ₃	X			X	X
P(VDF-TrFe):Bi ₂ O ₃ /MWCNT	X	X	X		X
P(VDF-TrFe):ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ /MWCNT	X	X	X		X
PVDF:Bi ₂ O ₃ Micro	X	X			X
PVDF:Bi ₂ O ₃ Nano	X	X	X		X
PVDF:ZrO ₂ :Y ₂ O ₃	X	X	X		X
P(VDF-TrFe): 8%ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ 8% Bi ₂ O ₃ Nano	X	X			

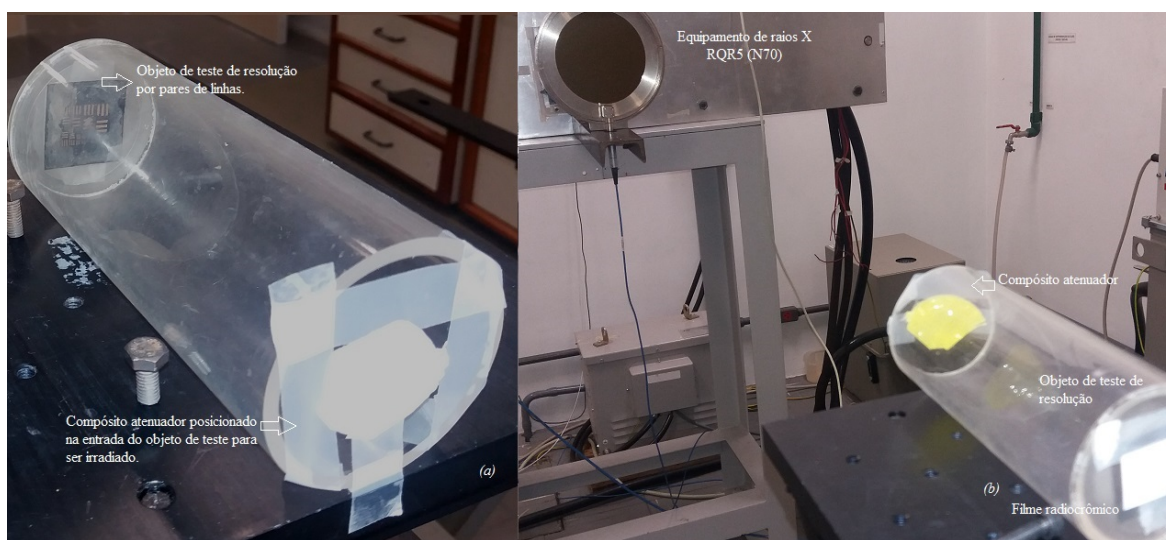
3.4. QUALIDADE DA IMAGEM

O estudo da qualidade da imagem foi realizado a partir do objeto de teste de resolução utilizado na radiologia convencional para estudo de foco. O objeto possui número de pares de linhas de diversos tamanhos, e a partir da quantidade de pares que são observados, analisa-se a qualidade da imagem. Neste teste será estudado se a imagem não foi prejudicada com a aplicação dos compósitos atenuadores, uma vez que a aplicação destes

compósitos é atenuar a radiação em procedimentos radiológicos médicos, sem interferir na qualidade da imagem diagnóstica.

A Figura 3.9 ilustra a montagem do equipamento de raios X, na distância requerida para irradiar a 100 mGy, na qualidade do feixe da RQR5 (N70), o objeto de teste. O compósito foi posicionado no objeto de teste antes dos pares de linha, para atenuação, e o filme radiocrômico após, para medida. Para se ter a referência da imagem dos pares de linha formados no filme radiocrômico, foi irradiado um filme de referência sem o compósito atenuador, posicionado na mesma posição, logo após o objeto de teste. Foram estudados o copolímero P(VDF-TrFe), em (a), e os compósitos P(VDF-TrFe)/8%ZrO₂:Y₂O₃, P(VDF-TrFe):8%Bi₂O₃, em (b), nanoparticulado, ambos modificados pelo MMA, para comparação, posicionados antes do número de pares de linha do objeto de teste.

Figura 3.9: Montagem da irradiação para medir a resolução da imagem com o compósito atenuador (a), com o filme radiocrômico posicionado depois do objeto de teste de pares de linhas (b).



Para analisar a resolução foram visualizadas as imagens geradas pelo escaneamento dos filmes radiocrômicos os pares de linha por milímetro (pl/mm) do objeto de teste. A partir das intensidades medidas da componente vermelha (*red net color*), pelo software Image J[®], foi realizado o estudo da variação dos valores medidos para uma mesma região de interesse (ROI).

A partir dos valores médios da escala de cinza encontrados nos *pixels* das imagens digitalizadas, em uma mesma distância entre os pontos, num mesmo ROI no Image J[®], e o

desvio padrão (δ) destes valores, foi realizado o estudo da razão sinal-ruído (RSR), com a equação (3.2).

$$RSR = \frac{MédiaPixel}{\delta} \quad (3.2)$$

3.5. INCERTEZAS DE MEDIÇÃO E QUALIDADE DO AJUSTE

Para se obter a confiabilidade do processo de medida é importante que se tenha um indicativo numérico referente ao resultado quantitativo obtido, tornando possível compará-los com valores de referência estipulados por uma norma técnica ou especificação.

A incerteza padrão é um parâmetro associado a um resultado de uma medida, incorporando-a uma dispersão dos valores atribuídos à sua aquisição, proporcionando assim, uma qualidade ao procedimento de medidas. As análises estatísticas são baseadas em distribuições de probabilidade e os componentes de incerteza resultantes de cada tipo são quantificados por variâncias ou desvios padrão. Dessa forma, nos resultados experimentais deste trabalho será aplicado o teste de variância, onde através da média aritmética dos valores obtidos obtém-se a melhor estimativa de uma série de medidas.

Para as curvas de calibração do filme radiocrômico trabalhou-se com as curvas que apresentaram melhor ajuste. Para isso, usou-se como parâmetro de referência o *Pearson's chi-squared test*, a medida de ajuste de qualidade que soma as diferenças entre as frequências de resultados observados e esperados. O valor resultante pode ser comparado com a distribuição qui-quadrado (X^2) para determinar a qualidade do ajuste. O X^2 quantifica o desvio dos valores previstos a partir dos valores reais. A fim de determinar os graus de liberdade da distribuição do X^2 , toma-se o número total de frequências observadas e subtrai o número de parâmetros estimados. A estatística segue, aproximadamente, uma distribuição do X^2 com $(K - c)$ graus de liberdade, onde k é o número de células não vazias e c é o número de parâmetros estimados (incluindo a localização e dimensão) para a distribuição. A redução estatística X^2 é dada pelo X^2 dividido pelo número de graus de liberdade. Em geral, a qualidade de ajuste pode indicar um mau ajuste do modelo quando $X^2 \gg 1$, que o ajuste não capturou totalmente os dados, e/ou que a variância do erro tem sido subestimada, quando $X^2 > 1$, que a extensão dos dados entre observações e estimativas é de acordo com a variância do erro, $X^2 = 1$, e que o modelo é *over-fitting*, quando o ruído indevidamente apropriado, ou a variância do erro tem sido superestimada, para $X^2 < 1$.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos experimentos e as análises dos dados obtidos com o emprego da metodologia descrita no capítulo 3.

Trabalhou-se com o grupo principal de amostras com a matriz polimérica de base P(VDF-TrFe), preenchida com os materiais atenuadores da zircônia estabilizada em Y_2O_3 e do óxido de bismuto nanoparticulado, para todas as análises e caracterizações. Os outros metais atenuadores (Bi_2O_3 micro, ZrO_2/MMA , La_2O_3 , Al_2O_3) produzidos, assim como a matriz polimérica PVDF, e a presença do MWCNT foram analisados de forma complementar e comparativa no estudo.

Não foi possível obter micrografias com a mesma escala para todos os compósitos na caracterização MEV/EDS, devido às dificuldades relativas em focar as lentes em uma mesma magnificação, acarretando a perda do foco e a degradação dos filmes poliméricos com o feixe de elétrons, evitando possível contaminação do detector do equipamento. O ouro presente no EDS deve-se ao processo de metalização durante o preparo das amostras para a análise. A presença de impurezas também pôde ser detectada.

Na análise de atenuação, as espessuras foram normalizadas e foram aplicados os parâmetros da curva de calibração e o feixe de entrada medido foi corrigido com o feixe medido atenuado, para só depois os gráficos serem gerados.

4.1. CARACTERIZAÇÃO: FASES CRISTALINAS

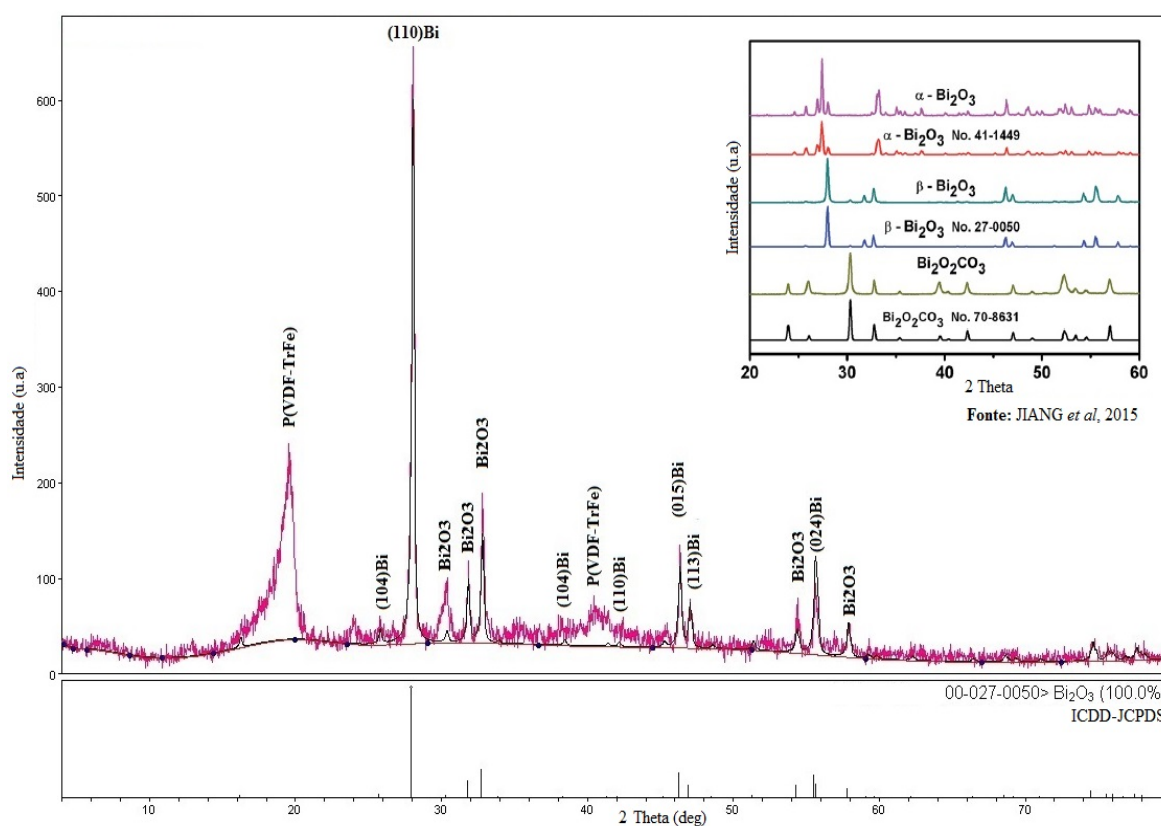
Foram coletados difratogramas para todas as matérias primas utilizadas no processo de síntese, para caracterização de suas fases cristalinas. Após a síntese do nanocompósito, foram coletados outros difratogramas com o intuito de analisar as alterações de alguns parâmetros cristalinos, tais como grau de ordem e fase cristalina.

O difratograma do compósito P(VDF-TrFe): Bi_2O_3/MMA nanoparticulado é apresentado na Figura 4.1. O pico de difração $2\theta = 19,9^\circ$ corresponde às reflexões nos planos de orientação (110) e (200), atribuída à fase β polar do PVDF, reportada na literatura (LOVINGER, 1982; MAO *et al.*, 2011). A forte intensidade deste pico indica um elevado

grau de cristalinidade do copolímero P(VDF-TrFe)_{50/50}, que se encontra em conformação com a fase β do PVDF.

Os planos de reflexão da estrutura romboédrica do bismuto metálico, correspondentes aos seus picos, estão demonstrados na Figura 4.1 (CHING-HWA *et al.*, 2013; SALAZAR-PÉREZ *et al.*, 2005) com a referência adaptada de JIANG *et al.* (2015) apresentando comparativamente as fases cristalinas do bismuto.

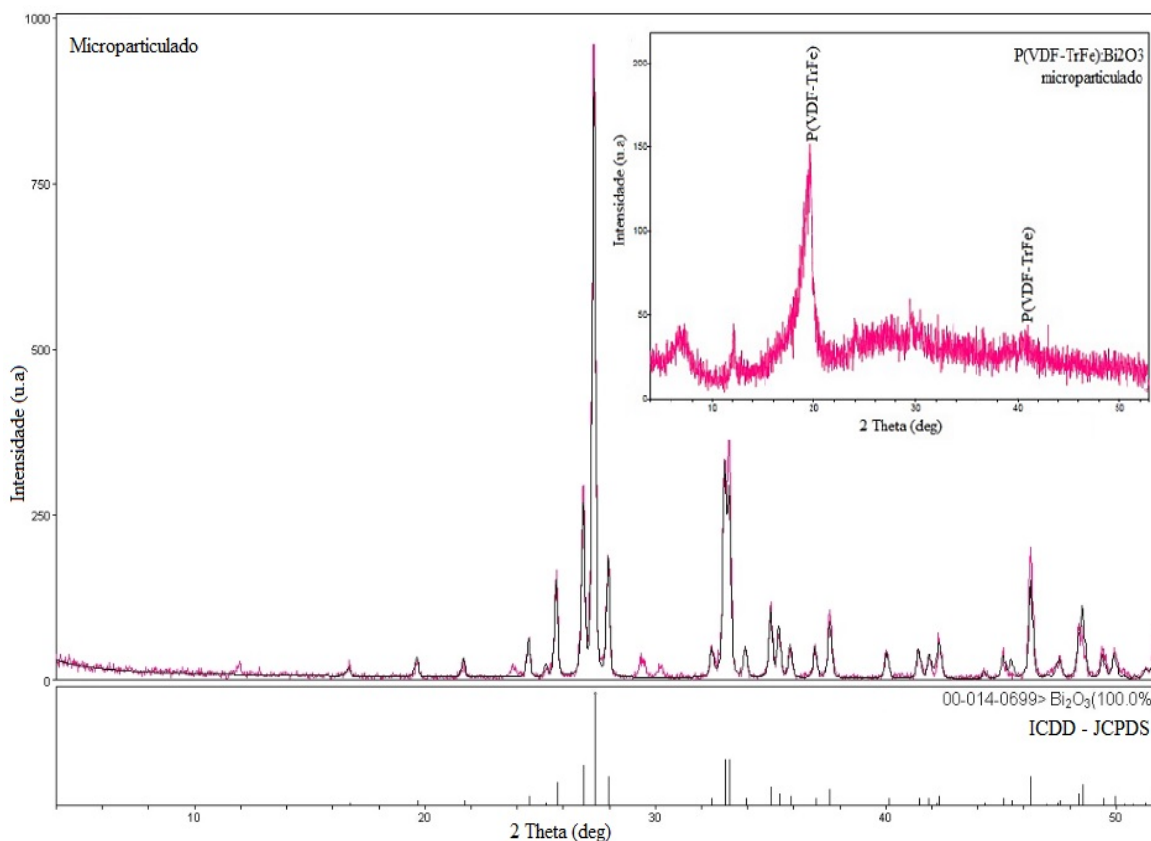
Figura 4.1: Difratoograma do filme composto P(VDF-TrFe):Bi₂O₃/MMA nanoparticulado, comparando com a referência adapt. de JIANG *et al.* (2015) para as fases do Bi₂O₃.



Os polimorfismos do óxido de bismuto são: α -Bi₂O₃ (monoclínico), β -Bi₂O₃ (tetragonal), γ -Bi₂O₃ (BCC), δ -Bi₂O₃ (cúbico), ϵ -Bi₂O₃ (triclínico). Nas mudanças de fase, α -Bi₂O₃ transforma em δ -Bi₂O₃ a 729 °C, a 650 °C fase δ -Bi₂O₃ dá origem ao β -Bi₂O₃ ou ao γ -Bi₂O₃ a 639 °C. β -Bi₂O₃ e γ -Bi₂O₃ são fases metaestáveis que podem ser estabilizadas na temperatura ambiente por dopagem com impurezas, tais como nióbio ou tântalo. No difratograma, os picos do óxido de bismuto foram identificados a 2θ , e os principais picos que identificam a fase β estão em torno de 32°, 47° e 56° (JIANG *et al.*, 2015; CHING-HWA *et al.*, 2013; SALAZAR-PÉREZ *et al.*, 2005).

O difratograma do compósito P(VDF-TrFe):Bi₂O₃/MMA microparticulado não apresentou os picos correspondentes ao óxido de bismuto, apenas aos referentes ao copolímero. A partir desta observação, foi realizada a DRX do pó do óxido de bismuto microparticulado utilizado na síntese para comparar com o compósito sintetizado, Figura 4.2.

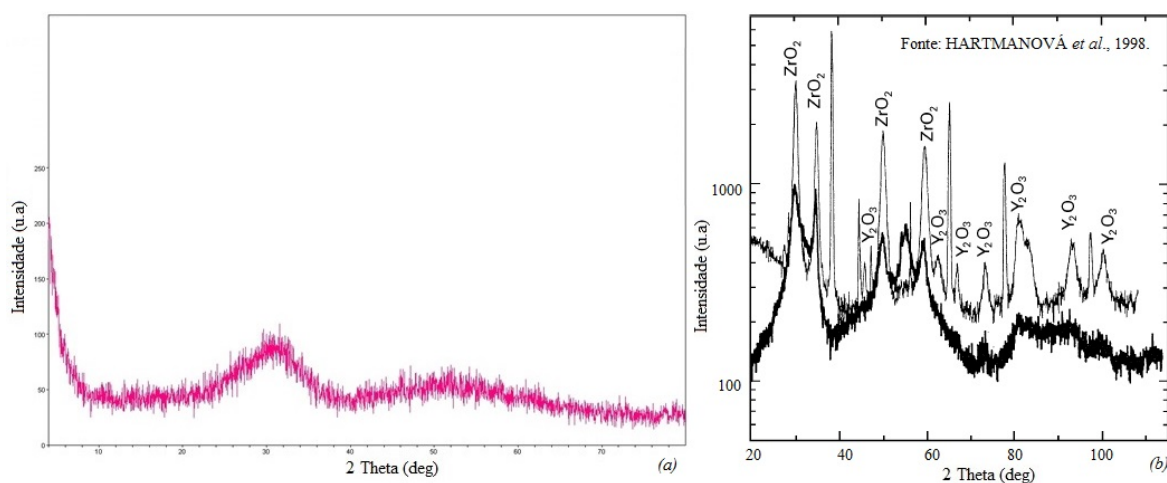
Figura 4.2: Difratograma do pó do óxido de bismuto microparticulado comparando com o compósito P(VDF-TrFe):Bi₂O₃/MMA obtido.



Os picos correspondentes ao Bi₂O₃ no pó do metal microparticulado foram identificados, o que não ocorreu com o seu compósito. Desta forma, é possível considerar que houve uma perda da cristalinidade do óxido microparticulado durante o processo de síntese do compósito, o que não ocorreu com o bismuto nanoparticulado.

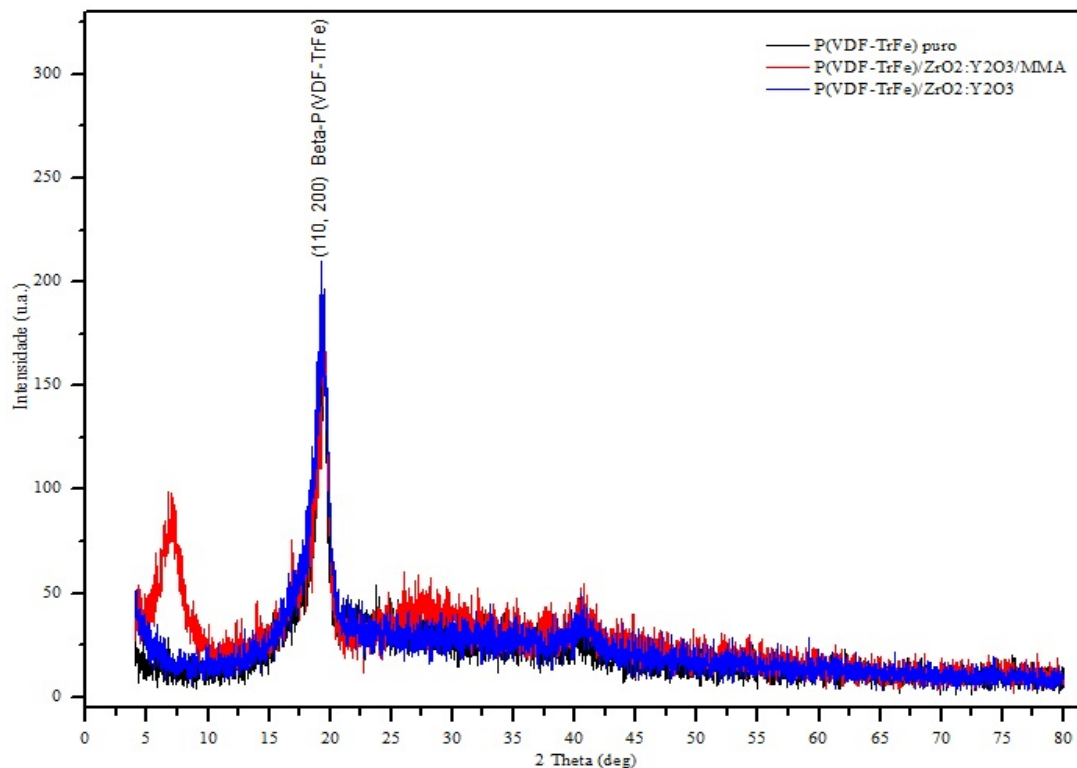
Analisando o difratograma da ZrO₂ estabilizada com Y₂O₃ na forma de pó, utilizado na síntese do compósito, Figura 4.3, não identificou presença de fase cristalina. Não são visualizados em (a), as reflexões dos planos 111, 200, 220 e 311 cerca de 30°, 35°, 50° e 60° referentes à zircônia cúbica estabilizada com ítria, relatada por HARTMANOVÁ *et al.* (1998), em (b).

Figura 4.3: Difratograma do material $ZrO_2:Y_2O_3$ em pó não-cristalino (a), e referência modificada de HARTMANOVÁ *et al.* (1998) do DRX com as fases cristalinas da ZrO_2 e da Y_2O_3 (b).



Analisando o compósito P(VDF-TrFE)/ $ZrO_2:Y_2O_3$, apresentado na Figura 4.4, observa-se que não há presença de fase cristalina da zircônia, estando presentes apenas os picos atribuídos ao copolímero. Os planos de orientação (110) e (200) são atribuídos à fase β polar do PVDF, no pico de difração $2\theta = 19,9^\circ$ (LOVINGER, 1982; MAO *et al.*, 2011).

Figura 4.4: Difratograma do filme compósito P(VDF-TrFE)/ $ZrO_2:Y_2O_3$ /MMA



Sendo assim, para certificarmos a presença dos elementos químicos, uma análise de fluorescência foi realizada, confirmando a presença dos óxidos com os seguintes teores:

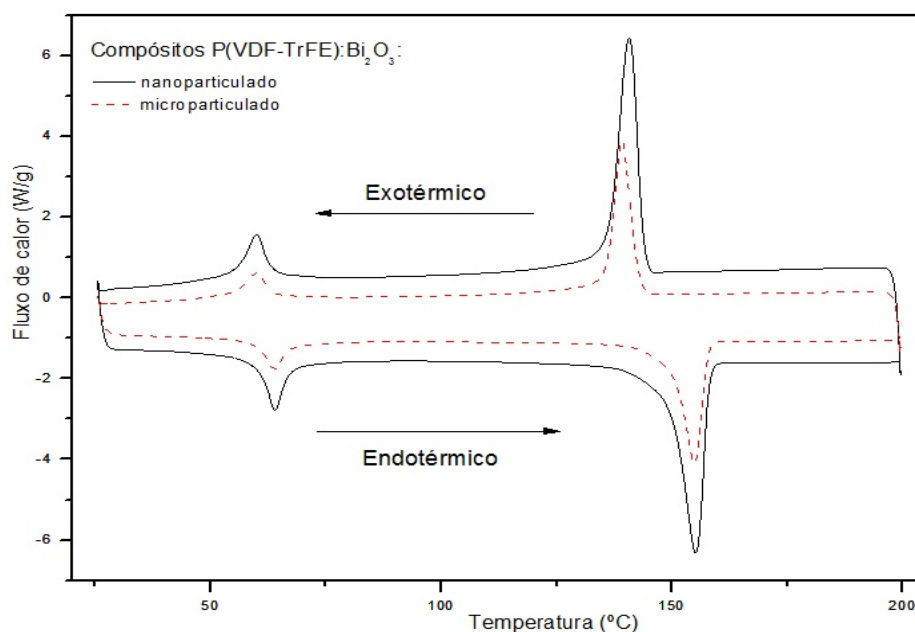
84,5% ZrO_2 , 12,4% Y_2O_3 e 1,8% Hf. O háfnio (Hf) sempre está presente com o zircônio por serem encontrados no zircão ($ZrSiO_4$), principal fonte de zircônio, na proporção de 50 para 1, sendo muito difícil separá-los. HARTMANOVÁ *et al.* (1998) observou que em alta concentração do estabilizador, no caso de seu trabalho foi usado cerca de 30 mol% Y_2O_3 ou 20 mol% $YO_{1,5}$, houve parcial precipitação da ítria, aumentando a resistência interfacial da estrutura cristalina, o que não ocorreu, aparentemente, na zircônia deste trabalho por possuir menor concentração molar da ítria. Com os dados da fluorescência foi possível realizar uma estimativa da densidade do material, a partir das proporções de cada elemento encontrado e suas densidades correspondentes, ZrO_2 ($5,68 \text{ g.cm}^{-3}$), Y_2O_3 ($5,01 \text{ g.cm}^{-3}$) e Hf ($13,31 \text{ g.cm}^{-3}$), resultando na densidade total da $ZrO_2:Y_2O_3$ utilizada neste trabalho de $5,66 \text{ g.cm}^{-3}$.

A técnica DSC também foi utilizada para compreender a cristalinidade dos compósitos. Durante o aquecimento observa-se que estão presentes os dois picos endotérmicos correspondentes à transição ferro-paraelétrica, na temperatura mais baixa, denominada Temperatura de Curie (T_c), e à transição de fase de fusão (T_M), na temperatura mais elevada, do copolímero. No esfriamento, observam-se os picos exotérmicos associados com o processo de cristalização, na temperatura mais elevada, e a transição de fase para-ferroelétrica, na temperatura mais baixa. Estas duas transições de fase são reversíveis e apresentam histerese térmica. O calor latente de fusão (L_M), medido na transição em fusão, está associado com o volume cristalino presente na amostra, uma vez que na fusão, as cadeias do polímero saem de suas estruturas cristalinas. Sendo assim, se houver uma redução na cristalinidade do polímero, também haverá uma diminuição na L_M , porque mede a quantidade de calor necessária para realizar a transição de fase de fusão.

Para compreender a perda da cristalinidade do compósito microparticulado foram analisados os termogramas do $P(VDF-TrFe):Bi_2O_3/MMA$ micro e nanoparticulado na Figura 4.5. No termograma do nanocompósito, à T_M $149,49 \text{ }^\circ\text{C}$, o L_M medido foi de $23,99 \text{ J.g}^{-1}$, e para o microcompósito à T_M $150,01 \text{ }^\circ\text{C}$, a medida L_M foi de $20,63 \text{ J.g}^{-1}$, o que indica que há um volume maior dos cristalitos na fase cristalina do que no microcompósito. Contudo, não houve alteração do calor latente suficiente para efetuar a transição ferro-paraelétrica, sendo a mesma para ambos os compósitos, não afetando, portanto, a interação de longa distância do dipolo elétrico do CF do copolímero com os dipolos em outras lamelas nos cristais. Desta forma, confirma-se que houve uma redução da cristalinidade

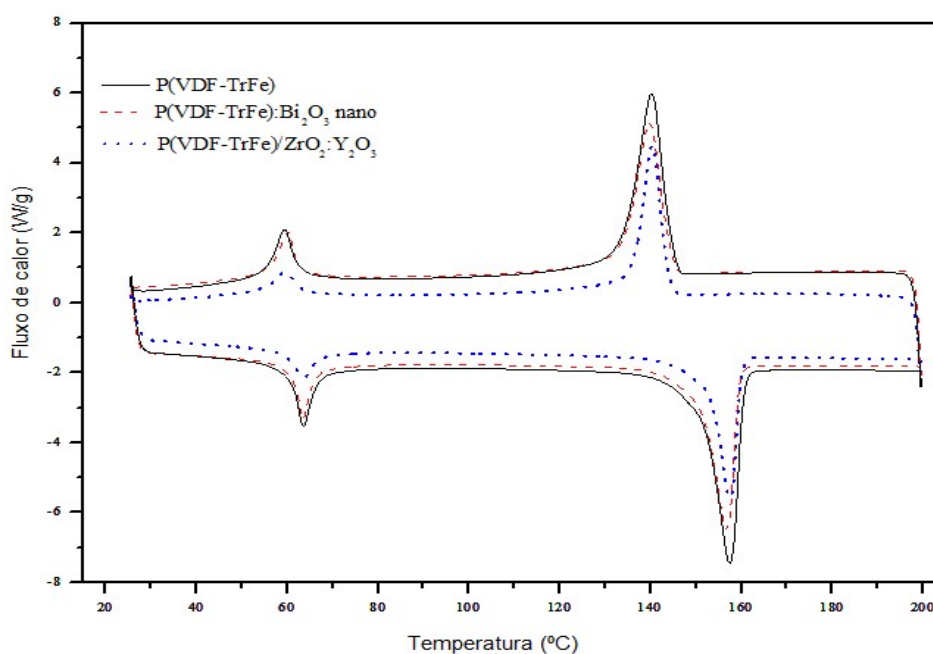
após a síntese do compósito do óxido de bismuto microparticulado, o que não ocorreu no nanocompósito.

Figura 4.5: Termograma comparativo dos compósitos P(VDF-TrFe):Bi₂O₃/MMA micro e nanoparticulado.



No termograma da Figura 4.6, é realizada uma comparação do copolímero P(VDF-TrFe), com os compósitos preenchidos com óxido de bismuto nanoparticulado e com zircônia estabilizada com ítria, ambos sem funcionalização do MMA.

Figura 4.6: Termograma comparativo dos compósitos P(VDF-TrFe):8%Bi₂O₃ nanoparticulado, P(VDF-TrFe)/8%ZrO₂:Y₂O₃ e o copolímero P(VDF-TrFe).



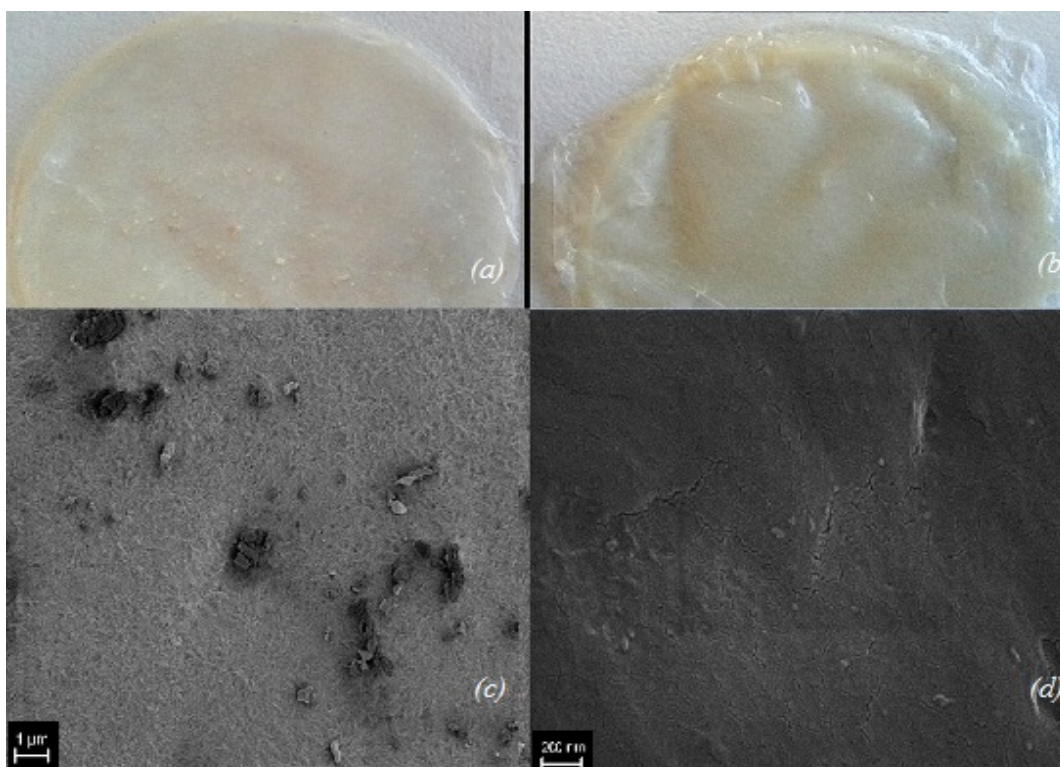
Na análise do volume cristalino presente na matriz polimérica com o tipo de metal preenchido, os difratogramas dos compósitos P(VDF-TrFe)/ZrO₂:Y₂O₃ também apresentaram menor volume cristalino, medindo na T_M 152,69 °C o LM de 21,44 J.g⁻¹, enquanto o nanocompósito de P(VDF-TrFe):Bi₂O₃ no termograma, na T_M de 150,80 °C, mediu LM 25,42 J.g⁻¹ e o P(VDF-TrFE) puro, na T_M de 151,22 °C, mediu 26,59 J.g⁻¹. Observa-se, portanto, que o copolímero puro possui maior material cristalino, e, à medida que, se introduz o metal atenuador em sua matriz, reduz sua cristalinidade.

4.2. CARACTERIZAÇÃO: DISPERSÃO E MMA

A dispersão do metal atenuador na matriz polimérica e a atuação dos agentes modificadores de superfície nos compósitos foram estudadas pelas técnicas de MEV/EDS, FTIR, DRX e DSC.

Na Figura 4.7 são apresentadas as amostras P(VDF-TrFe):2%ZrO₂/MMA e as amostras P(VDF-TrFe):2%ZrO₂ produzidas sem a funcionalização do ácido metacrílico (MMA) em (a) e com (b) a funcionalização, e suas micrografias respectivas em (c) e (d).

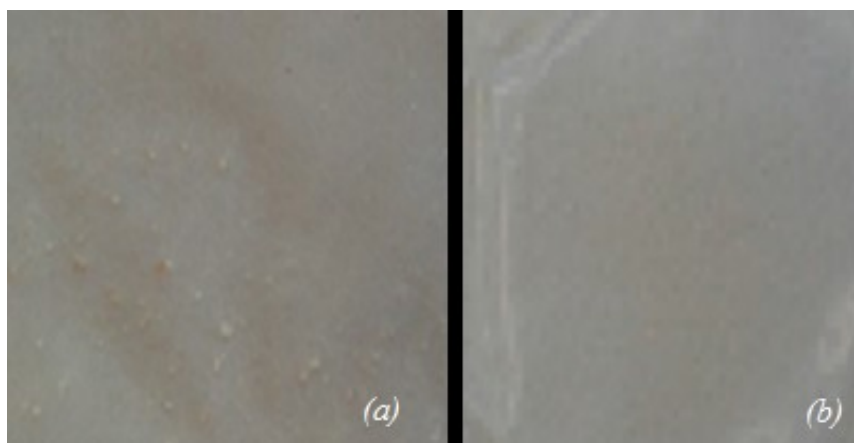
Figura 4.7: P(VDF-TrFE):ZrO₂ analisados em fotografias, sintetizado sem MMA (a) e sintetizado com nanopartículas funcionalizadas de zircônia (b), e suas micrografias (c) e (d) respectivas.



Observa-se macroscopicamente, aglomerados nas amostras produzidas sem MMA (a), o que não se vê nas amostras produzidas com o MMA (b). Em uma análise visual, observou-se diferenças entre as distribuições de nanopartículas de ZrO_2 na matriz polimérica P(VDF-TrFE). Para corroborar esta análise, micrografias de MEV (c) foram obtidas destas mesmas amostras. Os aglomerados vistos nos nanocompósitos P(VDF-TrFE)/ ZrO_2 sem MMA, na escala de $1\mu m$, foram identificados como as nanopartículas de ZrO_2 pelo sistema EDS. Nota-se que na micrografia do MEV da amostra funcionalizada com MMA (d), na escala de 200 nm, não existe aglomerado, com uma distribuição mais homogênea das nanopartículas de ZrO_2 .

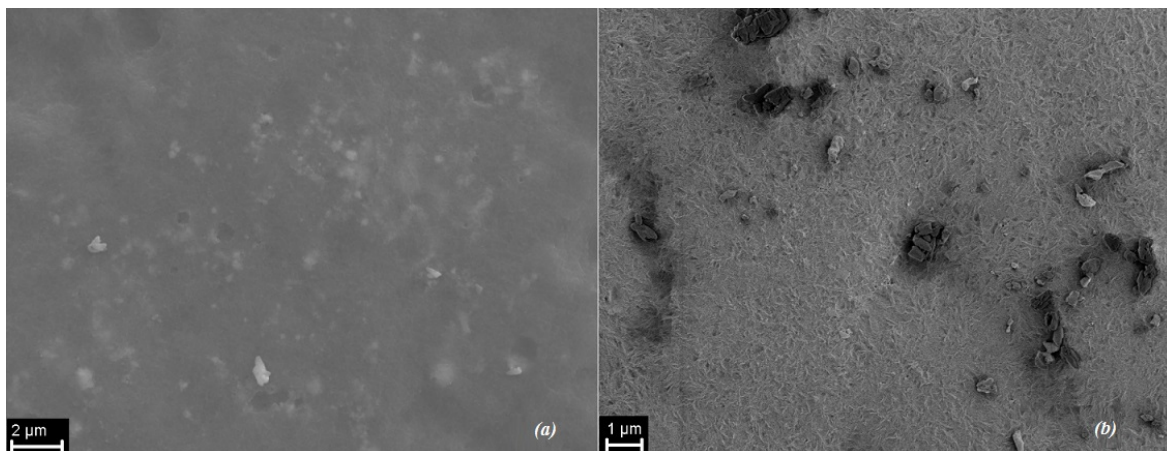
Na Figura 4.8, apresenta a comparação da dispersão na síntese do compósito P(VDF-TrFE)/ $ZrO_2:Y_2O_3$. Também foram percebidas que, sem a funcionalização do MMA (a), há uma menor dispersão do metal atenuador que preenche a matriz polimérica, formando aglomerações. Com a introdução do ácido (b) houve uma melhora visual no processo de dispersão da zircônia estabilizada com ítria na matriz polimérica.

Figura 4.8: Filmes de P(VDF-TrFE)/ $ZrO_2:Y_2O_3$ sem (a) e com adição (b) do ácido metacrílico (MMA) no processo de síntese.



A observação visual da dispersão nos compósitos preenchidos com a zircônia estabilizada com a ítria pode ser confirmada por suas micrografias, Figura 4.9, onde se observa o compósito sem o modificador de superfície, na escala de $1\mu m$ (b), e o compósito com MMA, na escala de $2\mu m$ (a). Observou-se uma distribuição mais homogênea da $ZrO_2:Y_2O_3$ com o modificador da superfície pelo MMA. Também foram observadas impurezas nos compósitos, identificadas pelo EDS, em ambos os casos, independente da funcionalização.

Figura 4.9: Micrografia dos compósitos P(VDF-TrFe)/ZrO₂:Y₂O₃ com (a), e sem adição (b), do ácido metacrílico (MMA) no processo de síntese.



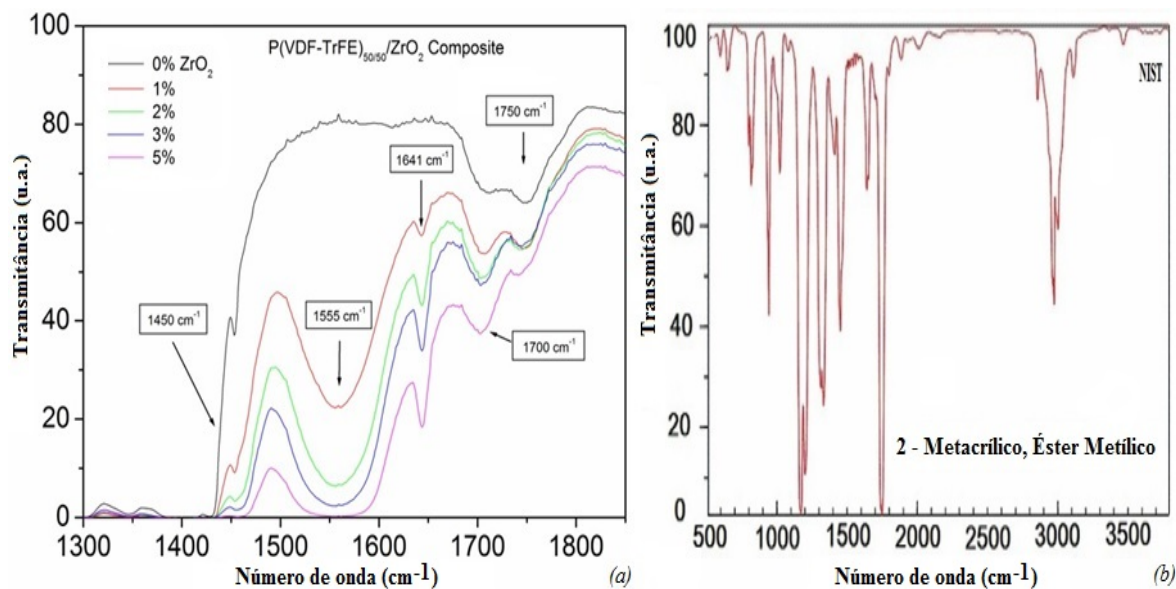
Com base nas observações anteriores, pôde-se perceber que a compatibilidade entre os copolímeros P(VDF-TrFE) e os monômeros do MMA favorece uma dispersão mais homogênea de monômeros MMA na matriz P(VDF-TrFE) e, conseqüentemente, uma distribuição mais homogênea dos metais preenchedores, Bi₂O₃ e ZrO₂ na matriz polimérica. Desta forma, a metodologia de síntese adotada neste trabalho corroborou esta relação de homogeneidade através da atuação do ácido metacrílico como um modificador de superfície, conforme foi apresentado nos resultados das análises de MEV-EDS dos compósitos.

A técnica FTIR também foi utilizada para estudar a ação do agente modificador de superfície, MMA, nos compósitos de matriz polimérica P(VDF-TrFE).

Na Figura 4.10, os espectros de FTIR dos nanocompósitos P(VDF-Trfe)_{50/50}:ZrO₂/MMA dopados com 1, 2, 3, 5 e 10% de ZrO₂ (a) são comparados com o espectro do MMA puro (b), extraído do banco de dados aberto do NIST (2015). A alta absorção vista em 1700 cm⁻¹ é atribuída ao modo de alongamento da C=O da zircônia, enquanto que as bandas na região de 1555 e 1645 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C=O em MMA, e bandas características da C=C do MMA podem ser observadas cerca de 1650 cm⁻¹ (SAYILKAN *et al.*, 1995). A banda 1641 cm⁻¹ pode também ser atribuída a um enfraquecimento da ligação C=O, que por sua vez pode estar compartilhando a carga eletrônica com a cadeia do copolímero (FARIA E MOREIRA, 2000). A banda de forte absorção da C=O do MMA observada a 1750 cm⁻¹ no espectro do NIST (2015) está reduzida nos espectros dos compósitos, o que reforça a ideia de que parte da carga

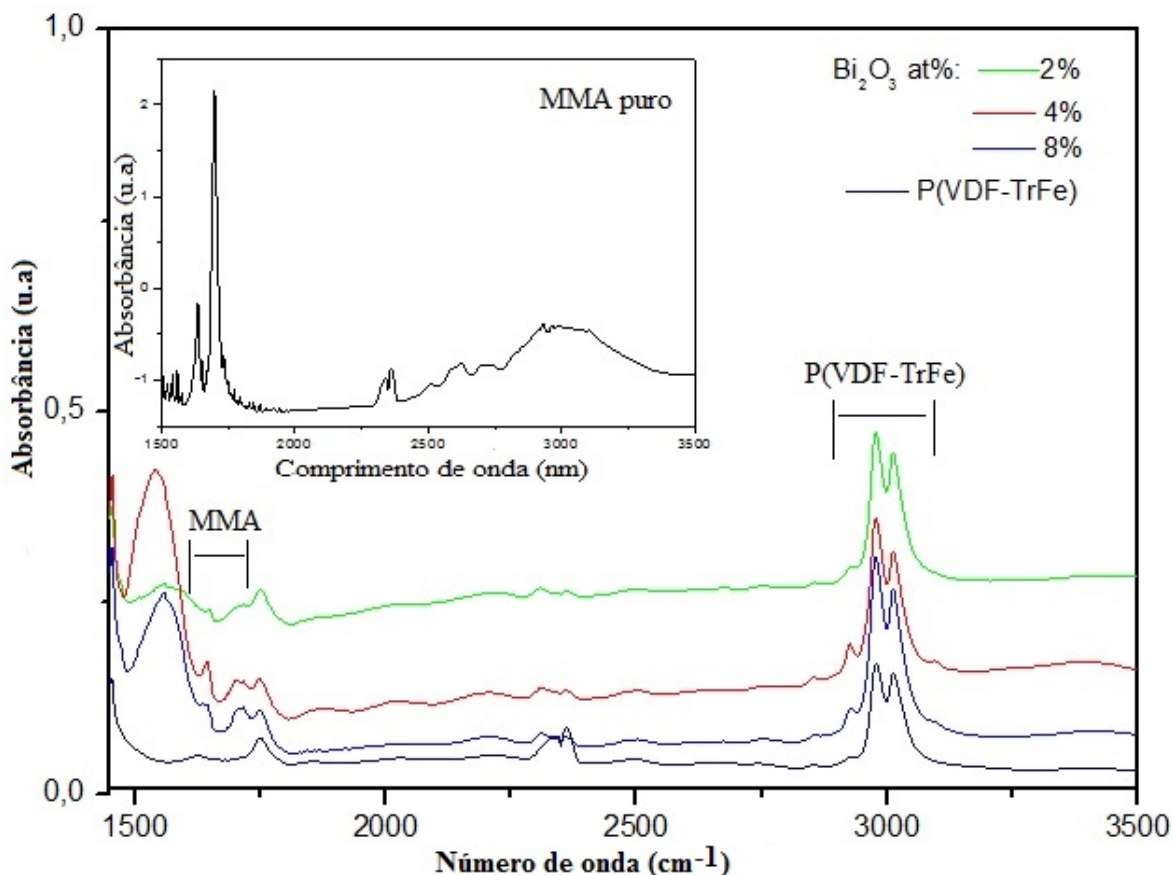
eletrônica do vínculo C=O está sendo compartilhada com as cadeias de copolímero P(VDF-TrFE), perdendo a sua intensidade a 1750 cm^{-1} .

Figura 4.10: FTIR dos nanocompósitos P (VDF-TrFE)/ZrO₂/MMA com 0 a 5 % de ZrO₂ para as bandas entre 1300 e 1850 cm^{-1} (a) e do MMA puro do NIST (b).



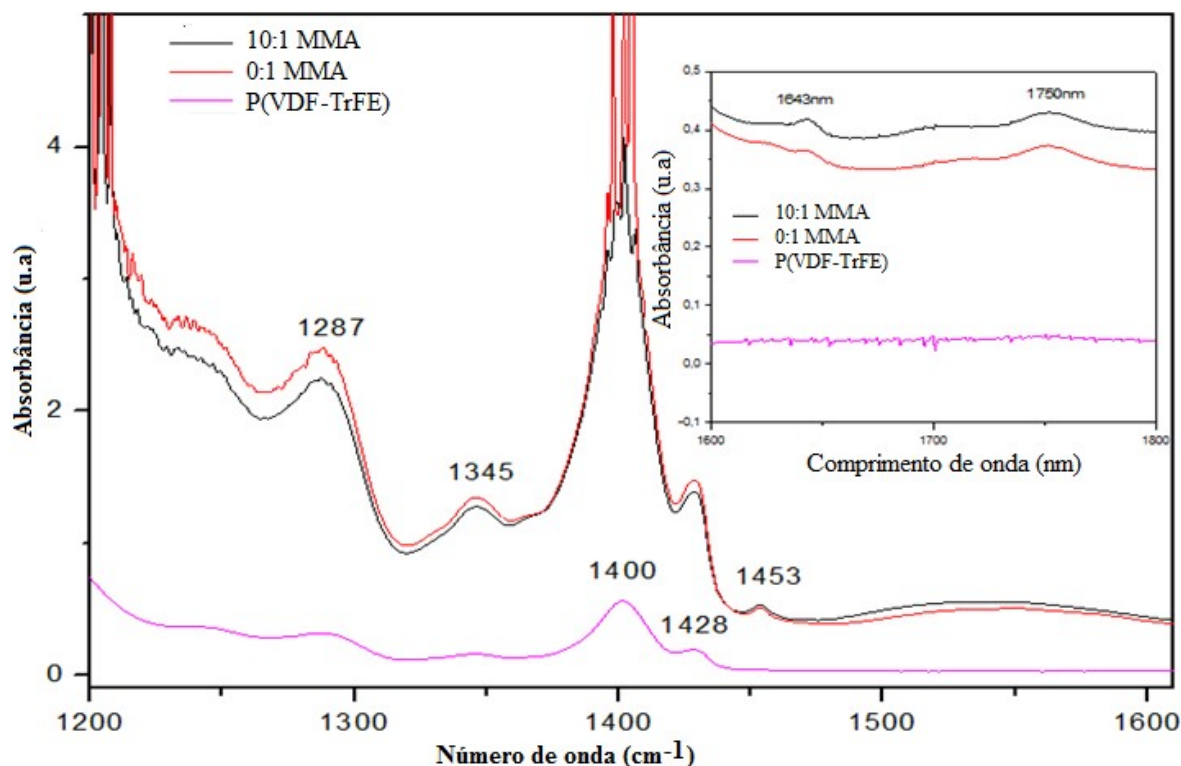
Investigando, da mesma forma, os compósitos de bismuto, Figura 4.11, comparam-se o espectro de absorbância do ácido metacrílico puro com espectro dos compósitos sintetizados nas concentrações com 0, 2, 4 e 8% de Bi₂O₃ microparticulado com 10:1 MMA nas bandas de 1200 - 3500 cm^{-1} . Os modos ativos do P(VDF-TrFE) no infravermelho são observados nas bandas 3012 cm^{-1} e 2977 cm^{-1} , correspondentes aos alongamentos ν_a antisimétrica (CH₂) e ν_s simétricas (CH₂), respectivamente (FARIA E MOREIRA, 1999). As bandas de absorção que aparecem em 1640 e 1730 cm^{-1} são atribuídas ao MMA, como observado por Faria e Moreira (2000), cuja banda de absorção em 1643 cm^{-1} em P(VDF-TrFE)/PMMA evidenciou a forte interação entre o copolímero e as cadeias de PMMA, sugerindo a formação de uma blenda. As bandas da região de 1550 a 1700 cm^{-1} também podem estar relacionados à formação de C=C e do estiramento da C=O, que possuem suas principais bandas na região de 2000 - 1500 cm^{-1} , e com o estiramento C=N que também é muito forte nesta região (STUART, 2004).

Figura 4.11: FTIR do compósito P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ microparticulado para 0, 2, 4, 8% de Bi₂O₃ /10:1MMA comparada ao FTIR do MMA puro.



A síntese com e sem ácido metacrílico do P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃ nanoparticulado e o filme P(VDF-TrFE) puro são comparados na Figura 4.12. É observado o aparecimento sutil da banda 1643 cm⁻¹ nos nanocompósitos sintetizados com MMA, como ocorreu nos espectros de FTIR dos outros compósitos analisados neste estudo. As bandas de absorção em 1400 e 1428 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações $w(\text{CH}_2-\nu_a(\text{CC}))$ e $\delta(\text{CH}_2)$ do PVDF e seu copolímero, em conformidade na fase β , respectivamente. As bandas em 1345 e 1453 cm⁻¹ estão associadas às vibrações do P(VDF-TrFE) nos modos $\nu_a(\text{CC})$ no segmento TG^+TG^- e $\delta(\text{CH}_2)$ em defeitos TG^+TG^- , respectivamente (FARIA E MOREIRA, 1999). Segundo a tabela do NIST (PINTO E CORREIA, 2015), a banda 1287 cm⁻¹ pode estar associada à formação do ácido carboxílico correspondente ao estiramento C-O, que ocorre entre a região de 1100 a 1300 cm⁻¹ e a 1240 cm⁻¹ (STUART, 2004).

Figura 4.12: FTIR do nanocompósito P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ com e sem MMA sendo analisadas nas bandas: 1200-1600, com ampliação da região de 1600 a 1800nm.

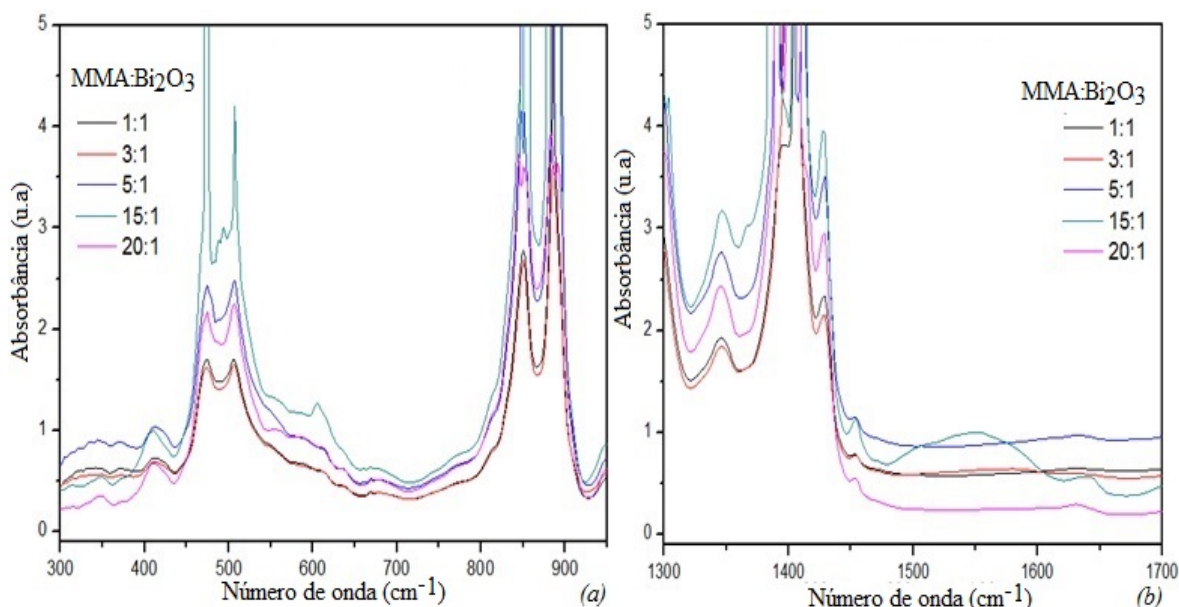


Na Figura 4.13, o FTIR foi realizado para diversas concentrações do ácido metacrílico na síntese do P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃ microparticulado. Os dados revelam comportamento semelhante para quase todas as curvas de concentração, sem formação de novas bandas, confirmando a miscibilidade entre os monômeros do PMMA e do P(VDF-TrFE), apresentada por vários autores na literatura (MOHAMADI, 2013; FREIRE, 2007; ROERDINK E CHALLA, 1978). Assume-se, portanto, que a proporção de PMMA de 5 a 15% em peso tornam-se verdadeiras misturas, incluindo neste estudo, a miscibilidade na proporção de 20:1, conforme se percebe no gráfico.

Entretanto, na Figura 4.13 foi observada a presença de novos picos de absorção apenas para a concentração 15:1 de MMA, encontrando-se em torno de 485 cm⁻¹ e de 615 cm⁻¹, em (a), correspondente à fase alfa do PVDF, e um pico largo entre 1500 e 1600 cm⁻¹, em (b), associado à formação de ácidos carboxílicos, podendo estar relacionados com algum evento distinto no processo de síntese, que não ocorreu com os outros compósitos. Os picos 510 e 840 cm⁻¹ correspondem à fase beta do PVDF, já os picos em torno de 485 cm⁻¹ podem estar relacionados com a presença dos modos vibracionais δ (CF₂) + w (CF₂) da sua fase alfa, assim como em torno de 615 cm⁻¹ (FREIRE, 2007; YU *et al.*, 2009; COSTA,

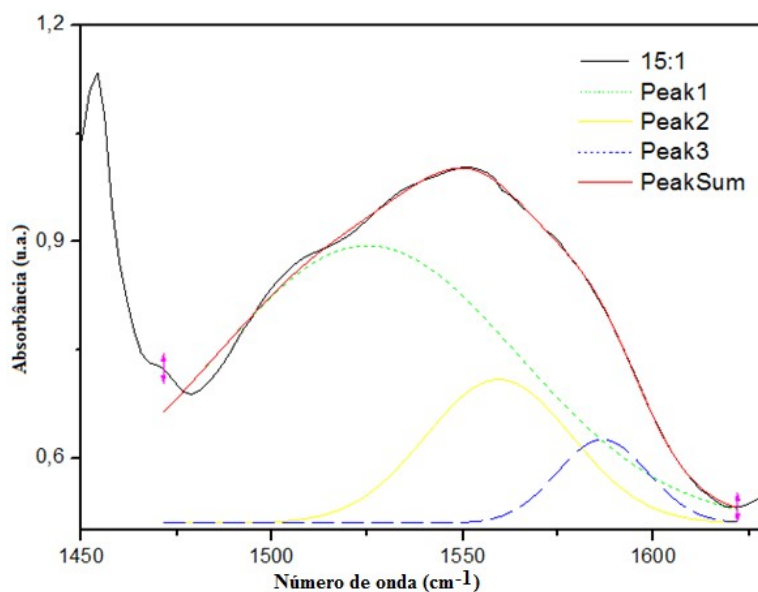
2009). A presença destes picos característicos da fase alfa pode indicar um início de transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$, ocorrido durante a síntese do compósito na concentração 15:1 de MMA.

Figura 4.13: FTIR dos compósitos P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ micro para várias concentrações do MMA sendo analisadas nas bandas: 300-950 (a) e 1300-1700 cm⁻¹ (b).



Um ajuste gaussiano de picos, Figura 4.14, foi realizado com o auxílio do programa computacional Origin[®], para identificação da banda entre 1500 e 1600 cm⁻¹ do compósito na concentração 15:1 de MMA.

Figura 4.14: Deconvolução dos picos na região 1500-1600 cm⁻¹ do compósito P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ micro para concentração de 15:1 do MMA com o metal atenuador.



Procurou-se relacionar as bandas de absorção do NIST (2015) para assegurar a confiabilidade dos resultados do ajuste. Na deconvolução dos picos, as bandas da região de 1470 a 1590 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença da deformação anti-simétrica CH_3 , absorvida na região de 1470 cm^{-1} , do solvente DMAc, e a banda a 1555 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento das ligações C=O em MMA (NIST, 2015).

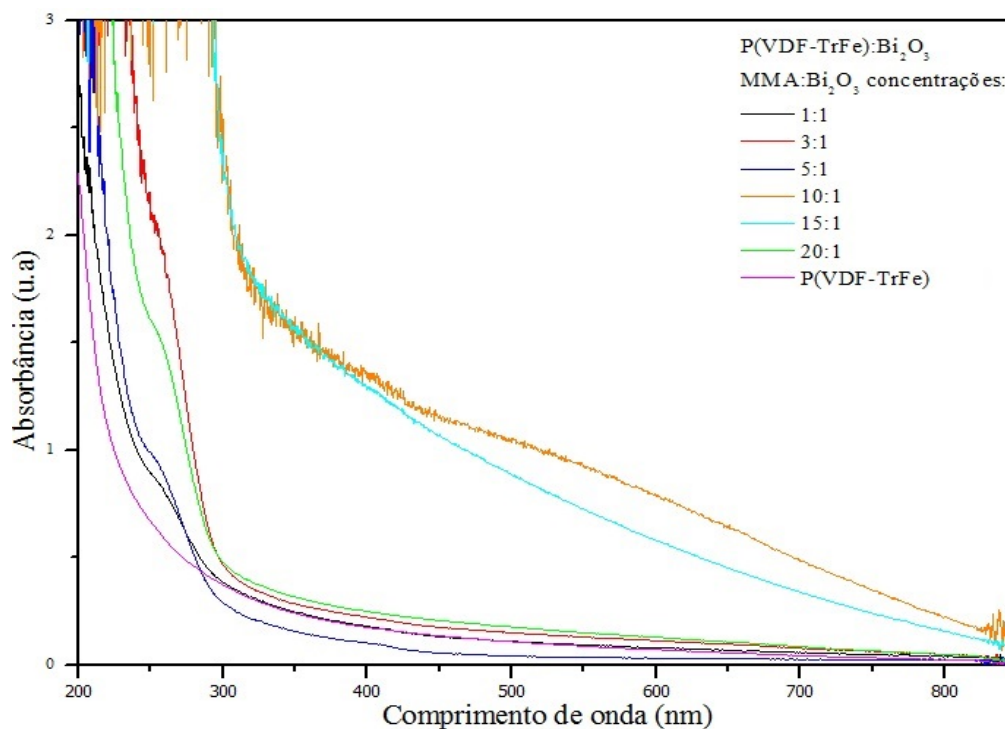
Para compreender como a concentração do ácido metacrílico poderia favorecer processos de reticulação e degradação durante a síntese, foram realizadas análises de UV-Vis.

Em geral, mudanças na absorção óptica são acarretadas pela formação de radicais livres estáveis e ligações duplas C=C e conjugados (dupletos e tripletos), aparecendo bem definidas nos espectros excitacionais entre 180 e 500 nm. Os conjugados de C=C absorvem a 194 nm para formação de simpletos, a 223 nm para dupletos e a 274 nm para tripletos. Nos dupletos há a formação de ligações duplas alternadas entre ligações simples de carbono, e à medida que estes conjugados aumentam, decresce a energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$, indicando a extensão do processo de degradação. A energia da ligação C-H varia conforme sua ligação a carbonos primário, secundário e terciário, nas energias respectivas, 425, 411 e 404 kJ.mol^{-1} , o que demonstra que átomos de carbono terciário nas ligações C-H podem ser rompidas com mais facilidade que as ligações C-H ligados a carbonos primários ou secundários. No FTIR, encontram-se nas bandas de absorção na região de 1600 a 1650 nm e entre 1800 a 1900 nm, no entanto são pouco visíveis, ao contrário da oxidação das cadeias, normalmente laterais, por formação de ligações C=O, bem visíveis na região entre 1600 a 1900 nm, e não detectáveis no espectro de UV-Vis (BATISTA, 2012; MEDEIROS, 2007).

Na Figura 4.15, estão os espectros de UV-Vis para o compósito P(VDF-TrFE):8% Bi_2O_3 microparticulado, nas mesmas concentrações do ácido metacrílico estudadas no FTIR. Não ocorre aparecimento de banda de absorção para o copolímero puro, P(VDF-TrFe), ao contrário dos compósitos preenchidos com o óxido de bismuto, que apresentaram comportamento semelhante para quase todas as curvas de concentração com o aparecimento de uma banda grande entre a região de 240 a 280 nm. A combinação de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado pode promover uma mudança conformacional das cadeias poliméricas de enoveladas para estendidas, aumentando a condutividade, acompanhada da diminuição da energia de transição eletrônica, observada

no UV-Vis, com a formação de um portador livre, e aumentando a cristalinidade do filme (MATTOSO, 1995).

Figura 4.15: UV-Vis dos compósitos P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ micro para várias concentrações do MMA sendo analisadas nas bandas de absorção entre 200 a 850 nm.

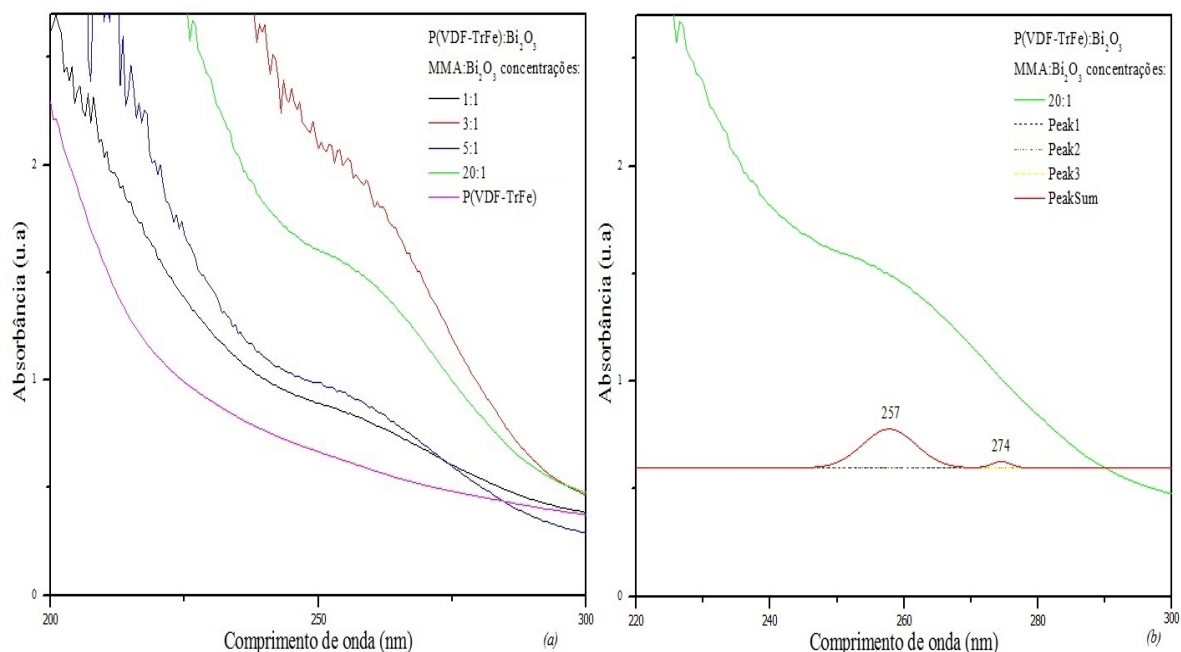


Apesar de se observar o mesmo deslocamento da banda na região de 200 nm para regiões de maior comprimento de onda, à medida que se elevou a concentração de grupos metacrilatos ($R=CH_3$), como observado por Franco (2009) quando elevou o pH da solução de um biopolímero, não se pode, no entanto, fazer a mesma análise de associar este deslocamento à desprotonação das hidroxilas presentes, uma vez que aumentando a concentração de MMA, o ambiente de acidez favoreceria a protonação dos agrupamentos, e a carga da carboxila seria nula.

Foi realizada, na Figura 4.16, uma ampliação da região 200 a 300 nm, (a), não incluindo as concentrações de 10:1 e 15:1 que tiveram uma intensidade de absorção medida acima das outras concentrações, analisando, portanto, as concentrações 1:1, 3:1, 5:1 e 20:1. Um ajuste gaussiano de picos da concentração 20:1, (b), foi realizado com o auxílio do programa computacional Origin[®], para identificação da banda entre 240 a 280 nm. Na deconvolução foi possível encontrar os picos referentes à formação dos tripletos a 274 nm, e o pico

encontrado na região de 257 nm pode estar relacionado à formação de C=C=C=C a 240 nm (BATISTA, 2012).

Figura 4.16: UV-Vis do P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ para várias concentrações do MMA nas bandas de 200 a 300 nm (a) e deconvolução dos picos da concentração 20:1 entre 240 a 280 nm (b).

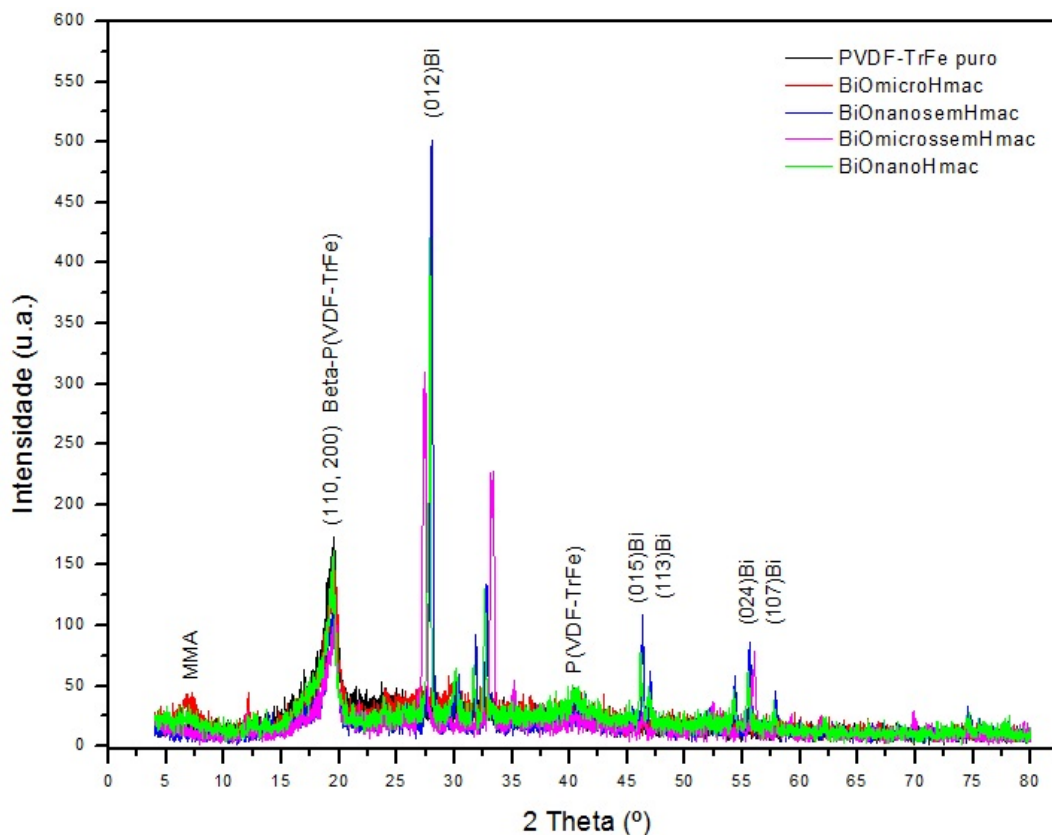


A técnica de difração de raios X (DRX) também foi utilizada para estudar a ação do agente modificador de superfície, MMA, nos compósitos de matriz polimérica P(VDF-TrFE).

Na Figura 4.17, estão apresentados os difratogramas dos compósitos P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃ micro e nanoparticulado, com e sem a presença do MMA no processo de síntese. Foram identificados os picos atribuídos aos planos cristalinos (110, 200) da fase β do copolímero, assim como, os planos (012, 015, 113, 024 e 107) atribuídos à conformação romboédrica do bismuto, enquanto os planos (-122,121) e (041) a 2θ cerca de $33,0^\circ$ e $46,0^\circ$, respectivamente, correspondem ao óxido de bismuto (BATISTA, 2012; FANG *et al.*, 2000).

No entanto, foi observado um novo pico a 2θ cerca de 7° que não se reporta ao copolímero, nem ao óxido de bismuto, e se encontra apenas nas amostras sintetizadas com o modificador de superfície MMA. Foi comparado, portanto, os difratogramas dos compósitos preenchidos com o óxido de bismuto com os compósitos com a zircônia estabilizada com ítria.

Figura 4.17: Difratoogramas dos compósitos P(VDF-TrFe):Bi₂O₃ micro e nanoparticulado, sintetizados com e sem MMA.

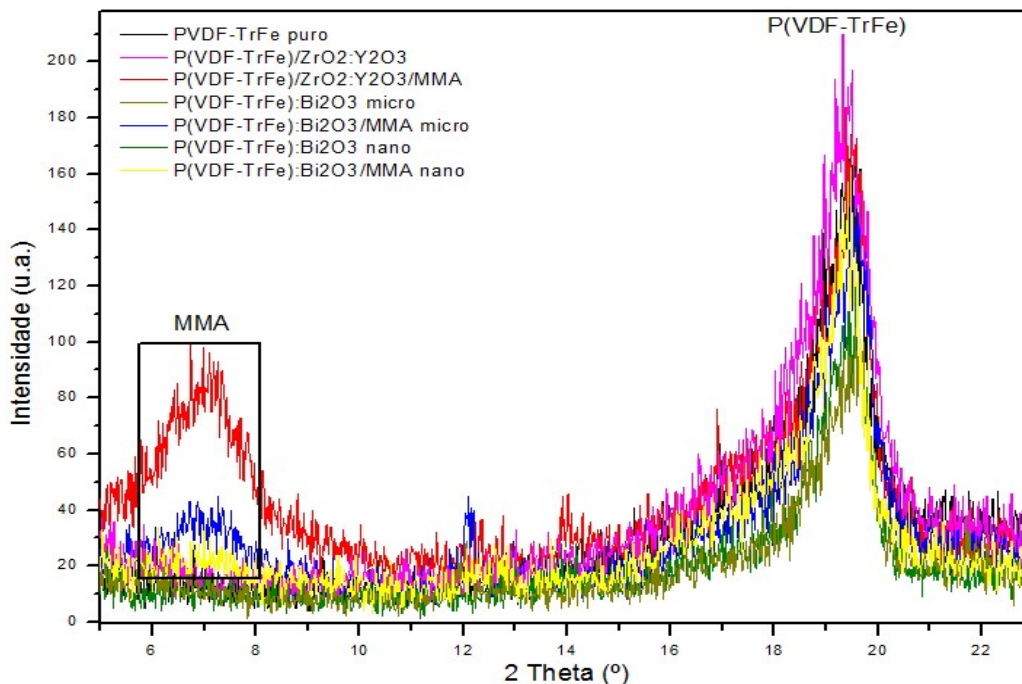


Foi realizada uma ampliação da região 2θ inicial, Figura 4.18, dos compósitos com os metais atenuadores 8%Bi₂O₃ e 8%ZrO₂:Y₂O₃, e a matriz P(VDF-TrFE) pura. Percebeu-se que os compósitos funcionalizados na síntese com ácido metacrílico (MMA) apresentaram uma curva a 2θ entre 5-8°, ao contrário dos que não foram adicionados MMA e a matriz polimérica pura, sendo mais evidentes nas amostras de ZrO₂:Y₂O₃ e Bi₂O₃ micro.

Uma ampla curva de difração de pico 2θ a cerca de 15° em nanocompósitos de matriz polimérica PMMA já foi reportada em literatura, sendo relacionada com a presença do PMMA amorfo (BORAH e SARMA, 2009).

Neste estudo, o pico 2θ presente cerca 7° observada na cristalografia apenas dos compósitos sintetizados com o ácido metacrílico, pode ser atribuído à funcionalização do MMA ocorrida nos compósitos.

Figura 4.18: Ampliação dos difratogramas dos compósitos P(VDF-TrFe) preenchidos com 8%Bi₂O₃ micro e nanoparticulado e 8%ZrO₂:Y₂O₃ funcionalizados com e sem MMA.



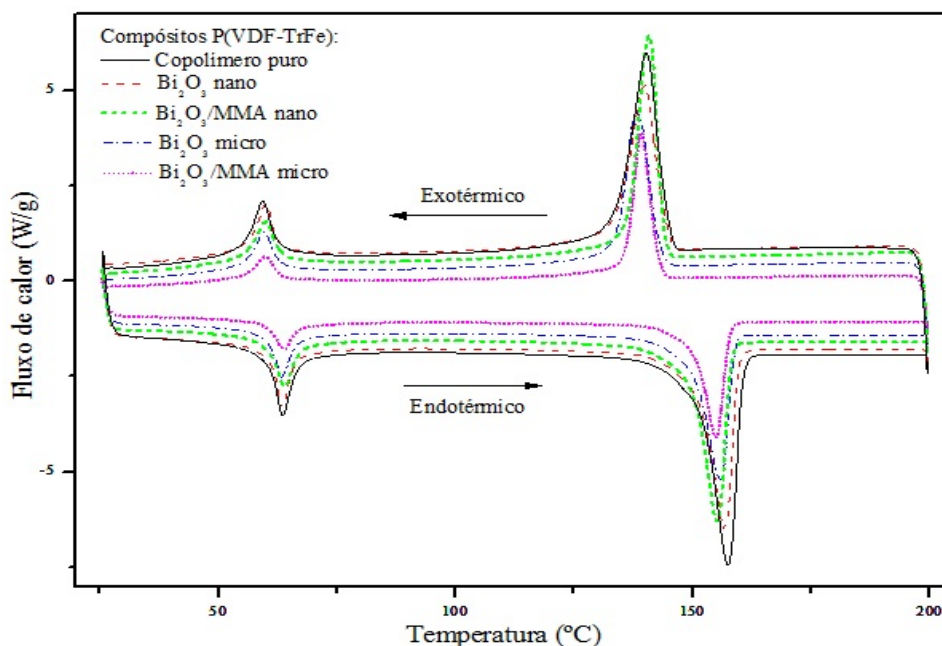
Por fim, a técnica de DSC também foi utilizada para estudar a ação do agente modificador de superfície, MMA, nos compósitos de matriz polimérica P(VDF-TrFE).

Para analisar se houve alguma mudança nas análises térmicas com a presença do modificador de superfície MMA, comparamos os compósitos com e sem MMA. Na Figura 4.19, os termogramas dos compósitos P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃ micro e nanoparticulado, com e sem a presença do MMA no processo de síntese, e do copolímero P(VDF-TrFE) puro são apresentados durante o aquecimento (fase endotérmica) e o resfriamento (fase exotérmica).

Há um deslocamento da temperatura de fusão e menor calor latente para os compósitos com o óxido de bismuto microparticulado, comparados com os nanocompósitos funcionalizados com o MMA, indicando perda de cristalinidade durante a síntese do microcompósito, como já analisado anteriormente na Figura 4.5, e novamente corroborado na Figura 4.19.

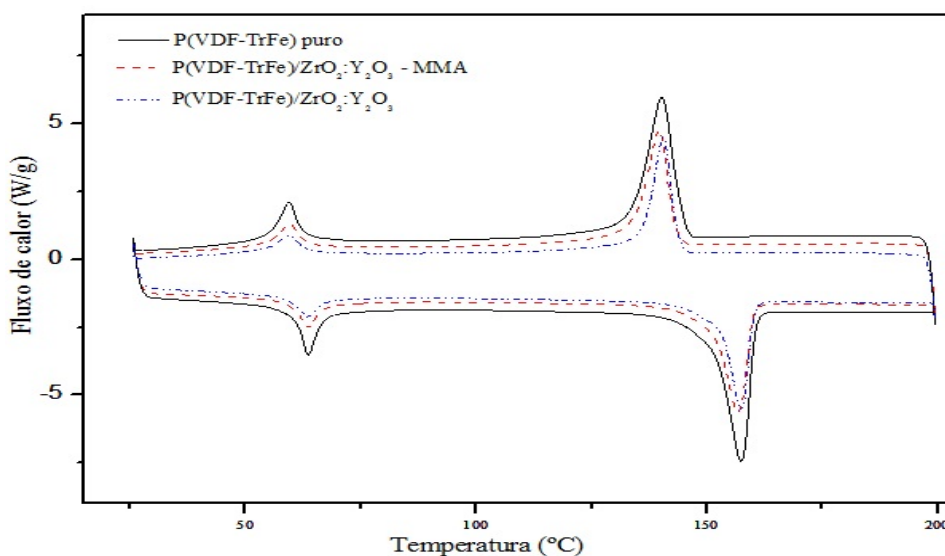
Nos termogramas apresentados não houve mudança significativa nos picos de transição durante o aquecimento e resfriamento, o que indica que houve uma boa miscibilidade do MMA nos compósitos sintetizados.

Figura 4.19: Termogramas dos compósitos P(VDF-TrFe) preenchidos com 8%Bi₂O₃ micro e nanoparticulado funcionalizados com e sem MMA e do copolímero puro.



Os compósitos P(VDF-TrFe)/ZrO₂:Y₂O₃ também apresentaram menor volume cristalino, que os nanocompósitos de bismuto, sem a funcionalização do MMA, nas análises anteriores. Na Figura 4.20, são apresentados os termogramas dos compósitos da zircônia estabilizada com ítria com e sem o modificador de superfície MMA, comparando com o copolímero puro. Em nenhum dos termogramas dos compósitos da Figura 4.19 e 4.20, a alteração do calor latente foi suficiente para sofrer a transição de ferro-paraelétrica.

Figura 4.20: Termogramas dos compósitos P(VDF-TrFe) preenchidos com 8%ZrO₂:Y₂O₃ funcionalizados com e sem MMA e do copolímero puro.



Na Tabela 4.1, encontram-se os valores da T_M ($^{\circ}\text{C}$) e do L_M ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) dos compósitos analisados nos termogramas. O copolímero possui maior volume cristalino, como se é esperado. Nos compósitos preenchidos com óxido de bismuto, micro e nanoparticulado, a presença do ácido metacrílico reduziu o valor do calor latente encontrado, reduzindo, conseqüentemente, o volume cristalino. No entanto, para os compósitos P(VDF-TrFe)/ $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ não houve mudança significativa no L_M , indicando que o MMA não interferiu na perda de cristalinidade no processo de síntese.

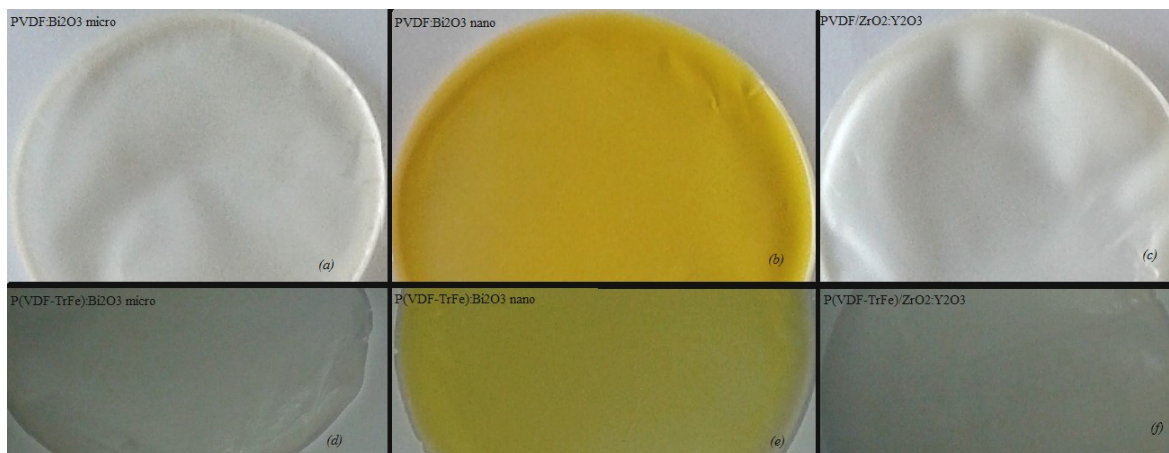
Tabela 4.1 – Resultados das análises térmicas dos compósitos com e sem MMA

Compósito	T_M ($^{\circ}\text{C}$)	L_M ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
P(VDF-TrFe): Bi_2O_3 Micro	149,82	22,76
P(VDF-TrFe): Bi_2O_3 Nano	150,80	25,42
P(VDF-TrFe): Bi_2O_3 Micro/MMA	150,01	20,63
P(VDF-TrFe): Bi_2O_3 Nano/MMA	149,49	23,99
P(VDF-TrFe)/ $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$	152,69	21,44
P(VDF-TrFe): ZrO_2 /MMA	151,13	21,65
P(VDF-TrFe) puro	151,22	26,59

4.3. CARACTERIZAÇÃO: MATRIZ POLIMÉRICA

Foram realizados estudos para amostras de matriz polimérica PVDF e P(VDF-TrFE), para entender qual seria a matriz para melhor preenchimento dos metais atenuadores. Mesmo utilizando a mesma metodologia de síntese, os compósitos de PVDF perderam a sua plasticidade, enrijecendo sua estrutura, tornando-se quebradiço, dificultando seu manuseio e gerando dobras no compósito, Figura 4.21, tanto para os de óxido de bismuto, tanto para os de zircônia estabilizada com ítria. As amostras de matriz P(VDF-TrFE) mantiveram sua plasticidade, com maior maleabilidade, sem enrijecimento e dobradiças, encontrando-se mais próximas do padrão desejado de um material compósito a ser utilizado nos exames médicos como protetores moldáveis.

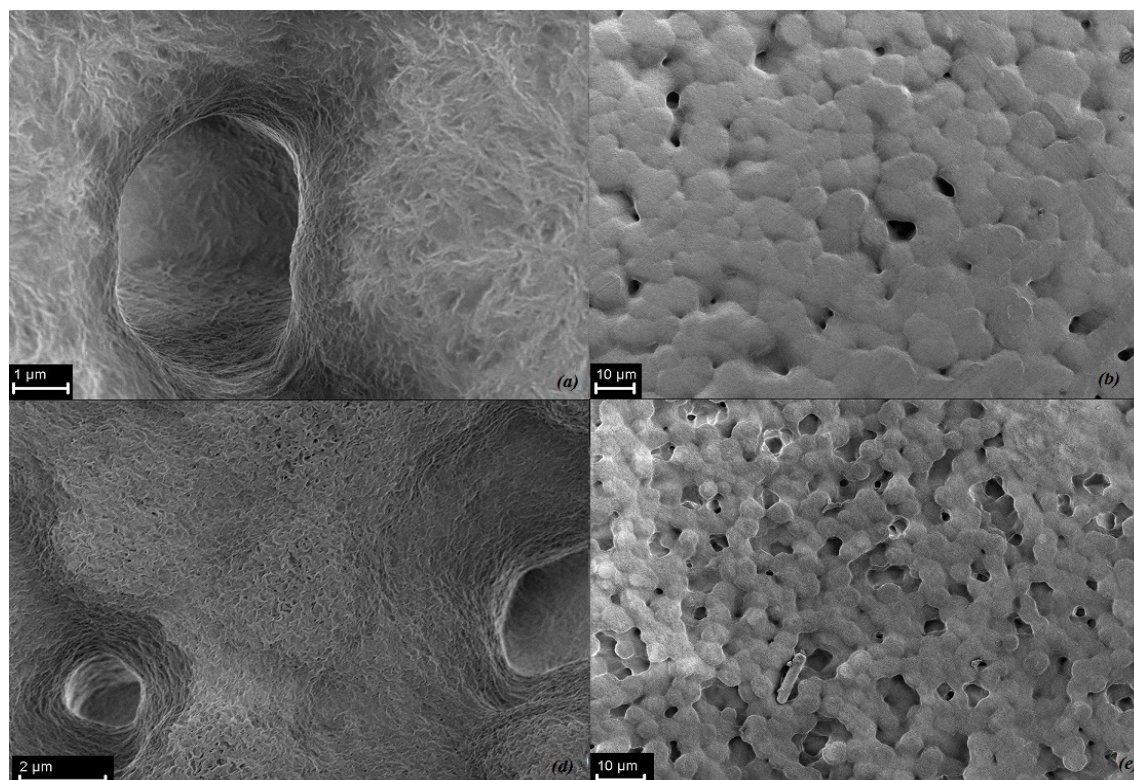
Figura 4.21: Compósitos de matriz polimérica PVDF preenchidos com 8%Bi₂O₃/MMA micro (a) e nano (b), e com 8%ZrO₂:Y₂O₃ (c), e compósitos de matriz P(VDF-TrFE) preenchidos com 8%Bi₂O₃/MMA micro (d) e nano (e), e com 8% ZrO₂:Y₂O₃ (f).



Estudos de MEV-EDS foram realizados para compreender como a matriz polimérica interferiria na morfologia e na dispersão dos compósitos.

Nas micrografias da Figura 4.22, amostras do copolímero P(VDF-TrFE), em (a) na escala de 1 μm e em (b) na escala de 10 μm , e amostras do PVDF, em (c) na escala de 2 μm e em (d) na escala de 10 μm , apresentaram a estrutura de grãos e de lamelas.

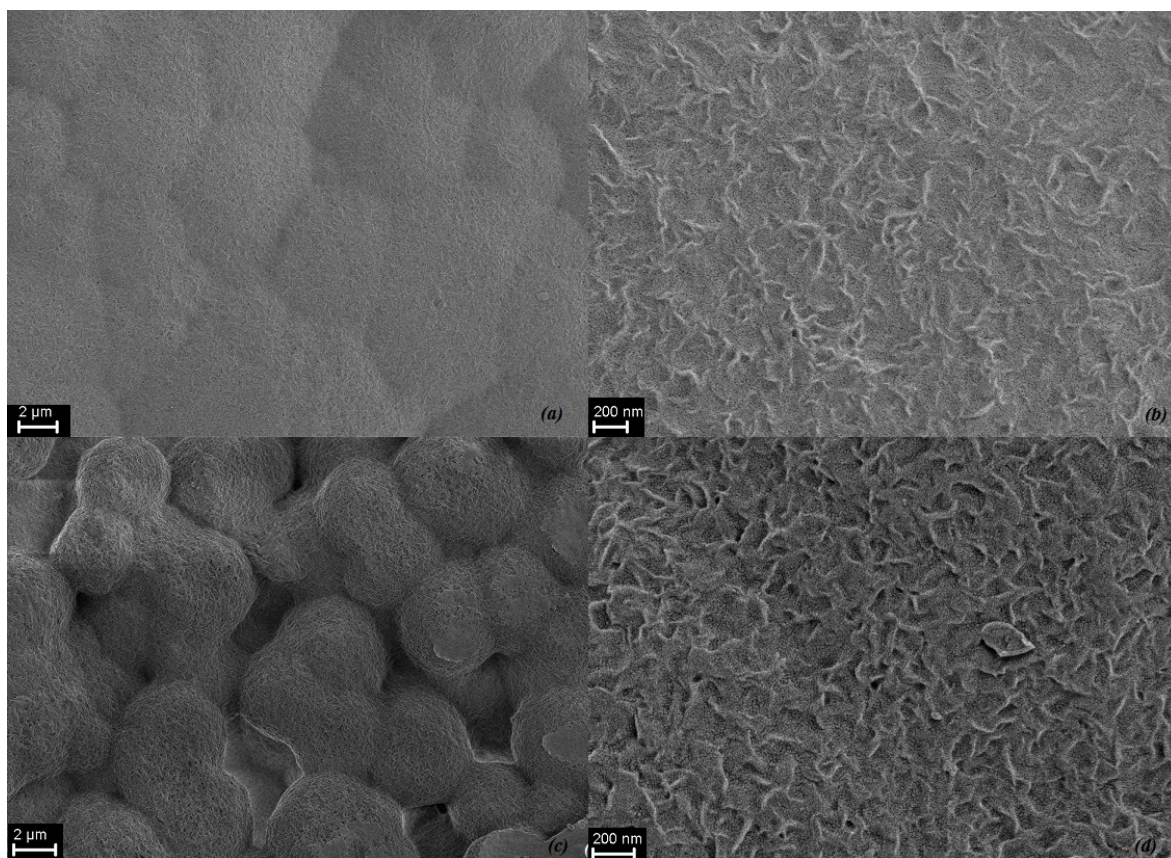
Figura 4.22: Micrografias dos filmes P(VDF-TrFE) puro (a) e (b), e do PVDF puro (c) e (d).



Um espaçamento maior dos grãos é percebido na morfologia do PVDF em relação ao P(VDF-TrFe), apresentando maior porosidade, e assim uma menor densidade aparente. Esta porosidade não favorece a interação da radiação com a matéria, reduzindo a probabilidade de atenuação do compósito.

Na Figura 4.23 são apresentadas as micrografias do nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃, em (a) na escala de 2 μm e na escala de 200 nm (b), e do PVDF:8%Bi₂O₃, em (c) na escala de 2 μm e (d) na escala de 200 nm.

Figura 4.23: Micrografias dos nanocompósitos preenchidos com 8%Bi₂O₃ na matriz P(VDF-TrFE) (a) e (b) e PVDF (c) e (d).

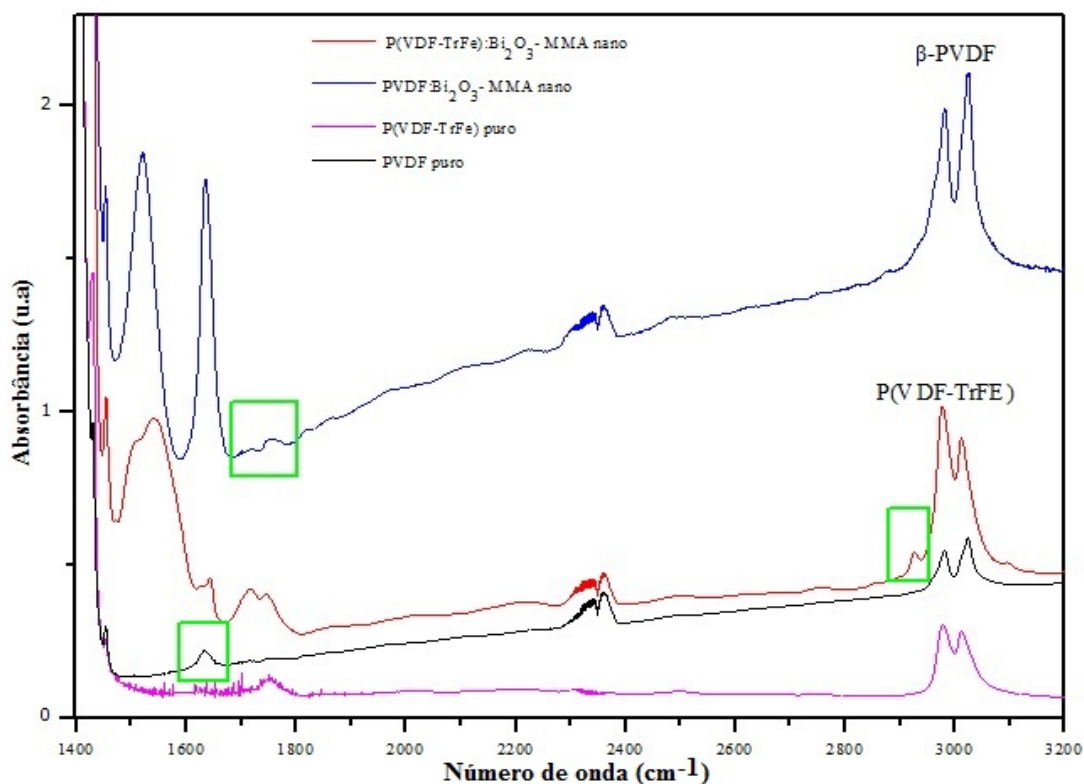


Pode-se perceber que apesar de possuírem morfologia dos grãos e das lamelas semelhantes, há uma maior porosidade entre os grãos na matriz PVDF, em relação à matriz do copolímero, nos compósitos preenchidos com óxido de bismuto nanoparticulado, ambos com o modificador de superfície MMA. Confirma-se assim, o comportamento dos filmes puros dos polímeros, indicando que no processo de síntese, os compósitos com matriz PVDF tornaram-se mais poroso, em relação ao copolímero, o que pode ser um fator importante no comportamento de atenuação dos fótons de raios X.

Estudos de FTIR foram realizados para analisar as matrizes poliméricas nos compósitos e identificar algum tipo de degradação que possa ter ocorrido durante os processos de síntese.

Na Figura 4.24, os espectros de absorção dos compósitos preenchidos com 8%Bi₂O₃ nanoparticulado, funcionalizados com MMA, nas matrizes poliméricas PVDF e P(VDF-TrFe) são apresentados nas regiões de 1400-3200 cm⁻¹. As bandas de absorção a 2980 e 3020 cm⁻¹ associadas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos -CH₂, correspondentes à fase β para o PVDF, assim como na mesma região, a 2977 e 3012 cm⁻¹ encontra-se também a vibração ν_a (CH₂) e ν_s (CH₂) para o β-P(VDF-TrFe) (BATISTA, 2012).

Figura 4.24: FTIR dos compósitos preenchidos com 8%Bi₂O₃/MMA nano, para as matrizes PVDF e P(VDF-TrFe), na região de 1400-3200 cm⁻¹.



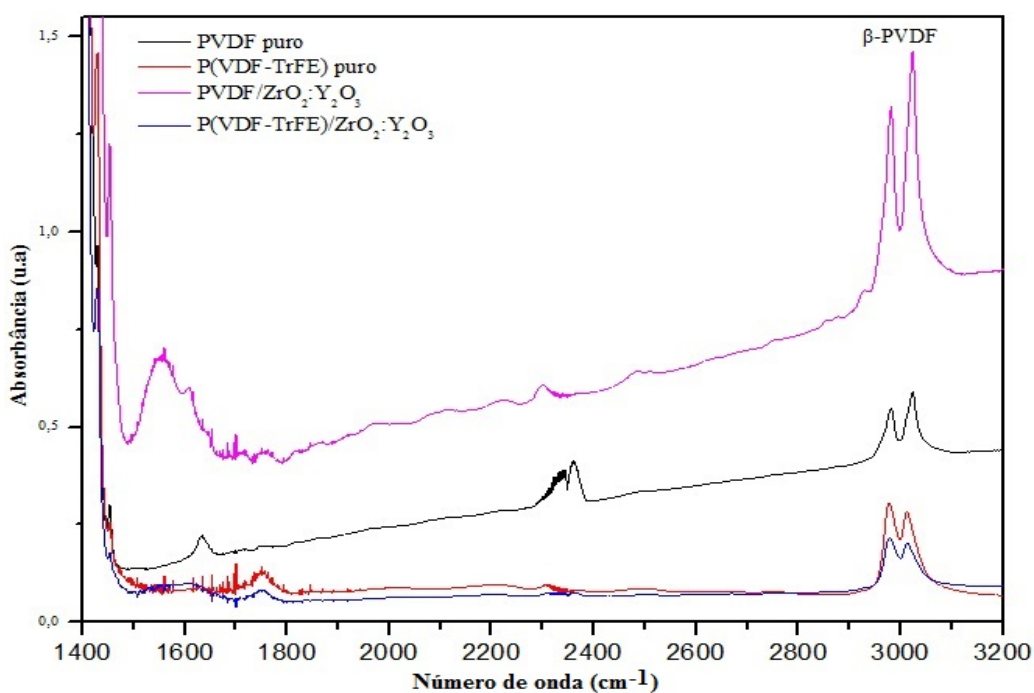
As bandas encontradas cerca de 1715 e 1750 cm⁻¹, de pequena absorção no compósito PVDF:8%Bi₂O₃/MMA, indicam início de processos de oxidação da cadeia em função da sua interação com o meio formando as ligações -CH₂-CO-CH₂- e à formação de cetonas, respectivamente, típico do homopolímero PVDF quando é irradiado no ar (BATISTA, 2012). A banda de 1750 cm⁻¹ dos compósitos também pode estar relacionada ao

compartilhamento da C=O do MMA (NIST, 2015) com as cadeias do copolímero. A banda cerca de 1630 cm^{-1} do PVDF puro pode estar associada à formação do C=O das cetonas (ANJALIN, 2014).

As bandas de absorção cerca de 1640 cm^{-1} atribuídas ao MMA (FARIA e MOREIRA, 2000) aparecem tanto para o compósito de óxido de bismuto na matriz PVDF, tanto na matriz P(VDF-TrFe). A banda de maior intensidade na região de 1640 cm^{-1} do PVDF/Bi₂O₃ MMA nano pode ter tido seu pico somado à absorção da região de 1630 cm^{-1} , correspondente a C=O do PVDF, e à banda 1634 cm^{-1} , associada às vibrações de flexão e alongamento da ligação O-H, devido à absorção de moléculas de água (JAYAKUMAR *et al.*, 2014), o que não ocorreu na matriz polimérica P(VDF-TrFe).

Na Figura 4.25, os espectros de absorção dos compósitos preenchidos com 8%ZrO₂:Y₂O₃, não funcionalizados com MMA, nas matrizes poliméricas PVDF e P(VDF-TrFe), são apresentados nas regiões de $1400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. Assim, como nos compósitos preenchidos com óxido de bismuto, também se fazem presentes nos compósitos da zircônia estabilizada com ítria, as bandas de absorção a 2980 e 3020 cm^{-1} correspondentes à fase β para o PVDF e as bandas relacionadas à fase β do copolímero na região de 2977 e 3012 cm^{-1} (BATISTA, 2012).

Figura 4.25: FTIR dos compósitos preenchidos com 8%ZrO₂:Y₂O₃ para as matrizes PVDF e P(VDF-TrFE), na região de $1400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$.

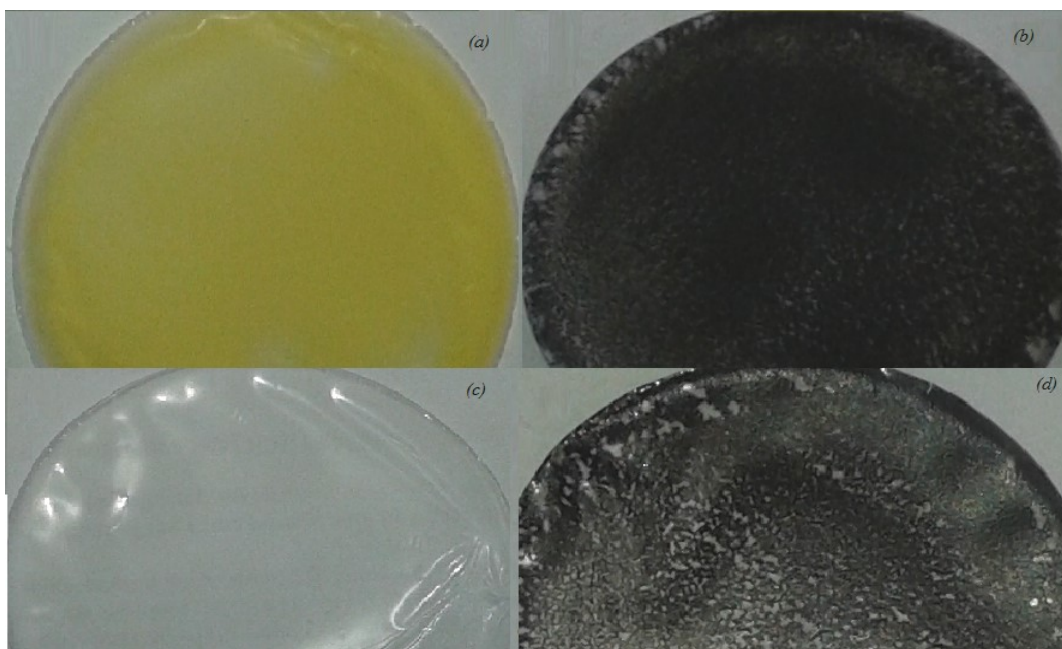


A zircônia estabilizada com ítria não se encontra em fase cristalina, como também havia sido identificado anteriormente no item 4.1, desta forma, não se observa as bandas típicas da zircônia tetragonal em 494 e 744 cm^{-1} e da monoclinica a 576 e 416 cm^{-1} (ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2008). Observa-se que os compósitos acompanham as bandas de absorção correspondentes às suas matrizes poliméricas. A banda de absorção, presente apenas nos compósitos, cerca de 1550 cm^{-1} , pode ser atribuída à formação dos conjugados C=C e C=O, associadas à região de 2000-1500 cm^{-1} (STUART, 2004). Este pico à cerca de 1550 cm^{-1} não aparece nos espectros do copolímero e do PVDF, no entanto, também podem ser identificados nos compósitos de óxido de bismuto.

4.4. CARACTERIZAÇÃO: MWCNT

A introdução do nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) na matriz polimérica do compósito foi estudada neste trabalho pelas técnicas de FTIR, MEV/EDS e DSC. Na Figura 4.26, estão os compósitos P(VDF-TrFe):Bi₂O₃ nanoparticulado (a) e com MWCNT (b), e o copolímero P(VDF-TrFe) puro (c) e com MWCNT (d).

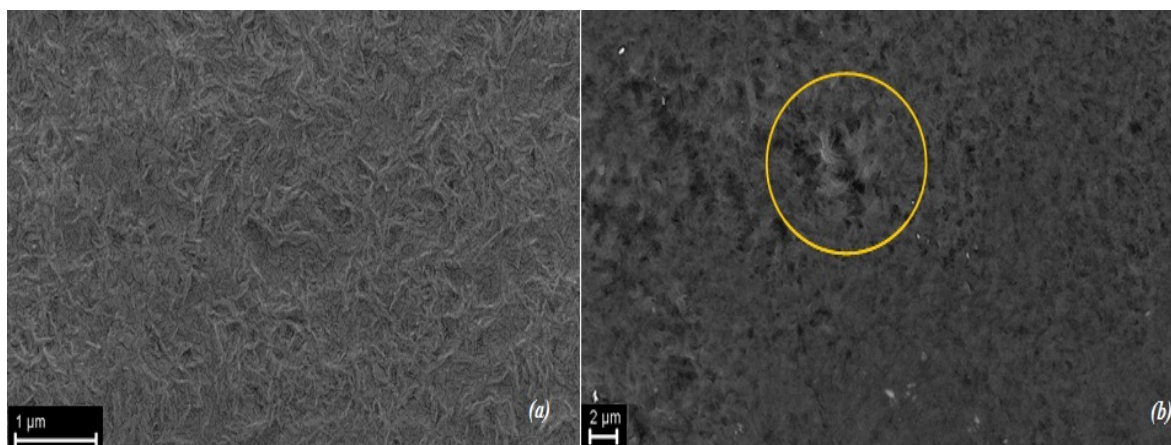
Figura 4.26: Compósitos PVDF:8%Bi₂O₃/MMA nano (a) e preenchido com MWCNT (b), comparado com o copolímero P(VDF-TrFe) (c) e preenchido com MWCNT (d).



Para verificar se a presença do nanotubo interferiu na dispersão do metal atenuador na matriz polimérica, na presença do agente modificador de superfície MMA, foram realizadas análises de MEV/EDS.

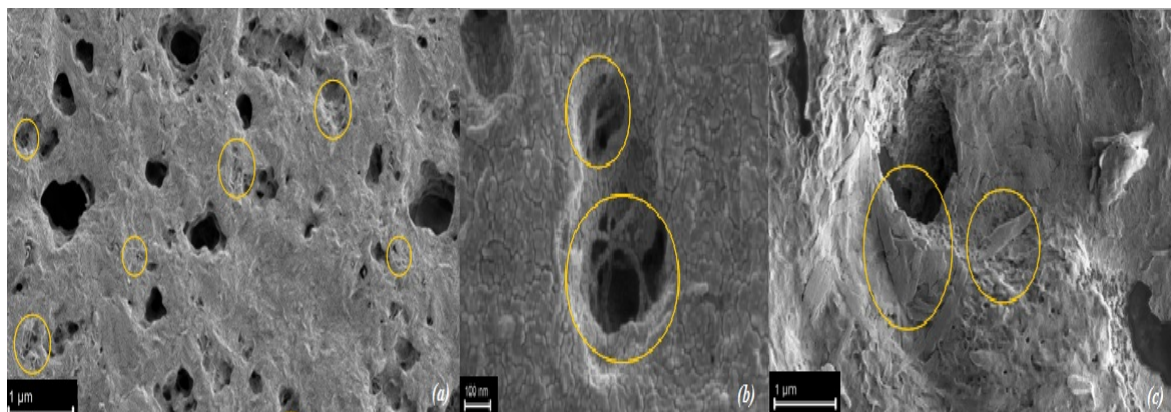
Micrografias foram obtidas no MEV/EDS para verificar a morfologia do nanotubo MWCNT 3100 nos compósitos sintetizados. A matriz do copolímero P(VDF-TrFe):0,5%MWCNT é mostrada na Figura 4.27, em (a) na escala de 1 μm e em (b) na escala de 2 μm . A morfologia das lamelas, (a), características do copolímero, e a presença do nanotubo na região circulada, (b), foram observadas. Os padrões morfológicos do nanotubo foram identificados com círculos nas micrografias.

Figura 4.27: MEV dos filmes P(VDF-TrFE):0,5%MWCNT puro (a) e (b).



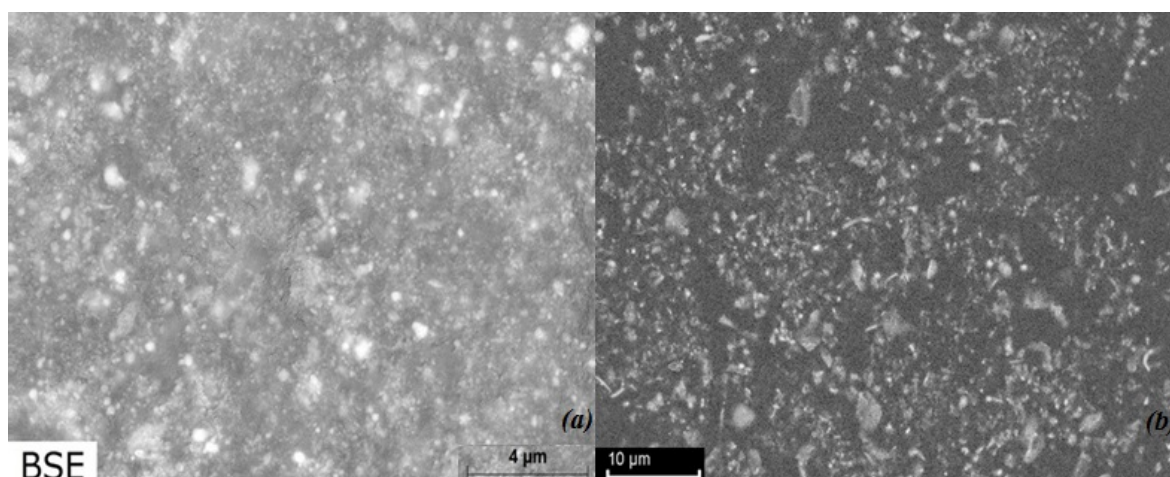
Na Figura 4.28 são apresentadas as micrografias do nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃/MMA/0,5%WMNTC em (a) na escala de 1 μm e em (b) na escala de 100 nm uma densidade elevada dos nanotubos emaranhados, conforme circulado. Foram comparados os padrões morfológicos do nanotubo encontrado com a matriz do copolímero com o grafeno em (c). A micrografia do filme P(VDF-TrFE):OG, em (c) na escala de 1 μm apresenta as folhas do carbono, diferente dos emaranhados da morfologia apresentada pelos nanotubos.

Figura 4.28: Micrografias do nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃/MMA/0,5%WMNTC (a) e (b) comparando com o filme P(VDF-TrFE):OG (c).



Análises de MEV/EDS também foram realizadas para o nanocompósito P(VDF-TrFE)/8%ZrO₂:Y₂O₃/0,5%MWCNT, Figura 4.29, comparando as sínteses sem adição do ácido metacrílico (MMA), em (a) na escala de 4 μm, com as que foram funcionalizadas a superfície com a presença do MMA, em (b) na escala de 10 μm. As micrografias apresentaram pequenos aglomerados, com apenas uma pequena diferença na dispersão entre os compósitos funcionalizados pelo ácido e os não. Ao contrário do comportamento dos outros compósitos analisados, o óxido de zircônia estabilizada com ítria não apresentou diferença significativa com e sem MMA, e ao contrário do óxido de bismuto, que não houve interferência com a presença do nanotubo, pode-se indicar que o nanotubo favoreceu a dispersão da zircônia. Em um estudo de dispersão de PAL *et al.* (2010), observou-se que a zircônia se precipitou próxima aos nanotubos de carbono, obtendo-se uma boa dispersão do ZrO₂ na matriz polimérica. Esta mesma afinidade pode ter ocorrido com o compósito P(VDF-TrFE)/8%ZrO₂:Y₂O₃/0,5%MWCNT. Também pode indicar que processo de síntese foi eficiente na dispersão do metal atenuador através da agitação magnética e banho de ultrassom sob temperatura controlada e que a introdução do MWCNT pode ter contribuído para melhorar a dispersão das nanopartículas de zircônia na matriz polimérica, mesmo na ausência do MMA.

Figura 4.29: Micrografias do nanocompósito P(VDF-TrFE):8%ZrO₂:Y₂O₃ /MWCNT sem (a) e com adição (b) do ácido metacrílico (MMA) no processo de síntese.

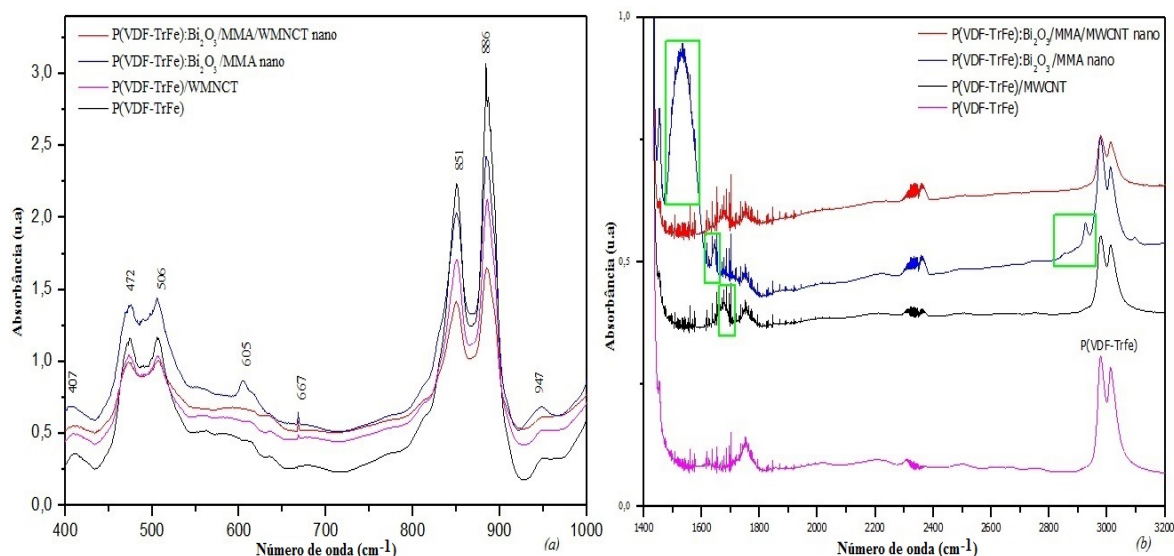


Análises de FTIR foram realizadas para observar se houve aparecimento de novas bandas e se houve processo de degradação durante a síntese dos compósitos com a presença do nanotubo MWCNT 3100 na concentração de 0,5%. Segundo COSTA (2009), com mais de 0,5% em massa de MWCNT os compósitos com PVDF se tornam muito condutores e não

é possível realizar esta análise de espectroscopia. No entanto, neste trabalho, foi possível realizar as análises de FTIR em todos os compósitos com nanotubo sintetizados.

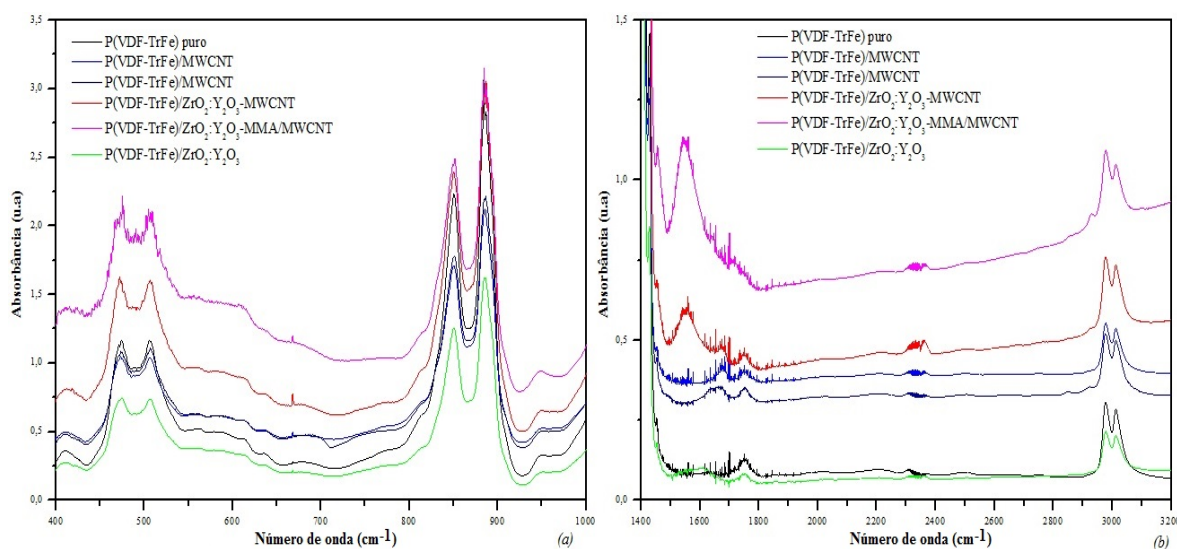
Bandas de absorção nos compósitos preenchidos com 8%Bi₂O₃ nanoparticulado, com modificador de superfície MMA na concentração 10:1, com e sem 0,5% de MWCNT, e nos filmes com a matriz polimérica P(VDF-TrFE) com e sem 0,5% de MWCNT sem o metal atenuador, Figura 4.30, foram observadas nas regiões 400-100 cm⁻¹ (a) e 1400-3200 cm⁻¹ (b). As bandas de absorção 472, 506, 851 e 886 cm⁻¹ são correspondentes ao β-P(VDF-TrFE), em conformação com a fase β do PVDF, com as vibrações w(CF₂), δ(CF₂), v_s(CF₂) ou r(CF₂), respectivamente (BATISTA, 2012). As bandas na região 1710-1680 cm⁻¹ podem estar relacionados à formação de estiramento do dímero C=O dos ácidos carboxílicos, presentes na região 1830-1650 cm⁻¹ (STUART, 2004). Apesar dos compósitos com Bi₂O₃ terem sido sintetizados com o ácido metacrílico (MMA), a banda 1640 cm⁻¹ correspondente ao MMA (FARIA e MOREIRA, 2000), não aparece na presença do nanotubo. A banda encontrada na região de 2925 cm⁻¹, que apareceu somente no compósito P(VDF-TrFE)/Bi₂O₃/MMA, também está relacionada à formação de C-H dos compostos alifáticos, correspondente à região 3000-2850 cm⁻¹(STUART, 2004). Da mesma forma, a forte banda na região de 1550 cm⁻¹, apresentada somente na P(VDF-TrFE)/Bi₂O₃/MMA, pode ser atribuída à formação dos conjugados C=C e C=O associadas à região de 2000-1500 cm⁻¹ (STUART, 2004).

Figura 4.30: Espectros de FTIR dos nanocompósitos P(VDF-TrFE): 8%Bi₂O₃/MMA, com e sem 0,5%MWCNT, nas regiões: 400 a 100 cm⁻¹ (a) e 1400-3200 cm⁻¹ (b).



Espectros de absorção dos compósitos P(VDF-TrFE):8%ZrO₂:Y₂O₃, com e sem o modificador de superfície MMA na concentração 10:1, com e sem o 0,5% de MWCNT, e do copolímero puro, com e sem 0,5% de MWCNT, Figura 4.31, foram observados nas regiões 400-100 cm⁻¹ (a) e 1400-3200 cm⁻¹ (b). Não se observou a banda característica da m-ZrO₂ a 746 cm⁻¹, nem os seus picos correspondentes na região de 460 a 690 cm⁻¹, tampouco a 542 cm⁻¹ e a 627 cm⁻¹, atribuído às vibrações do Zr-O do t-ZrO₂ (JAYAKUMAR *et al.*, 2014), como já era de se esperar. As bandas de absorção 472, 506, 851 e 886 cm⁻¹ são correspondentes ao β-P(VDF-TrFe). As bandas de absorção dos compósitos acompanham o espectro do copolímero puro. Os picos na região de 2977 e 3012 são associados à conformação β do copolímero, com as vibrações $\nu_a(\text{CH}_2)$ e $\nu_s(\text{CH}_2)$, respectivamente (BATISTA, 2012). As bandas de absorção cerca de 1620 e 1700 cm⁻¹ e as bandas na região de 1500 e 1750 cm⁻¹ estão associadas com as ligações C=O e C=C, respectivamente (ANJALIN, 2014; BATISTA 2012). Apenas os compósitos com MWCNT apresentaram na região de 1630 cm⁻¹ as bandas de absorção das vibrações de flexão e alongamento da ligação O-H da água (ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2008).

Figura 4.31: Espectros de FTIR dos nanocompósitos P(VDF-TrFE)/8%ZrO₂:Y₂O₃ com e sem 0,5%MWCNT, nas regiões: 400 a 100 cm⁻¹ (a) e 1400-3200 cm⁻¹ (b).

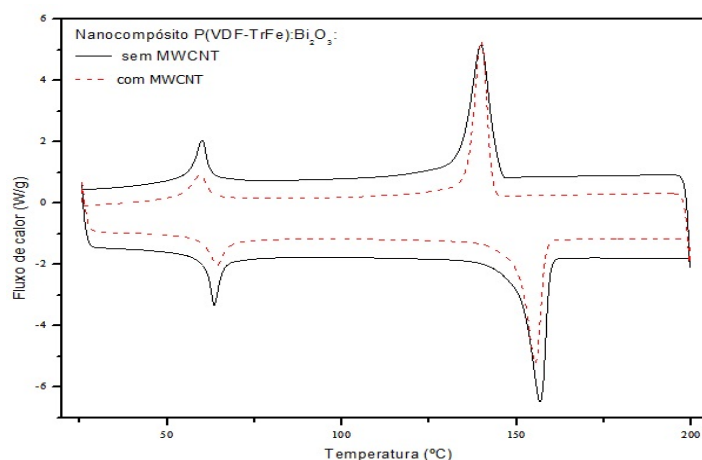


A presença do nanotubo não interferiu na dispersão dos óxidos de bismuto na matriz polimérica, como se observou no MEV, também não houve surgimento de novas bandas de absorção que indicasse a influência direta do nanotubo, assim como não houve processo de degradação na síntese que pudesse estar relacionado apenas com o nanotubo, o que indica não interferir diretamente na rota de síntese adotada.

Análises térmicas por DSC foram realizadas para observar se houve mudança nas fases de transição e perda de cristalinidade durante a síntese dos compósitos com a presença do nanotubo MWCNT.

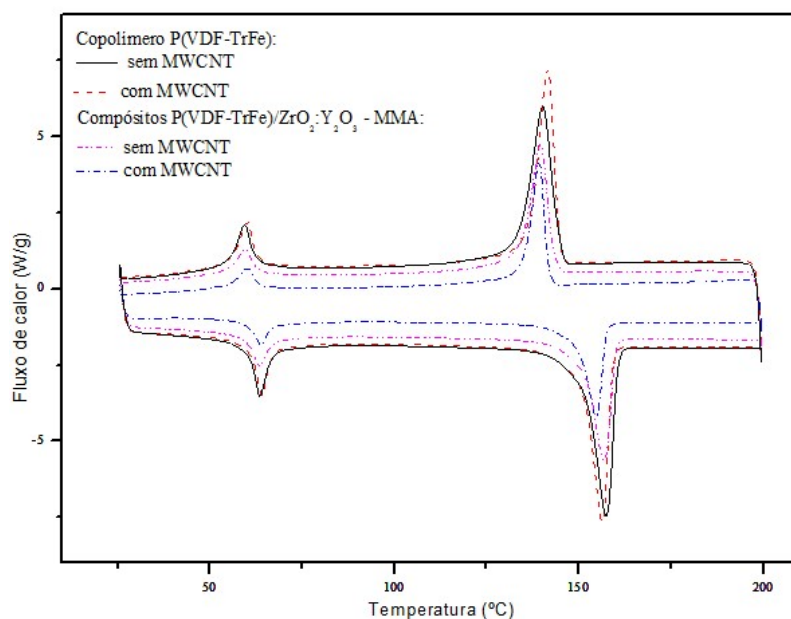
Termogramas dos compósitos preenchidos com P(VDF-TrFe):8%Bi₂O₃ nanoparticulado, sem o modificador de superfície MMA na concentração 10:1, com e sem 0,5%MWCNT, foram analisados com a Figura 4.32.

Figura 4.32: Termograma dos nanocompósitos P(VDF-TrFE): 8%Bi₂O₃ com e sem 0,5%MWCNT.



Os termogramas dos compósitos P(VDF-TrFE)/ZrO₂:Y₂O₃/MMA com e sem 0,5%MWCNT, e do copolímero puro e com o nanotubo são apresentados na Figura 4.33.

Figura 4.33: Termograma dos compósitos P(VDF-TrFE)/ZrO₂:Y₂O₃/MMA com e sem a 0,5%de MWCNT, comparando com o copolímero puro e com o nanotubo.



Não houve significativo deslocamento da Temperatura de fusão (T_M) no aquecimento dos compósitos com nanotubo em relação aos compósitos sem nanotubo. O mesmo ocorreu comparando o copolímero P(VDF-TrFe) puro com o copolímero com nanotubo, não se observando mudança relevante do comportamento térmico. Os filmes com a matriz polimérica P(VDF-TrFE) com e sem 0,5% de MWCNT apresentam maior volume cristalino que os compósitos preenchidos com o metal atenuador, indiferente da presença do nanotubo. Como os picos das transições que ocorreram durante o aquecimento e o resfriamento se mantiveram próximos dos picos presentes na matriz pura e dos compósitos sem nanotubo, pode-se afirmar que houve uma boa miscibilidade entre o nanotubo e a matriz polimérica, nos compósitos sintetizados.

Na Tabela 4.2, encontram-se os valores da T_M ($^{\circ}\text{C}$) e do L_M (J.g^{-1}) dos compósitos analisados nos termogramas. Não houve significativa alteração no volume cristalino do copolímero em relação ao copolímero com nanotubo. O mesmo foi observado entre o compósito preenchido com zircônia estabilizada com ítria. No entanto, houve uma considerável perda de volume cristalino no nanocompósito preenchido com óxido de bismuto na presença do nanotubo, reduzindo o seu valor do calor latente.

Tabela 4.2 – Resultados das análises térmicas dos compósitos com e sem MWCNT

Compósito	T_M ($^{\circ}\text{C}$)	L_M (J.g^{-1})
P(VDF-TrFe): Bi_2O_3 Nano	150,80	25,42
P(VDF-TrFe): Bi_2O_3 Nano/MWCNT	150,27	21,91
P(VDF-TrFe): ZrO_2 /MMA	151,13	21,65
P(VDF-TrFe): ZrO_2 /MMA/MWCNT	149,33	20,92
P(VDF-TrFe) puro	151,22	26,59
P(VDF-TrFe)/MWCNT	150,89	25,97

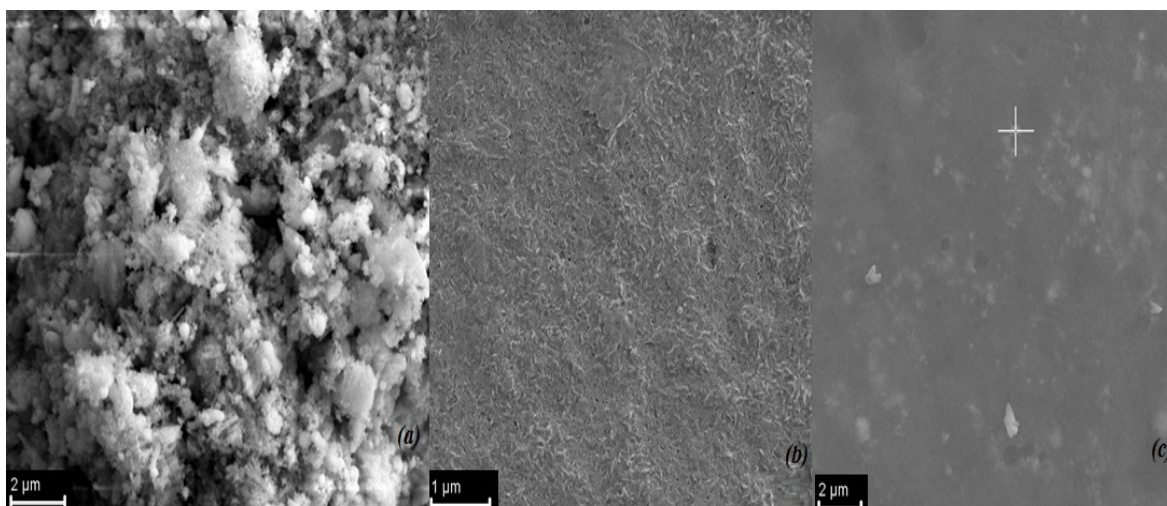
4.5. CARACTERIZAÇÃO: GRANULOMETRIA E POROSIDADE

Análises através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas, de modo a conhecer a morfologia da estrutura e sua granulometria, e analisar a porosidade das amostras. A Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) também foi aplicada na

identificação dos elementos químicos presentes na região analisada das amostras. A presença do ouro nas tabelas de EDS se refere à metalização do material, para que seja possível a condução elétrica quando aplicado a diferença de potencial de tensão. A concentração dos elementos presentes na matriz polimérica, carbono, flúor e oxigênio, também foram medidos, além do metal atenuador.

Na Figura 4.34, micrografias da zircônia estabilizada com ítria na forma de pó (*a*) e dos seus compósitos (*b*) e (*c*) são apresentadas.

Figura 4.34: Micrografias do pó da $ZrO_2:8\%Y_2O_3$ (*a*) e dos filmes $P(VDF-TrFE):8\%ZrO_2:Y_2O_3/MMA$ (*b*) e (*c*).



A granulometria do pó do metal atenuador $8\%ZrO_2:Y_2O_3$ foi observada em (*a*). Na escala de $2\ \mu m$, seria possível certificar que o pó utilizado no processo de síntese se encontrava em escala nanométrica. O compósito $P(VDF-TrFe):8\%ZrO_2:Y_2O_3/MMA$ também foi estudado para analisar a morfologia de suas lamelas, em (*b*) na escala de $1\ \mu m$, e a dispersão do metal atenuador na matriz polimérica em (*c*) na escala de $2\ \mu m$.

Há uma boa dispersão do metal atenuador, com a funcionalização do ácido metacrílico, como identificado no item 4.2 estudado.

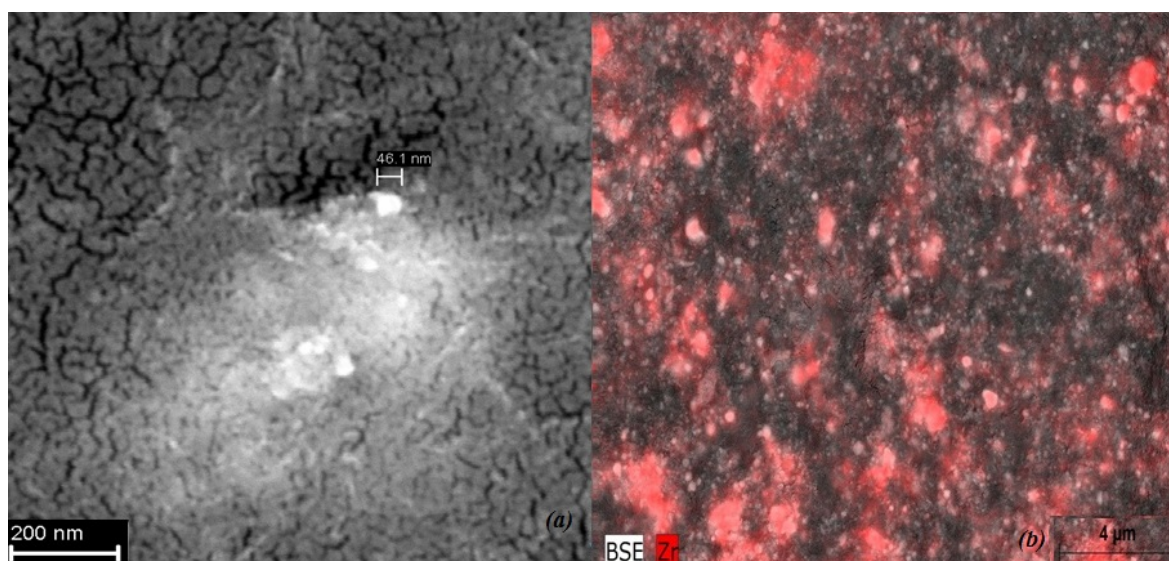
Resultados de análise de EDS são mostrados na Tabela 4.3, e identificaram a presença da zircônio na concentração de cerca de 14% em peso. O carbono e o flúor medidos na concentração de 47,66% e 35,49%, respectivamente, são referentes à matriz polimérica, $P(VDF-TrFE)$, do compósito.

Tabela 4.3 – Resultados do EDS do P(VDF-TrFe):8%ZrO₂:Y₂O₃/MMA

Elemento	Concentração (wt.%)	Erro (wt.%)
Carbono	47,66	13,81
Oxigênio	1,72	0,86
Flúor	35,49	10,22
Zircônio	14,24	1,42
Ouro	0,89	0,55
Total	100	

Na Figura 4.35, o compósito P(VDF-TrFe):8%ZrO₂:Y₂O₃/0,5%MWCNT confirma a granulometria nanométrica do metal atenuador, apresentando o tamanho de 46,10 nm de um grão em (a) na escala de 20nm. A partir do EDS visualiza-se uma boa dispersão da zircônia na amostra em (b) na escala de 4μm.

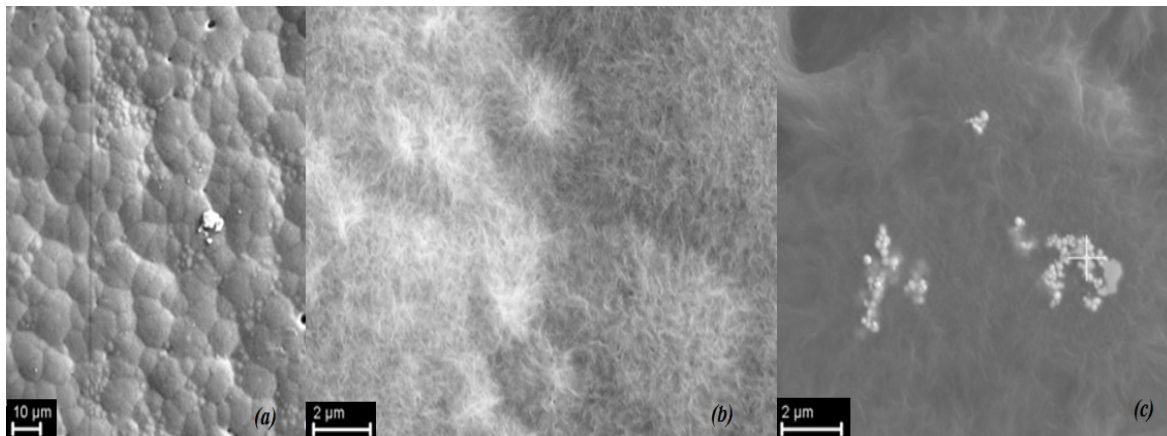
Os pontos marcados de vermelho no EDS são referentes ao metal atenuador, Zr, e a identificação dos aglomerados se deve ao fato da não funcionalização do MMA nesta síntese.

Figura 4.35: MEV do P(VDF-TrFE):8% ZrO₂:Y₂O₃ /0,5%MWCNT (a) e EDS (b).

A granulometria dos filmes dos nanocompósitos P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ com concentrações de 8% em peso de Bi₂O₃/MMA também foi estudada para verificar a dispersão na matriz

polimérica através da análise do MEV e EDS, Figura 4.36. O filme é caracterizado pelo MEV nas escalas de 10 μm em (a), e 2 μm em (b) e (c). Observa-se uma matriz polimérica pouco porosa em (a), as esferulitas em (b) e os grãos do óxido de bismuto em (c).

Figura 4.36: MEV do nanocompósito P(VDF-TrFE): 8%Bi₂O₃/MMA (a), (b) e (c).



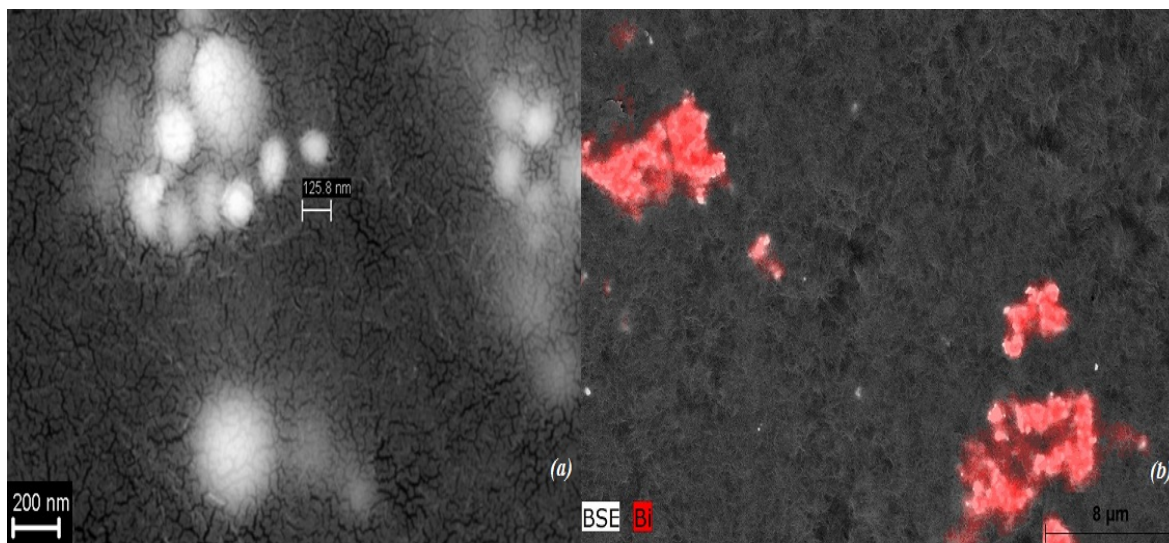
Na Tabela 4.4, estão os dados obtidos pelo EDS, que analisa a concentração dos elementos presentes na matriz e na região dos pequenos aglomerados dos grãos das nanopartículas de óxido de bismuto.

Tabela 4.4 – Resultados de EDS para o nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃/MMA

Elemento	Concentração (wt.%)	Erro (wt.%)
Carbono	31,52	9,72
Oxigênio	1,23	0,71
Flúor	24,87	7,76
Bismuto	36,94	3,56
Ouro	5,44	0,67
Total	100	

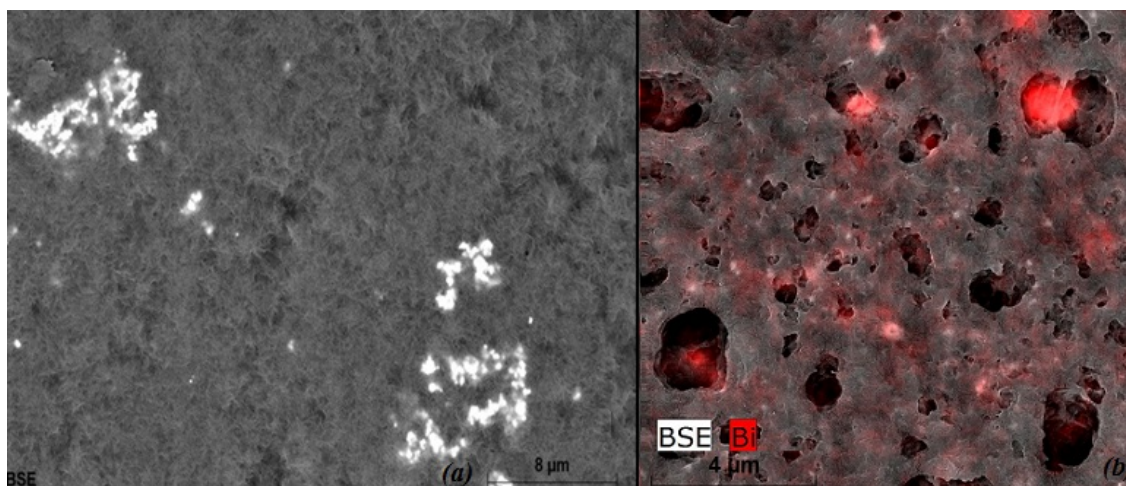
Na Figura 4.37, as micrografias do nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃/0,5%MWCNT confirma a granulometria do pó do bismuto com o tamanho médio de 125,80 nm de um grão, em (a), de magnificação, na escala de 200 nm. A partir das micrografias visualiza-se uma menor dispersão do metal na matriz polimérica, em (b), de magnificação, na escala de 8 μm . Esta maior presença de aglomerados pode estar associada à síntese que não usou a rota do modificador de superfície MMA.

Figura 4.37: Micrografias do nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃ /MWCNT (a) e EDS (b).



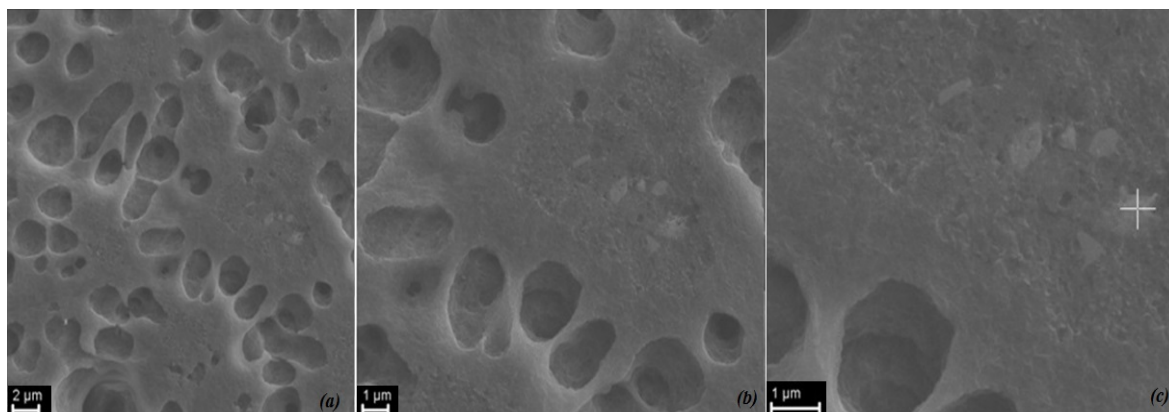
Na Figura 4.38, comparou-se o nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃/0,5%MWCNT sem (a) e com adição (b) do ácido metacrílico (MMA) no processo de síntese, nas escalas de 8 μm e 4 μm, respectivamente. O óxido de bismuto nanoparticulado apresentou maior aglomeração no compósito na ausência do MMA, seguindo o comportamento das outras amostras analisadas. Em (b) é possível observar o mapeamento EDS do bismuto na matriz polimérica, com a cor vermelha, confirmando a sua boa dispersão com a presença do ácido metacrílico. Desta forma, pode-se afirmar que a presença do nanotubo não interferiu na dispersão dos óxidos de bismuto na matriz polimérica, sendo determinada a dispersão, neste caso, apenas pela presença do MMA. No entanto, observou-se maior porosidade no compósito modificado pelo MMA.

Figura 4.38: Micrografias do nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃ /MWCNT sem (a) e com adição (b) do ácido metacrílico (MMA) no processo de síntese.



Na Figura 4.39, os compósitos P(VDF-TrFe):8%Bi₂O₃/MMA microparticulados foram caracterizados pelo MEV nas escalas de 2 μm em (a) e 1 μm em (b) e (c). A alta porosidade observada no compósito pode indicar que, ao contrário do observado no nanocompósito, houve uma redução da densidade aparente no microcompósito durante a síntese.

Figura 4.39: Micrografias dos compósitos de P (VDF-TrFE): 8%Bi₂O₃/MMA micro (a), (b) e (c).



Resultados de EDS na matriz e nos grãos confirmam as micropartículas de bismuto presentes, como apresentados na Tabela 4.5. A concentração de 43,76% na região dos aglomerados indica uma maior concentração do metal numa pequena região, em relação à região de aglomerados do bismuto nanoparticulado com 36,94%. Isto indica a dificuldade de dispersão do metal na escala micrométrica na matriz polimérica, mesmo com a presença do modificador de superfície MMA.

Tabela 4.5 – Resultados do EDS do compósito P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃/MMA micro

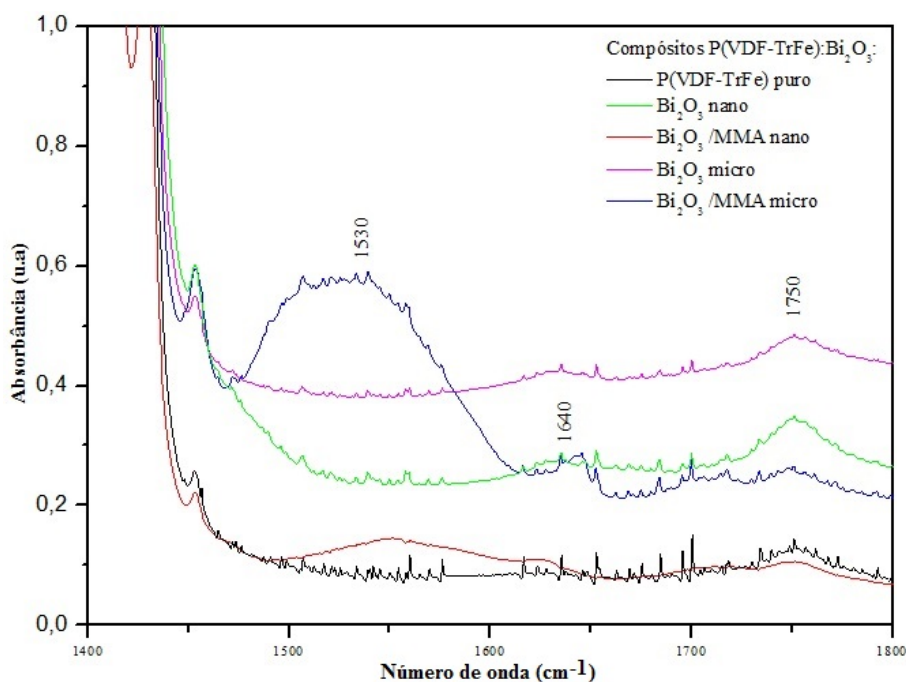
Elemento	Concentração (wt.%)	Erro (wt.%)
Carbono	30,32	9,83
Oxigênio	1,32	0,78
Flúor	22,29	7,39
Bismuto	43,76	4,40
Ouro	2,3	0,37
Total	100	

Pode-se observar que mesmo ambos os compósitos de óxido de bismuto, micro e nanoparticulado, terem em sua rota de síntese a presença do modificador de superfície (MMA), a granulometria interferiu na dispersão na matriz polimérica. Houve maior dispersão para o metal atenuador de granulometria nanométrica.

A presença de maior porosidade do compósito P(VDF-TrFe):8%Bi₂O₃/MMA microparticulado em relação ao 8%Bi₂O₃/MMA nanoparticulado, indica estar relacionada com a modificação da matriz polimérica com o ácido metacrílico, MMA, na rota da síntese, e a sua interação com o metal. Apesar dos grãos maiores nos compósitos microparticulados favorecerem a interação dos raios X com o material, por sua maior área de contato, a porosidade, e assim a sua baixa densidade aparente, pode não favorecer para uma boa atenuação.

Para compreender a porosidade em relação à granulometria e à presença do modificador de superfície, MMA, foi realizada uma análise de FTIR. Segundo Abdullah *et al.* (2015) a formação de micro-poros está relacionado com a taxa de evaporação de solvente. Em menor temperatura de recozimento, a taxa de evaporação do DMAc torna-se mais lento, produzindo os poros. Desta forma, na Figura 4.40, analisa-se a presença de resquícios do solvente nos compósitos.

Figura 4.40: FTIR dos compósitos de P (VDF-TrFE): 8%Bi₂O₃ micro e nano, com e sem MMA, nas bandas de absorção: 1400 a 1800 cm⁻¹.



No espectro na faixa de absorção de 1400 a 1800 cm^{-1} do compósito P(VDF-TrFe):8% Bi_2O_3 micro e nano, com e sem a presença do MMA revela que apenas os espectros dos compósitos modificados com o ácido metacrílico apresentam uma larga e grande banda de absorção na região de 1530 cm^{-1} , com maior proeminência no microparticulado, e uma menor banda na região de 1640 cm^{-1} . Estas bandas de absorção podem estar associados ao estiramento C=O, presente na região de 1635 a 1655 cm^{-1} e para a deformação anti-simétrica CH_3 , absorvida na região de 1440 a 1470 cm^{-1} , que são moléculas presentes no solvente DMAc (NIST, 2015).

Observa-se que a banda de 1530 cm^{-1} está também presente na amostra nanocompósito, mas com uma intensidade muito menor que no microcompósito, apesar de ambas as amostras terem passado pela mesma rota de síntese, com evaporação do solvente realizada a 60 °C. Sendo assim, o fato do nanocompósito possuir um volume menor em comparação com as micropartículas de óxido de bismuto, pode indicar que contribuiu para uma maior taxa de evaporação, diminuindo, portanto, a quantidade de poros. Neste contexto, a taxa de evaporação dos compósitos preenchidos com Bi_2O_3 microparticulado seria menor, levando a presença de bandas de absorção DMAc, e o aumento da formação de poros observado nas imagens de MEV, apresentados na Figura 4.39.

Relacionando a maior porosidade nos compósitos com ácido metacrílico e o solvente DMAc pode-se sugerir que o ácido possa ter contribuído para a redução da taxa de evaporação do solvente, aumentando o tempo de contato do ácido com a matriz polimérica, aumentando sua porosidade e reduzindo sua densidade aparente.

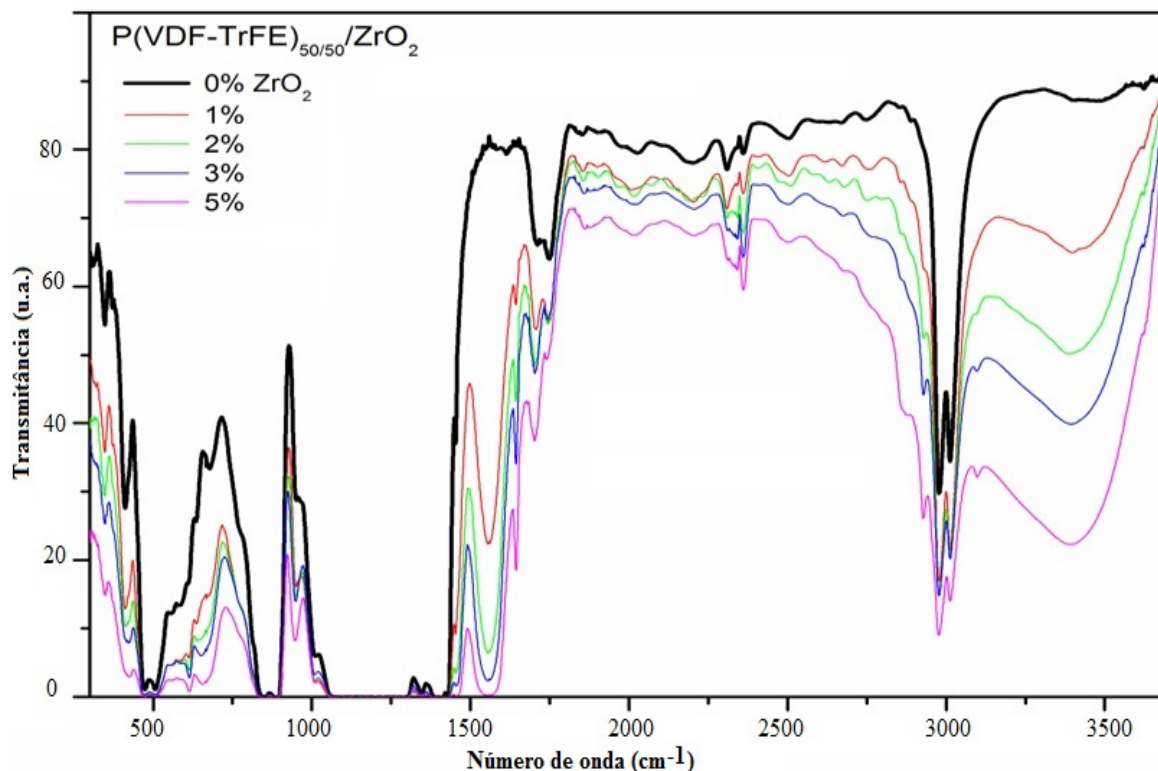
4.6. CARACTERIZAÇÃO: CONCENTRAÇÃO

O estudo para diversas concentrações do metal atenuador foi realizado para os compósitos de matriz P(VDF-TrFE) preenchidos pela zircônia e pelo óxido de bismuto, uma vez que esta concentração está relacionada com a eficiência de atenuação da radiação. Por essa razão, se fez importante compreender em qual concentração a presença do metal na matriz polimérica poderia alterar na miscibilidade, na dispersão e favorecer processos de degradação na síntese através das técnicas de FTIR, UV-Vis e DSC.

As análises de FTIR foram realizadas para identificar os espectros de absorção dos compósitos em relação à concentração da zircônia e do óxido de bismuto.

Os espectros FTIR de transmissão para os compósitos P(VDF-TrFE)/ZrO₂-MMA com 0, 1, 2, 3 e 5 % de ZrO₂ são apresentados na Figura 4.41.

Figura 4.41: FTIR para os nanocompósitos P(VDF-TrFE)/ZrO₂-MMA com 0, 1, 2, 3 e 5% das quantidades de ZrO₂.



Pode-se ver o aumento gradual da intensidade da absorbância à medida que se aumenta a quantidade de ZrO₂-MMA no compósito. A alta intensidade do pico a 471 cm⁻¹ atribuída à zircônia tetragonal (DUAN *et al.*, 2008) pode ter a contribuição da absorção do copolímero β-P(VDF-TrFE), com o modo vibracional w(CF₂), a 472 cm⁻¹ (BATISTA, 2012). As bandas a 542 e 627 cm⁻¹ são atribuídas à zircônia tetragonal (JAYAKUMAR *et al.*, 2014). Os picos na região de 795 e 517 cm⁻¹ confirmam a vibração da ligação Zr-O (JUDES e KAMARAJ, 2009), assim como a 670 cm⁻¹ (NOURI *et al.*, 2012). A 591 cm⁻¹ refere-se ao estiramento vibracional da ligação Zr-O (HU *et al.*, 2011). Os picos cerca de 910 e 1096 cm⁻¹ são relacionados aos compostos voláteis O-C=O e NO (JUDES e KAMARAJ, 2009).

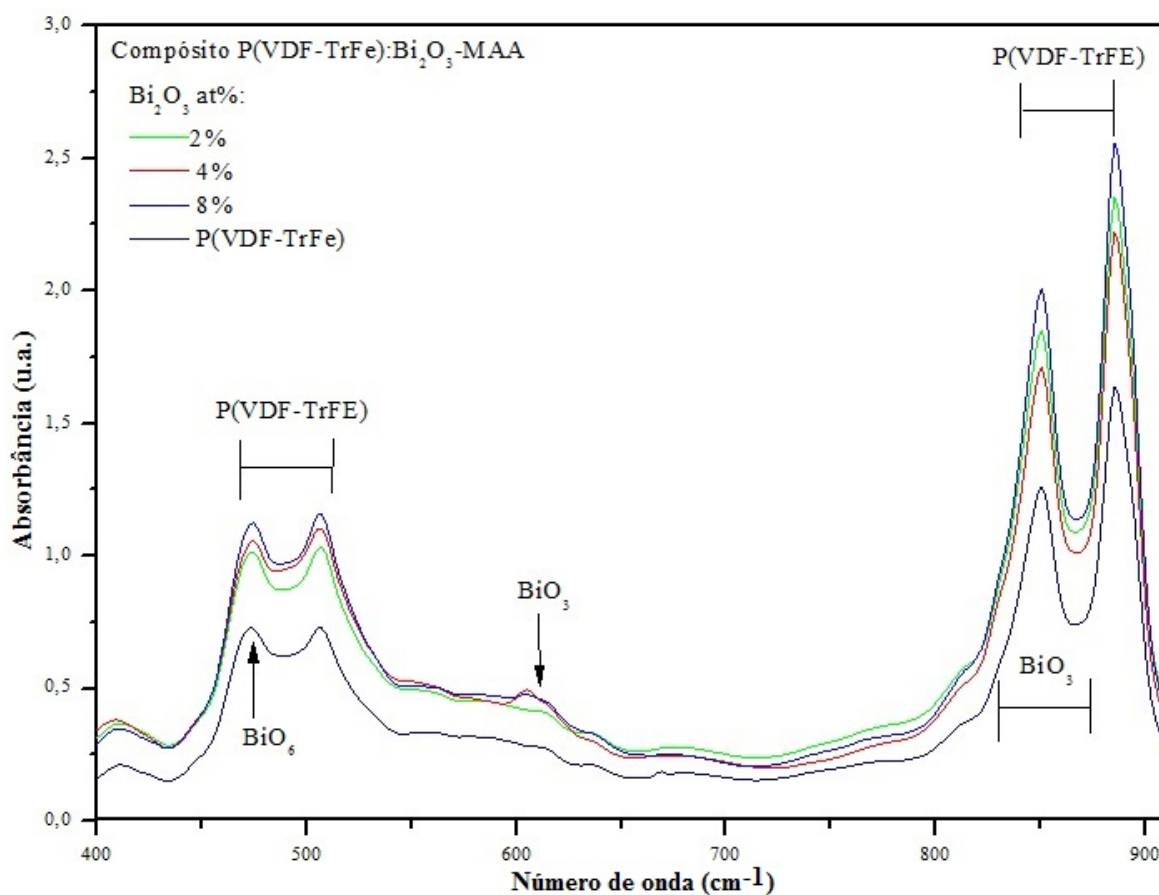
As bandas na região de 1517 e 1487 cm⁻¹ correspondem a ligação dos grupos Zr-OH (NOURI *et al.*, 2012). As bandas na região de 1388 e 754 cm⁻¹ podem ser atribuídas às vibrações do grupo α-metil, enquanto as bandas a 843, 987 e 1062 cm⁻¹ correspondem à absorção vibracional do grupo metacrilato de metila (DUAN *et al.*, 2008). A banda de

absorção na região de 1730 cm^{-1} está relacionada a $\text{C}=\text{O}$, e as relacionadas a $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ na região de 1157 e 1199 cm^{-1} (MBESE e AJIBADE, 2014).

Na região espectral próximo ao IR, é possível observar mais uma vez o aumento gradual das intensidades de absorção em 2850 , 2970 , 3110 e 3428 cm^{-1} para quantidades crescentes de ZrO_2 -MMA no compósito. As bandas de absorção na região de 2850 e 2970 cm^{-1} são atribuídas aos modos de ligações de estiramento $\text{C}-\text{H}$ e para as ligações $\text{O}-\text{CH}_3$, assim como o estiramento antissimétrico e simétrico em CH_2 e CH_3 , respectivamente (MBESE e AJIBADE, 2014; BATISTA, 2012). As bandas cerca de 2341 e 3450 cm^{-1} são atribuídos às vibrações das ligações $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ e ao estiramento $-\text{OH}$ (NOURI *et al.*, 2012).

Os espectros FTIR para os compósitos com 0, 2, 4 e 8% de Bi_2O_3 microparticulados nas bandas de 400 - 900 cm^{-1} são mostrados na Figura 4.42.

Figura 4.42: FTIR dos compósitos P(VDF-TrFE)/ Bi_2O_3 /MMA com 2, 4 e 8% Bi_2O_3 microparticulados para a região de 400 - 900 nm .



As bandas de absorção aumentam, conforme aumenta a concentração do óxido de bismuto na matriz polimérica. As bandas de vibração do metal oxigênio (Bi-O) correspondem a região espectral 400-700 cm^{-1} .

As bandas de absorção na região de 470 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento de $[\text{BiO}_6]$ unidades (BALACHANDER *et al.*, 2013; ARDELEAN *et al.*, 2006), sua alta intensidade de pico pode ser resultado da contribuição da absorção a 472 cm^{-1} do modo vibracional $w(\text{CF}_2)$ do copolímero $\text{P}(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$ (BATISTA, 2012). A aproximadamente 610 cm^{-1} , a absorção é atribuída às vibrações de Bi-O nas unidades $[\text{BiO}_3]$ (BALACHANDER *et al.*, 2013). A banda em 840-880 cm^{-1} banda é característica de estiramento simétrico vibracional Bi-O de unidades $[\text{BiO}_3]$ (BALACHANDER *et al.*, 2013; ARDELEAN *et al.*, 2006).

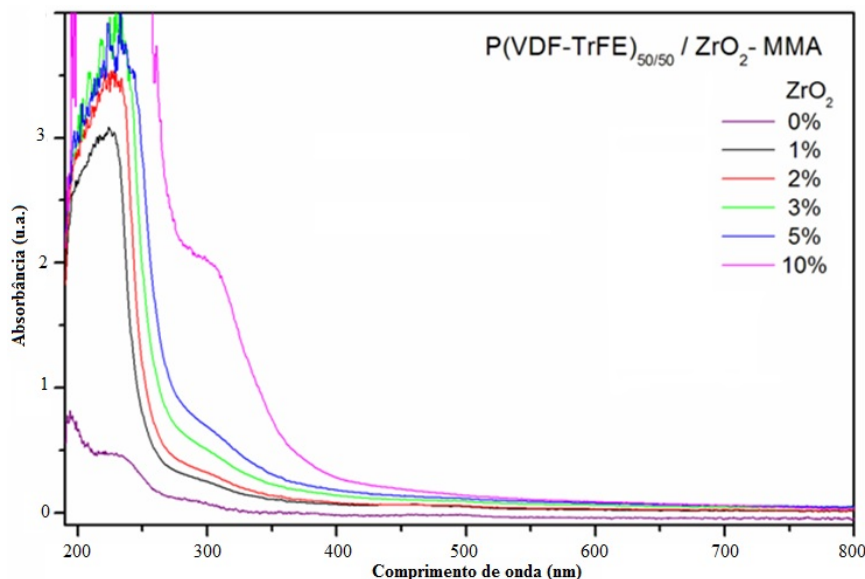
As análises de dados de FTIR indicam a coexistência de grupos $[\text{BiO}_3]$ e grupos $[\text{BiO}_6]$, que poderiam resultar em um aumento de ligação covalente entre o bismuto e o oxigênio, devido a conexão através de átomos de oxigênio pela rede contínua de grupos octaédricos $[\text{BiO}_6]$ e a alta polarizabilidade de cátions Bi^{3+} (GAUTAM *et al.*, 2012). Além disso, a banda de absorção a 850 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos de vibração ν_2 e ν_3 do grupo CO_3^{-2} que está presente no $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ carbonato residual, quando utilizado como precursor do óxido de bismuto (JIANG *et al.*, 2015). A banda 506 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional $\delta(\text{CF}_2)$ da fase ferroelétrica β do homopolímero PVDF (BATISTA, 2012). As bandas de absorção 851 e 886 cm^{-1} são correspondentes às oscilações das moléculas simétricas CF_2 do copolímero, nos modos vibracionais $\nu_s(\text{CF}_2)$ ou $\nu_r(\text{CF}_2)$ (BATISTA, 2012).

Pode ter ocorrido uma sobreposição das bandas cerca de 470 cm^{-1} , assim como ocorrido cerca de 850 cm^{-1} , devido à proximidade das bandas de absorção nestas regiões, referentes ao copolímero e ao óxido de bismuto no espectro,

As análises de UV-Vis foram realizadas nas diversas concentrações de zircônia e óxido de bismuto para identificar a formação de conjugados e a transparência óptica do compósito.

Na Figura 4.43, são apresentados os espectros de UV-Vis para a matriz polimérica $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ e para os compósitos $\text{P}(\text{VDF-TrFE})/\text{ZrO}_2\text{-MMA}$ dopados com 1, 2, 3, 5 e 10% de ZrO_2 .

Figura 4.43: Espectro de absorção do UV-Vis para matriz polimérica P(VDF-TrFE) e o nanocompósito dopado com 1, 2, 3, 5 e 10% de ZrO₂-MMA.

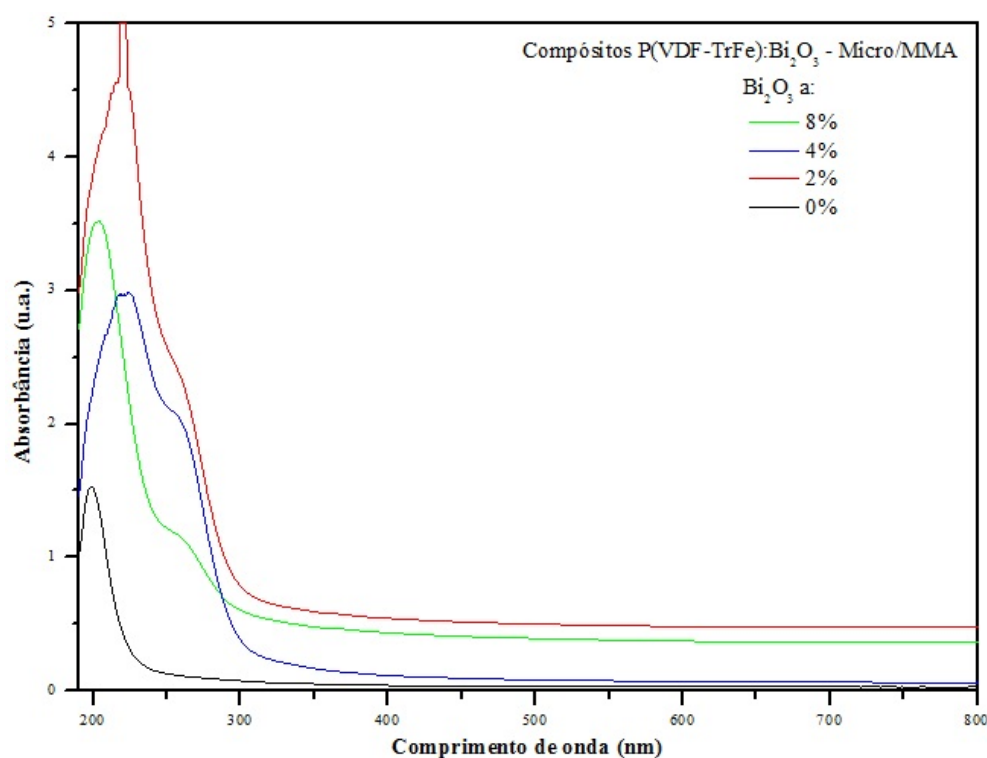


Há um aumento gradual nas intensidades de absorbância a 200-350 nm para maiores quantidades de ZrO₂ no compósito, o que indica um declínio na transparência do compósito com o aumento da concentração do metal na matriz polimérica. HU *et al.* (2009) também observou uma redução da transparência, chegando a reter 86% da transmissão, a 550 nm, na concentração de 15% da ZrO₂ em relação PMMA puro. A mesma redução da transparência óptica foi observada em HU *et al.* (2011) com o aumento da concentração da zircônia na matriz polimérica, transmitindo a 550 nm cerca de 80% para um compósito de PMMA com 7% de ZrO₂. O surgimento do largo pico na região de 223 nm no espectro da Figura 4.43 para a amostra com 1,0% de ZrO₂, quando comparada com a amostra pura, atinge a sua saturação a 10% de ZrO₂, pode ser atribuído à formação dos conjugados C=C-C=O e C-C-C=C, típicos das bandas de absorção 220 e 217 nm, respectivamente (BATISTA, 2012). Outro largo ombro apareceu na região de absorção a 280 cm⁻¹ aparece para o compósito preenchido com 10% de ZrO₂-MMA, podendo ser atribuída à formação de C=O, podendo corresponder também à C=C=C=C típico da banda de absorção a 310 nm (BATISTA, 2012).

Na Figura 4.44, os espectros de UV-Vis para os compósitos com 0, 2, 4 e 8% de Bi₂O₃ microparticulados apresentaram redução da transparência óptica com o aumento da concentração do metal na matriz polimérica, deslocando na região do visível, ao contrário do P(VDF-TrFe) puro que apresentou a transparência em todo o espectro. Para λ menor

que 360 nm, a energia do fóton encontra-se na faixa das interações da radiação com a cadeia de carbono, mais precisamente com os singletos (194 nm), dupletos (223 nm) e tripletos (274 nm) de ligações C=C. Nestes conjugados, quando a ligação é formada, aparece um novo estado de energia excitado possível para um elétron (σ^*), permitindo que um elétron absorva energia do fóton para mudar do estado π^* para o σ^* . Os singletos e dupletos, este em menor proporção, ocorrem naturalmente, como defeito de polimerização, nas cadeias de carbono dos polímeros não irradiados. Por isso, os espectros de UV-Vis de polímeros ou compósitos de base polimérica absorvem no UV e vão ficando transparentes à medida que a energia diminui no visível. Sendo assim, a presença dos metais atenuadores favoreceu o aumento da absorção no UV, reduzindo a transparência óptica do compósito.

Figura 4.44: UV-Vis dos compósitos P(VDF-TrFE)/ Bi_2O_3 /MMA preenchidos com 2, 4 e 8% Bi_2O_3 microparticulados.

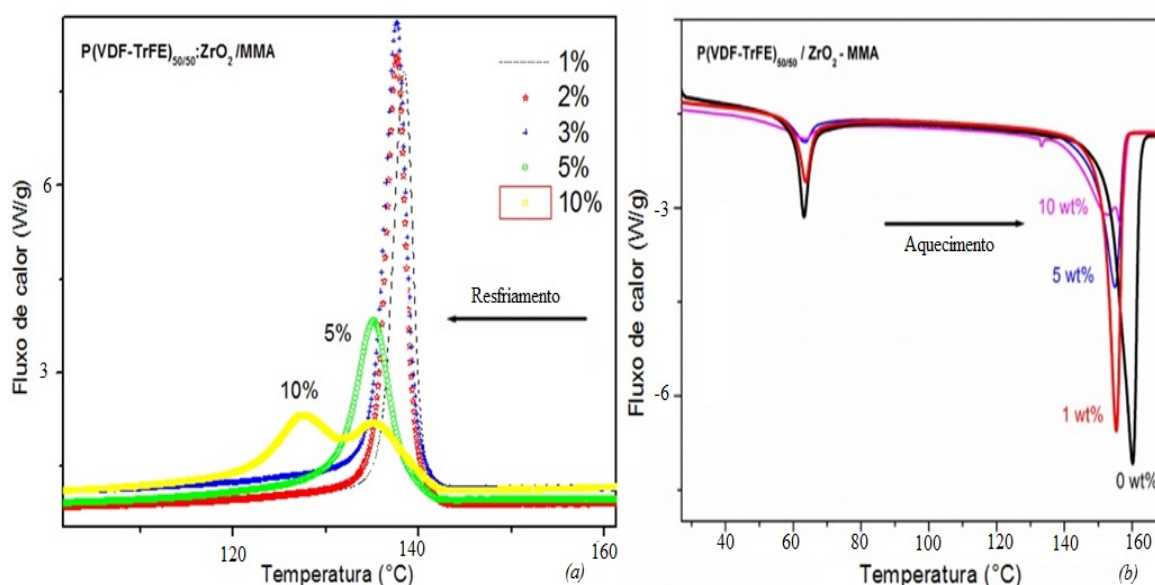


A concentração de 2% apresentou uma saturação em relação às outras concentrações, que pode estar relacionada com uma menor espessura da amostra. Houve o surgimento de uma larga banda apenas nos compósitos preenchidos com o óxido de bismuto, que podem estar associados à formação dos conjugados C=C=C=C e C=O nas regiões 240 a 280 nm, respectivamente (BATISTA, 2012).

Nas análises térmicas realizadas pela técnica da DSC para as diversas concentrações do metal atenuador na matriz polimérica, estudou-se o comportamento ferroelétrico do P(VDF-TrFE), a temperatura de transição do ferro-paraelétrica (F-P) com a temperatura de Curie (T_C).

Na análise de DSC dos nanocompósitos P(VDF-TrFE)/ZrO₂-MMA, Figura 4.45, para as concentrações 1, 2, 3, 5 e 10% de ZrO₂ no ciclo de aquecimento (b) e resfriamento (a) dos termogramas.

Figura 4.45: Termogramas para os nanocompósitos P(VDF-TrFE)/ZrO₂-MMA com 0, 1, 2, 3 e 5% nas concentrações de ZrO₂, na fase de resfriamento (a) e aquecimento (b).

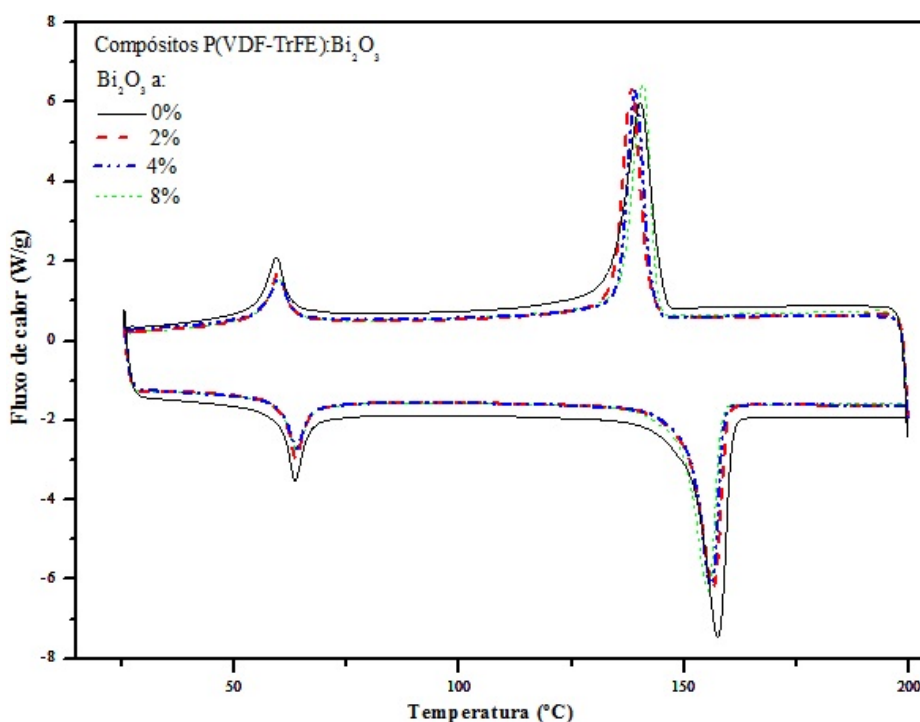


A T_C é mantida constante para todas as composições, enquanto a T_M diminui cerca de 5 °C de 0 a 1% de concentração, mantendo-se constante para todas as outras composições. Observam-se dois picos endotérmicos difusos centrados a 63,2 °C e 160,2 °C, respectivamente. O menor pico da temperatura baixa é atribuído à transição de fase F-P do copolímero e o pico de temperatura mais elevado à transição de fase de fusão da porção cristalina. Comparando os termogramas dos nanocompósitos ZrO₂-MMA com 1% de ZrO₂, vemos uma diminuição na temperatura de fusão (T_M), a partir de 160,20 °C a 155,30 °C. A fusão é avaliada através da medida do calor latente (L_M), que pode ser inferida a partir da área sob os picos endotérmicos, diminui de 28,0 para 26,4 J.g⁻¹. No entanto, quando se aumenta o teor de ZrO₂ de 1 a 5% de ZrO₂, o calor latente de fusão diminui de 26,4 para 15,4 J.g⁻¹, reduzindo de forma considerável o volume cristalino à medida que se aumenta a concentração da zircônia. A diminuição contínua no volume cristalino dos

nanocompósitos indica uma perda gradual da estabilidade da fase. A constância do T_C para o aumento do teor de ZrO_2 significa que a orientação dipolar elétrica do copolímero ao longo das cristalitos não é afetado nestas concentrações estudadas. Há uma indicação de interação fraca entre as nanopartículas de ZrO_2 -MMA e as cadeias de copolímero na fase amorfa, permitindo o estabelecimento da ordem ferroelétrica de longo alcance entre os cristalitos.

Na Figura 4.46, os termogramas para os compósitos com 0, 2, 4 e 8% de Bi_2O_3 nanoparticulados, com modificador de superfície MMA, apresentaram a T_C constante para todas as concentrações, e a redução da T_M não foi significativa. O aumento da concentração Bi_2O_3 não foi suficiente para alterar a temperatura de transição do ferro-paraelétrica (F-P).

Figura 4.46: Termogramas para os nanocompósitos P(VDF-TrFE)/ Bi_2O_3 -MMA com 0, 2, 4 e 8% nas concentrações de Bi_2O_3 .



Na Tabela 4.6, o calor latente é analisado, indicando que não houve variação significativa do volume cristalino com o aumento da concentração do óxido do bismuto na matriz polimérica. No entanto, na concentração de 4% de Bi_2O_3 nano houve uma redução na cristalinidade, que pode estar associada com o processo síntese, uma vez que não houve diferença significativa da L_M de 2 para 8% do óxido.

Tabela 4.6 – Resultado das análises térmicas dos nanocompósitos P(VDF-TrFe):Bi₂O₃/MMA

Bi ₂ O ₃ /MMA	T _M (°C)	L _M (J.g ⁻¹)
0%	151,22	26,59
2%	150,42	25,30
4%	150,76	23,53
8%	150,80	25,42

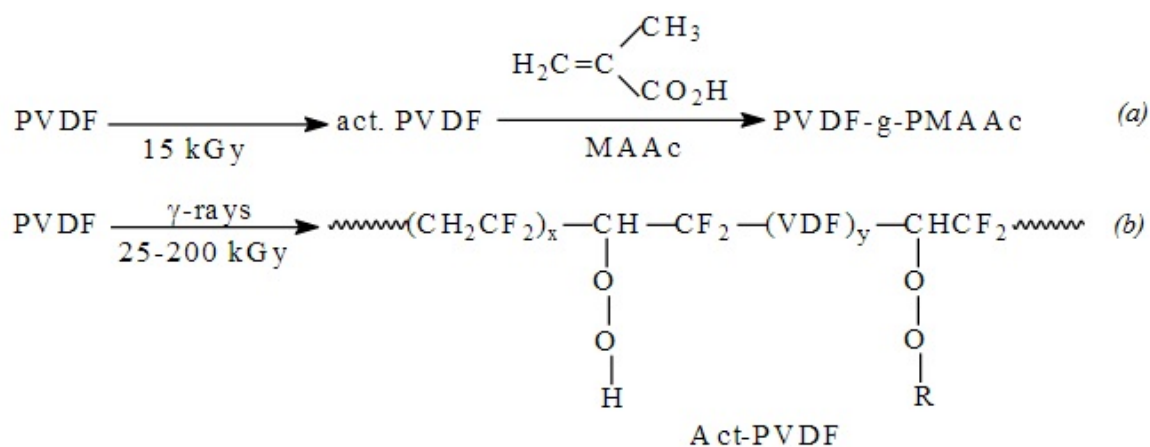
4.7. CARACTERIZAÇÃO: RADIODEGRADAÇÃO

Foi realizado um estudo do comportamento do polímero após exposição a altas doses de irradiação gama, avaliando as degradações e ligações formadas nos compósitos sintetizados. Esta análise poderá ajudar na compreensão da vida útil do material, que será submetido a várias exposições, durante os procedimentos radiológicos médicos, na sua aplicação como atenuador da radiação.

A partir do FTIR é possível identificar as reações de derivação que induzem eliminação, através de grupos responsáveis pela sobreposição de bandas ou pela conversão de um grupo químico contido numa banda sobreposta para uma nova espécie química, assim como identificar produtos de oxidação presentes nos polímeros e as bandas de absorção dos grupos carbonila e hidroxila (BOULLIER *et al.*, 2003).

Amostras de P(VDF-TrFE)/ZrO₂-MMA com 5% de concentração de ZrO₂ foram irradiadas a 100, 500 e 100 kGy na fonte do Co-60. AMEDURI (2009) relatou alguns possíveis mecanismos de degradação do PVDF, Figura 4.47, quando irradiado em doses de 15 kGy (*a*) e entre 25 a 200 kGy (*b*). Depois de irradiado, o PVDF a 15 kGy, (*a*), foi realizado a inserção do ácido metacrílico (MAAc) nos produtos H₂C=C- formados, para obter um polímero funcionalizado pelo grupo metil metacrilato. Os produtos formados para o PVDF ativado a 25 a 200 kGy, (*b*), (CH₂CF₂)_x- são diferentes, apresentando os conjugados C-O-O-H e C-O-O-R na reação de *crosslinking*.

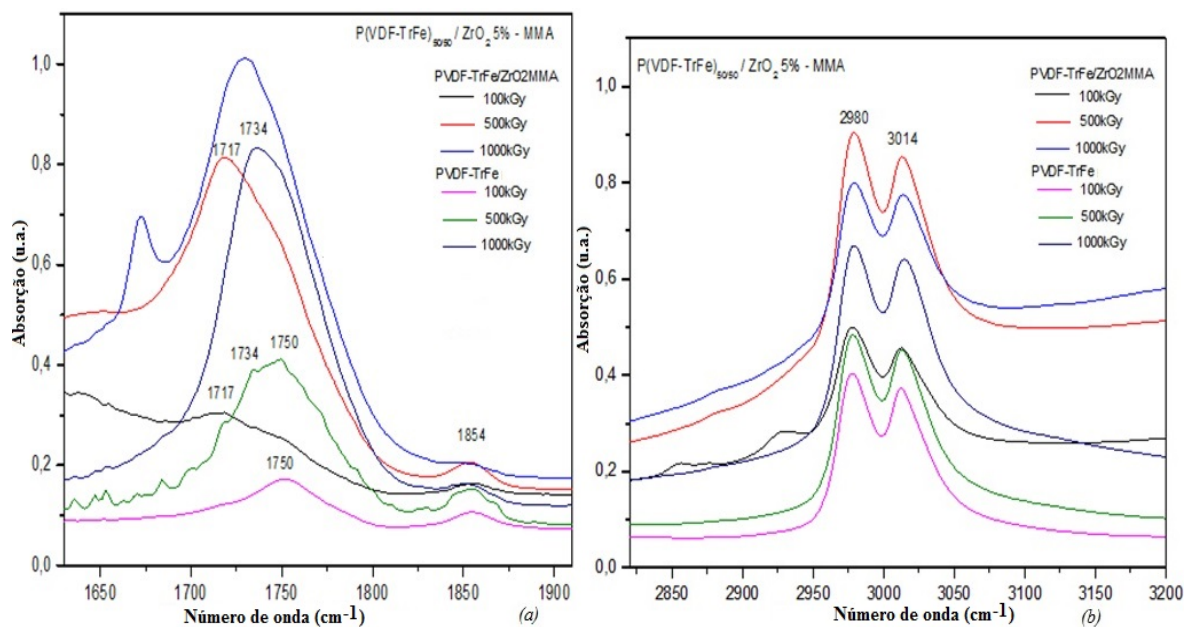
Figura 4.47: Mecanismos de degradação do PVDF irradiado nas doses 15 kGy (a) e de 25 a 200 kGy (b).



Fonte: AMEDURI, 2009.

Na Figura 4.48, amostras de P(VDF-TrFE)/5%ZrO₂ - MMA irradiadas a 100, 500 e 1000 kGy foram analisadas nas regiões do espectro: 1630-1910 cm⁻¹ (a) e 2800-3020 cm⁻¹ (b).

Figura 4.48: FTIR dos nanocompósitos P(VDF-TrFE)/5%ZrO₂ -MMA irradiados a 100, 500 e 500 kGy na região espectral de 1630 a 1910 cm⁻¹ (a) e entre 2800 a 3020 cm⁻¹ (b).



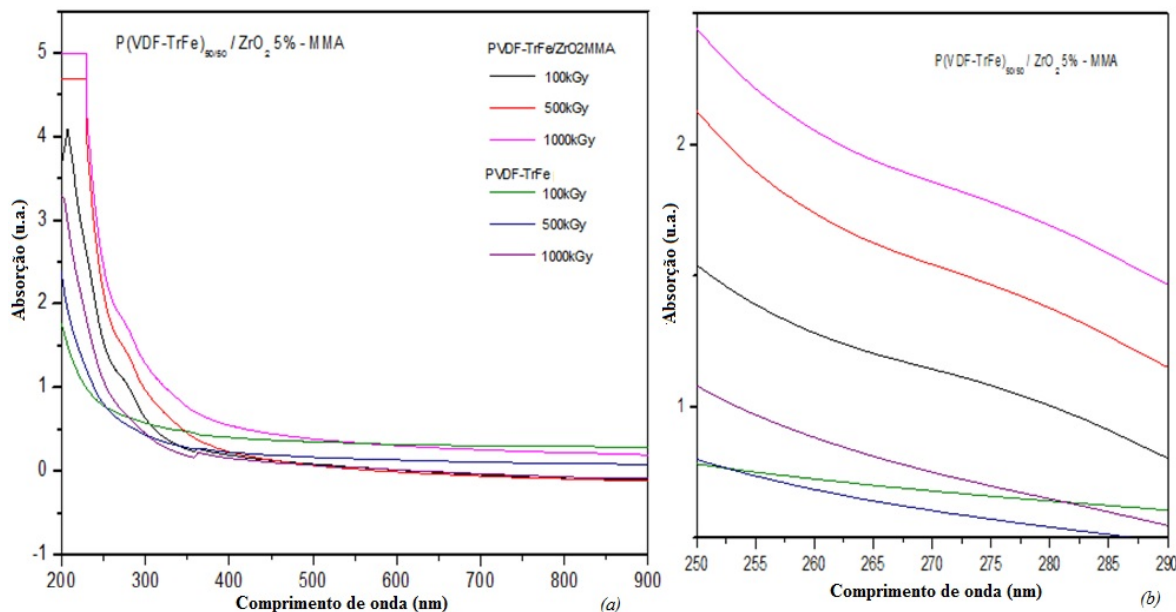
A banda de absorção a 1643 cm⁻¹ observada nos compósitos com o modificador de superfície, associada ao grupo metacrilato presente, desaparece quando irradiada a altas doses. A banda de absorção a 1750 cm⁻¹ observada apenas para a matriz polimérica pura pode ser atribuída ao alongamento do monômero C=O da CH₃-(CH₂)₂-COOH (BOULLIER *et al.*, 2003). Também associada ao grupo metacrilato, a ausência do pico

1750 cm^{-1} , reforça que a presença do MMA pode acarretar o compartilhamento de carga da banda C=O do P(VDF-TrFE) nos compósitos funcionalizados. O pico de absorção a 1734 cm^{-1} pode ser atribuído ao grupo -CF=CF- e às formações de C=O posteriores, nas bandas de absorção dos ácidos carboxílicos -CF₂-CH₂-COOH, em decorrência do processo de hidrólise, identificada pela redução da banda de absorção na região de 1853 cm^{-1} (BATISTA, 2012; BOULLIER *et al.*, 2003), como observado a 1000 kGy tanto no copolímero, tanto no compósito. A formação de cetona fluorada, R-COO-F foi observada a 1854 cm^{-1} , resultado da possível absorção de oxigênio atmosférico (BATISTA, 2012). A redução observada da intensidade de absorção das bandas 2980 e 3020 cm^{-1} à medida que se aumenta a dose irradiada, indica a perda de átomos de hidrogênio pelos danos radioinduzidos do homopolímero PVDF, uma vez que se referem aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos -CH₂, ocorrendo a cisão das cadeias com a conseqüente liberação de moléculas de H₂, F₂ e HF através de reações químicas ou por cisão direta das cadeias (BATISTA, 2012) da matriz polimérica dos compósitos e do copolímero puro.

BOULLIER *et al.* (2003) observou que as espécies dos grupos carbonila e hidroxila tiveram comportamentos diferentes com o aumento da dose ao irradiar o P(VDF-HFP), enquanto a concentração de álcoois e hidroperóxidos aumentou linearmente com a dose até um patamar e reduziu, a concentração das espécies de carbonila apresentou uma aceleração para doses acima 500 kGy, indicando a conversão dos grupos ácidos fluoretos (-CF₂-CH₂-COF) em ácidos carboxílicos durante a irradiação ou após a irradiação. Os grupos presentes no P(VDF-TrFE)_{50/50} utilizado como matriz polimérica na síntese dos compósitos deste trabalho, resultado da copolimerização do fluoreto de vinilideno (CH₂-CF₂) com o trifluoretileno (CHF-CF₂), também pode ter sido submetido ao mecanismo de radiodegradação semelhante ao observado por BOULLIER *et al.* (2003) e AMEDURI (2009), dado as bandas de absorção analisadas no FTIR.

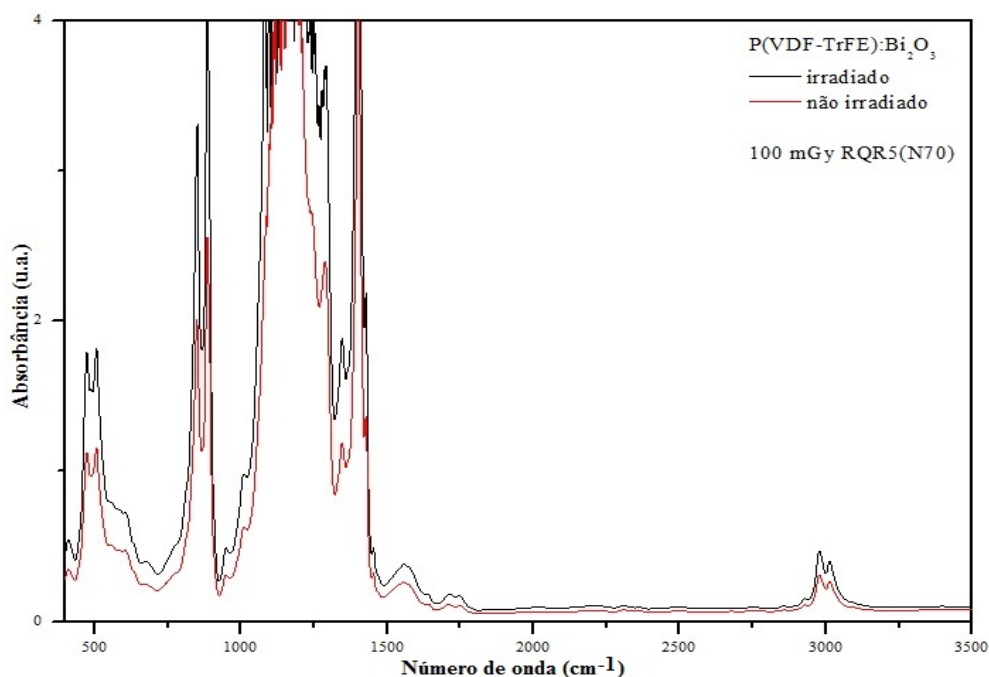
Medidas de UV-Vis também foram realizadas nos compósitos P(VDF-TrFE)/5%ZrO₂ - MMA irradiados a 100, 500 e 100 kGy, Figura 4.49, demonstrado no espectro medido de 200 a 900 nm (a) e com a amplificação da região do espectro entre 250 a 290 nm (b). A banda 274 nm pode estar associada aos conjugados de C=C que absorvem em diferentes comprimentos de onda conforme os tripletos vão sendo formados, indicando a presença de ligações C=C e C=O nas amostras irradiadas (BATISTA, 2012).

Figura 4.49: UV-Vis para nanocompósitos P(VDF-TrFE)/5%ZrO₂ - MMA irradiada a 100, 500 e 500 kGy na região do espectro de 200 a 900 cm⁻¹ (a) e entre 250 e 290 cm⁻¹ (b).



Análises dos compósitos após serem irradiados a baixa dose também foram realizadas para verificar se houve algum processo de radiodegradação na faixa de dose dos procedimentos radiológicos médicos. Na Figura 4.50, apresenta-se o FTIR do compósito do P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃-MMA microparticulado, na região do espectro de 400 a 3500 cm⁻¹, não irradiado e irradiado a 100 mGy na RQR5.

Figura 4.50: FTIR dos P(VDF-TrFE)/8%Bi₂O₃ - MMA micro não irradiada e irradiada a 100 mGy na RQR5 (N70) do feixe de raios X, na região do espectro de 400 a 3500 cm⁻¹.



Como se observa no espectro, para baixas doses, o compósito não apresentou formação de conjugados e efeitos de radiodegradação, comparando com o espectro antes de ser irradiado, mantendo as mesmas bandas de absorção, com intensidades próximas.

Outras análises foram realizadas e também não foi observada perda de cristalinidade nos termogramas da DSC, e nem formação de novas bandas ou aumento significativo de suas intensidades, nos espectros do FTIR e UV-Vis, antes e depois de irradiados a 100 mGy. O mesmo ocorreu com os outros compósitos, por isso não foram apresentados aqui. Desta forma, podemos compreender que os efeitos de degradação apresentados nos compósitos antes de serem irradiados não sofrem significativas alterações após irradiados a 100 mGy, nem ocorre o surgimento de novas bandas. Pode-se deduzir, portanto, que no processo de síntese há maior probabilidade de degradação do compósito que pela irradiação a baixa dose, o que favorece a aplicação do compósito nos procedimentos radiológicos médicos.

Comparando as análises realizadas nos compósitos irradiados a baixa dose, 100 mGy no raios X, e em altas doses, 100 a 1000 kGy na radiação gama, pode-se fazer uma estimativa da vida útil de 16000 aquisições de imagens radiológicas, considerando a exposição média, no modo alta taxa, de um procedimento intervencionista, de 16 mSv.

4.8. CARACTERIZAÇÃO: DISCUSSÃO FINAL

No estudo da síntese foi observada a compatibilidade entre os copolímeros P(VDF-TrFE) e os monômeros do MMA, que atuaram como modificador de superfície. Os monômeros MMA na matriz P(VDF-TrFE) favoreceram uma dispersão mais homogênea e, conseqüentemente, uma distribuição mais homogênea dos metais preenchedores, Bi_2O_3 e ZrO_2 na matriz polimérica. Apresentaram uma boa miscibilidade através dos gráficos de FTIR e na DSC, cujos termogramas não identificaram mudança significativa nos picos de transição durante o aquecimento e resfriamento.

Na DRX, foi identificado que o pó utilizado na matéria prima da zircônia estabilizada com ítria não possuía fase cristalina, então em seu compósito observaram-se apenas picos correspondentes à matriz polimérica do copolímero utilizada. Com relação aos óxidos de bismuto utilizados, ambos os materiais em pó, micro e nano, encontravam-se com as fases cristalinas definidas, no entanto, constatou que houve uma perda da cristalinidade do óxido

microparticulado durante o processo de síntese do compósito, o que não ocorreu com o nanoparticulado.

Na DSC também se estudou a fase cristalina do material e a transição ferro-paraelétrica. A fusão dos polímeros cristalinos ocorre quando as cadeias de polímero saem das suas estruturas cristalinas, tornando-se um material líquido desordenado. Desta forma, o calor latente utilizado para sofrer a transição em fusão está associado com o volume cristalino. Assim, quando há a redução na cristalinidade do polímero, também há a diminuição no L_M , uma vez que mede a quantidade de calor necessária para realizar a transição de fase de fusão. A partir dos termogramas, foi observado que a introdução da zircônia funcionalizada na matriz polimérica reduziu consideravelmente a cristalinidade do compósito, ao contrário do óxido de bismuto, que não houve redução da T_M significativa à medida que aumentou a sua concentração. Não houve alteração significativa da T_C para todas as concentrações de todos os compósitos analisados.

No UV-VIS observou-se uma redução na transparência óptica de todos os compósitos analisados com o aumento da concentração do metal na matriz polimérica.

Nas micrografias de MEV e análise de EDS, a granulometria apresentada do nanocompósito P(VDF-TrFe):8%Bi₂O₃/0,5%MWCNT foi de 125,80 nm de um grão, na escala de 200 nm, e do compósito P(VDF-TrFe):8%ZrO₂:Y₂O₃/0,5%MWCNT foi de 46,10 nm de um grão, na escala de 20 nm.

Maior porosidade foi observada na morfologia da matriz do homopolímero PVDF em relação copolímero P(VDF-TrFe), apresentando, assim uma menor densidade aparente, o que não favorece a interação da radiação com a matéria e a atenuação do compósito. Também foi observada maior porosidade nas amostras P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ microparticulada, em relação à nanoparticulada e à zircônia estabilizada com ítria. Esta porosidade pode estar relacionada à redução da taxa de evaporação do solvente, presente nas amostras, conforme análises de FTIR, sendo observada de forma mais acentuada nos compósitos funcionalizados pelo MMA.

As amostras sintetizadas com a matriz polimérica PVDF perderam a sua plasticidade, enrijecendo sua estrutura, tornando-se quebradiço, dificultando seu manuseio e gerando

dobras no compósito, tanto para os de óxido de bismuto, tanto para os de zircônia estabilizada com ítria, ao contrário da matriz do copolímero P(VDF-TrFE).

A presença do nanotubo MWCNT 3100 nos compósitos não interferiu na dispersão dos metais na matriz polimérica, como se observou no MEV. Também não houve surgimento de novas bandas de absorção dos espectros de FTIR que indicasse a influência direta do nanotubo, assim como não houve processo de degradação na síntese que pudesse estar relacionado apenas com o nanotubo, o que indica não interferir diretamente na rota da síntese adotada. As análises térmicas da DSC também não tiveram alterações significativas com a presença do nanotubo.

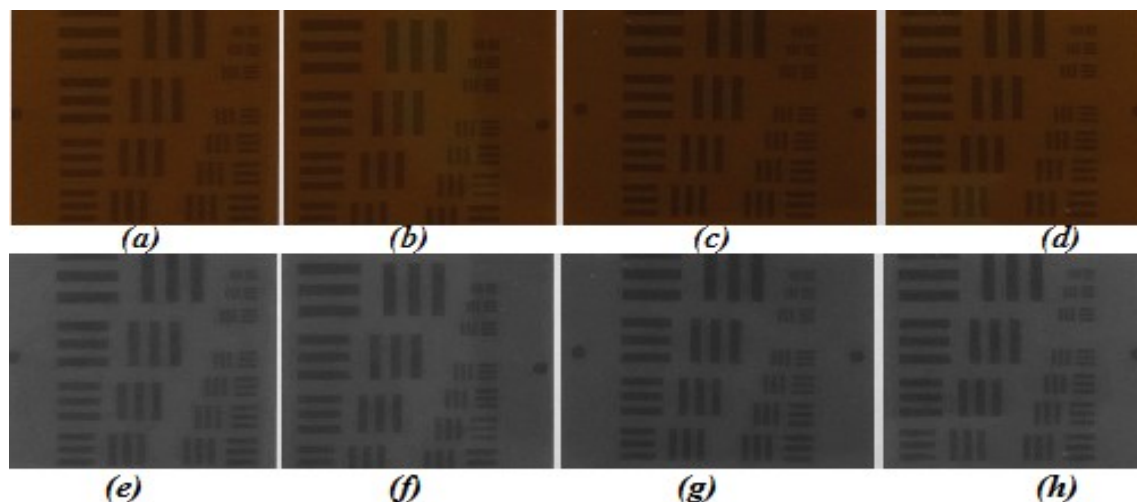
4.9. QUALIDADE DA IMAGEM

As análises da qualidade da imagem foram realizadas com o filme radiocrômico e o objeto de teste usado na radiologia convencional. A RQR5 (N70) foi aplicada na qualidade do feixe de radiação, com a dose de 100 mGy e utilizou-se o filme radiocrômico XRQA2 após os pares de linha do objeto de teste. Para se ter a referência da imagem dos pares de linha formados no filme radiocrômico, um filme de referência sem o compósito atenuador foi irradiado.

Para análise da resolução espacial, na Figura 4.51 observam-se os números de pares de linhas do objeto de teste dos filmes radiocrômicos depois de irradiados, sem compósito atenuador (*a*) posicionado anteriormente ao objeto, e depois de atenuados pelos compósitos P(VDF-TrFE)/8%ZrO₂:Y₂O₃ – MMA (*b*), P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃ – MMA nano (*c*), e após o copolímero P(VDF-TrFE) puro (*d*) e suas respectivas imagens do canal da componente vermelho analisada no Image J[®] em (*e*), (*f*) e (*g*) e (*h*).

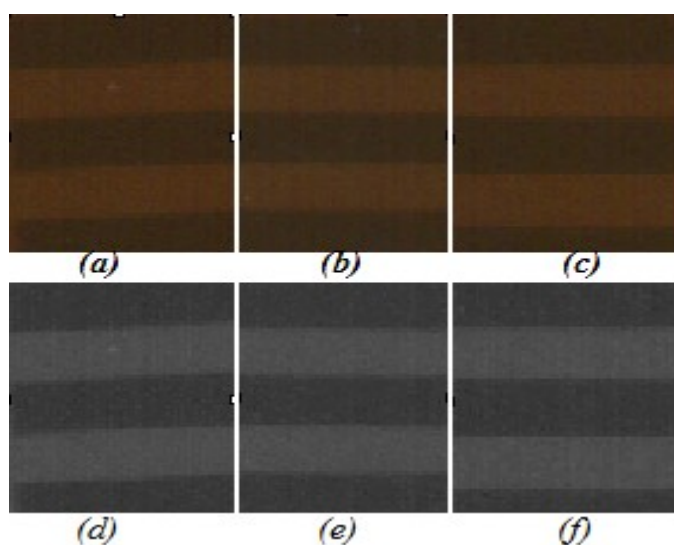
Analisando macroscopicamente as imagens, observa-se que resolução espacial não se altera com a atenuação dos compósitos, sendo possível visualizar o mesmo número de pares de linha por milímetro (pl/mm) no filme de referência que nos filmes radiocrômicos atenuados pelos compósitos, inclusive na região de alta frequência espacial.

Figura 4.51: Filmes radiocrômicos após irradiação com o objeto de teste de resolução sem composto atenuador (a) e com os compostos P(VDF-TrFE)/ 8%ZrO₂:Y₂O₃ – MMA (b), P(VDF-TrFE): 8%Bi₂O₃ – MMA nano (c), e após o copolímero puro (d) e suas respectivas imagens do canal da componente vermelho em (e), (f) e (g) e (h).



Na Figura 4.52, apresenta-se o ROI selecionado das imagens digitalizadas dos filmes radiocrômicos depois de irradiados sem composto atenuador (a) posicionado anteriormente ao objeto e depois de atenuados pelos compostos P(VDF-TrFE)/8%ZrO₂:Y₂O₃ – MMA (b), P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃ – MMA nano (c) para análise do Image J[®] e suas respectivas imagens do canal da componente vermelho em (d), (e) e (f).

Figura 4.52: ROI selecionado dos filmes radiocrômicos digitalizados após irradiação sem composto atenuador (a) e com os compostos P(VDF-TrFE)/ 8%ZrO₂:Y₂O₃ – MMA (b), P(VDF-TrFE): 8%Bi₂O₃ – MMA nano (c) para análise do Image J[®] e suas respectivas imagens do canal da componente vermelho em (d), (e) e (f).



Observa-se que não houve perda de resolução de contraste, nem aumentou o efeito de borrão de borda com os compósitos atenuando o feixe de radiação. As imagens dos filmes radiocrômicos digitalizadas foram analisadas em um mesmo ROI dos pares de linhas do objeto de teste após irradiados, com e sem a atenuação dos compósitos, no programa do Image J[®]. Outras regiões foram medidas, e os resultados foram semelhantes nas análises.

A componente vermelha (*red net color*) e a matriz da escala de cinza para o estudo da razão sinal-ruído foram medidas e são apresentadas na Tabela 4.7. O RSR foi calculado a partir da média dos valores de cinza encontrados na matriz de um ROI selecionado, em uma mesma distância entre os pontos, dividido pelo desvio padrão destes valores. Observa-se que houve pouca variação da componente vermelha entre os compósitos, chegando ao máximo 0,73% de aumento do valor para o compósito preenchido com zircônia preenchida com ítria, em relação ao de referência.

Tabela 4.7 – Resultados das análises da imagem do filme radiocrômico

Filmes radiocrômicos	Red net color medido	RSR
Referência	64,88	71,16
Após P(VDF-TrFe):8%Bi ₂ O ₃ -MMA nano	64,97	91,26
Após P(VDF-TrFe)/8%ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ -MMA	65,35	88,83

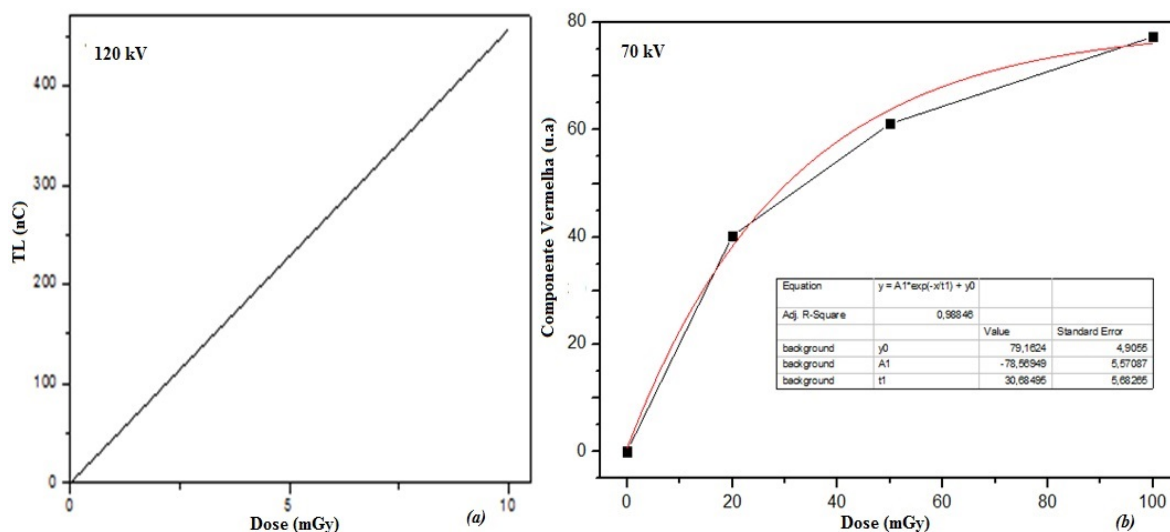
Quanto maior for a exposição do filme radiocrômico, menor será o valor da componente vermelho medido, desta forma, a componente apresenta-se maior para os compósitos porque houve atenuação do sinal, que será estudada na próxima seção de forma detalhada. Então, constatando que houve atenuação, como esperado, calculou-se a RSR e a máxima diferença da razão sinal-ruído encontrada foi de 28,25% entre o nanocompósito preenchido com o óxido de bismuto e a referência. Desta forma, aumentou o ruído com os compósitos, mas não interferiu na visualização de estruturas milimétricas, possibilitando identificar as estruturas radiológicas.

4.10. ATENUAÇÃO: CALIBRAÇÃO DOS RAIOS X CONVENCIONAL

As medições de atenuação foram realizadas no equipamento convencional de raios X, cujo feixe é polienergético. Mesmo com os padrões de qualidade da RQR aplicados, e a alta filtragem resultar em um feixe com maior energia média, ainda há a presença dos raios X de *bremstrahlung*. Os filmes radiocrômicos foram usados para medir a dose, a partir da relação de sua curva de calibração.

A calibração dos dosímetros TLD-100 e do primeiro lote dos filmes radiocrômicos foram baseadas na média das leituras por ponto, como apresentado na Figura 4.53 (a) e (b) respectivamente. Para o estudo de atenuação das amostras foi realizado a calibração dos medidores e posteriormente a montagem do *setup* para a irradiação. Após a irradiação, sob mesma condição, as leituras foram realizadas para análise dos dados.

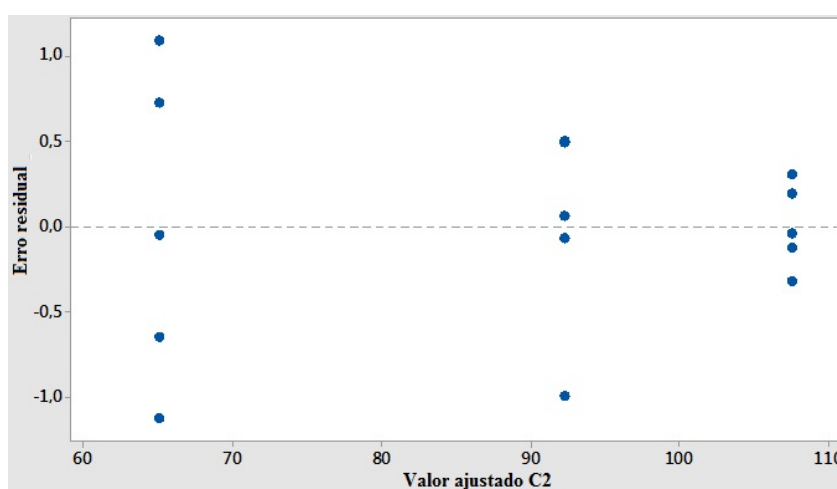
Figura 4.53: Curva de calibração dos TLD-100 utilizada (a) e a curva de ajuste exponencial da componente vermelha do filme radiocrômico (b) em função da dose (mGy).



A componente vermelha (*Red Net Color*) medida no filme radiocrômico sem irradiar, pode ser compreendido como véu da base do filme radiográfico convencional. À medida que irradia o filme, o valor da componente vermelha reduz com o aumento da exposição. Sendo assim, para efeito da construção do gráfico de calibração e análise dos dados, as medidas da componente vermelha das análises RGB dos filmes radiocrômicos foram reduzidas do valor do filme sem irradiar, de forma que a dose a 0 mGy corresponda ao valor zero da componente vermelha.

Com a metodologia já estabelecida depois dos testes iniciais, precisou-se fazer uma nova calibração dos filmes radiocrômicos para o novo lote. Desta vez, após análises estatísticas, preferiu-se trabalhar com todos os pontos realizados por dose, para melhor estudo do erro. Observa-se que no estudo de erro residual, Figura 4.54, o ajuste está na faixa de -1 e 1, sendo considerado pequeno, e a sua distribuição está espalhada, e não concentrada em uma região, o que poderia indicar que haveria um erro sistemático que pudesse atrapalhar nas medidas.

Figura 4.54: Estudo do erro da resposta da componente vermelha do filme radiocrômico, em função da dose (mGy), em função do novo ajuste de qualidade da curva.



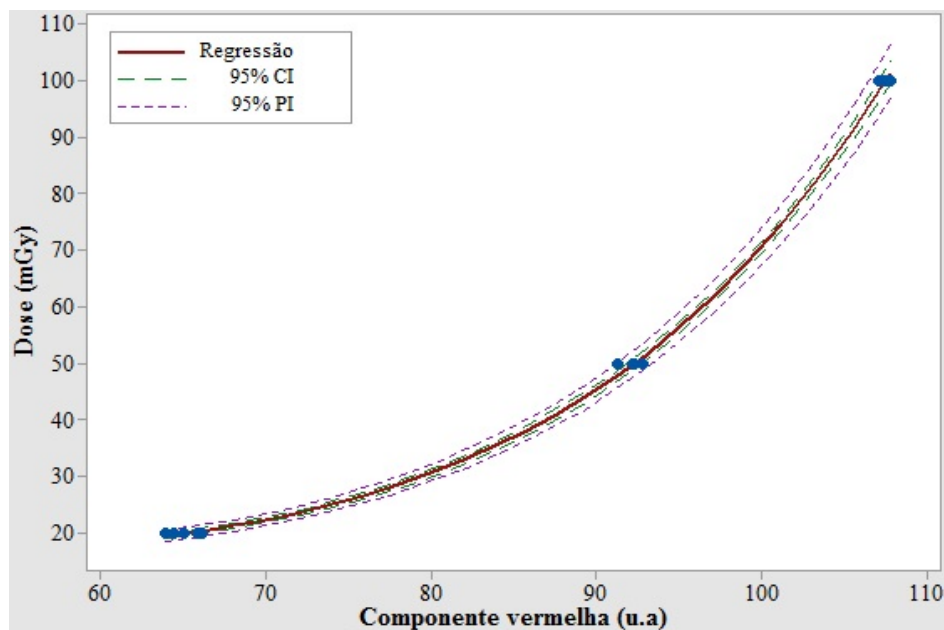
Após chegar a um erro com menor e melhor distribuição, aplicou-se um ajuste da curva da calibração Gauss-Newton, apresentado na equação 4.1, com desvio padrão (S) igual a 0,656. Na equação 4.2 encontra-se a dose (mGy), C_1 , a partir dos valores da componente vermelha (*Red Net Color*) dos filmes radiocrômicos medidos, C_2 .

$$C_2 = (-83,7549 \times e^{(-C_1/34,8904)}) + 112,265 \quad (4.1)$$

$$C_1 = -\left[\frac{\ln(112,265 - C_2)}{83,7549}\right] \times 34,9803 \quad (4.2)$$

O ajuste de qualidade da curva de calibração (*fitted line plot*) com regressão de 95% é apresentado na Figura 4.55.

Figura 4.55: Curva de calibração com ajuste de qualidade da componente vermelha do filme radiocrômico em função da dose (mGy).



4.11. ATENUAÇÃO: COMPÓSITOS IRRADIADOS NAS RQR'S

O valor numérico da componente vermelha medida no filme de referência diretamente irradiado de cada suporte é diminuído do valor médio do filme radiocrômico não irradiado. Da mesma forma, a média da componente vermelha dos filmes atenuados foi subtraída da média da componente vermelha do filme radiocrômico não irradiado. Ambos os valores, de referência por suporte e atenuados, foram aplicados na equação da curva de calibração ajustada para se encontrar a dose de referência para cada suporte irradiado e a dose de cada filme atenuado. A atenuação foi calculada a partir dos valores médios das componentes vermelhas dos filmes radiocrômicos atenuados, subtraídos dos valores médios do filme não irradiado, aplicando assim a equação encontrada na curva de calibração ajustada. Por fim, a dose atenuada foi dividida pela dose de referência do respectivo suporte que se encontrava o filme radiocrômico. Calculou-se o percentual de atenuação para cada compósito sintetizado e irradiado para demonstração nas tabelas e gráficos analisados.

Na Tabela 4.8, encontram-se os valores percentuais de atenuação de radiação dos compósitos sintetizados com a matriz polimérica P(VDF-TrFE) e preenchidos com 8% de metal atenuador. As radiações de referência RQR2 (N40), RQR5 (N70) e RQR8 (N100) foram utilizadas para comparação entre os compósitos, normalizados com espessura de 100

μm , na dose de 100 mGy, para o feixe polienergético, avaliados com o filme radiocrômico XRQA2 Gafchromic[®].

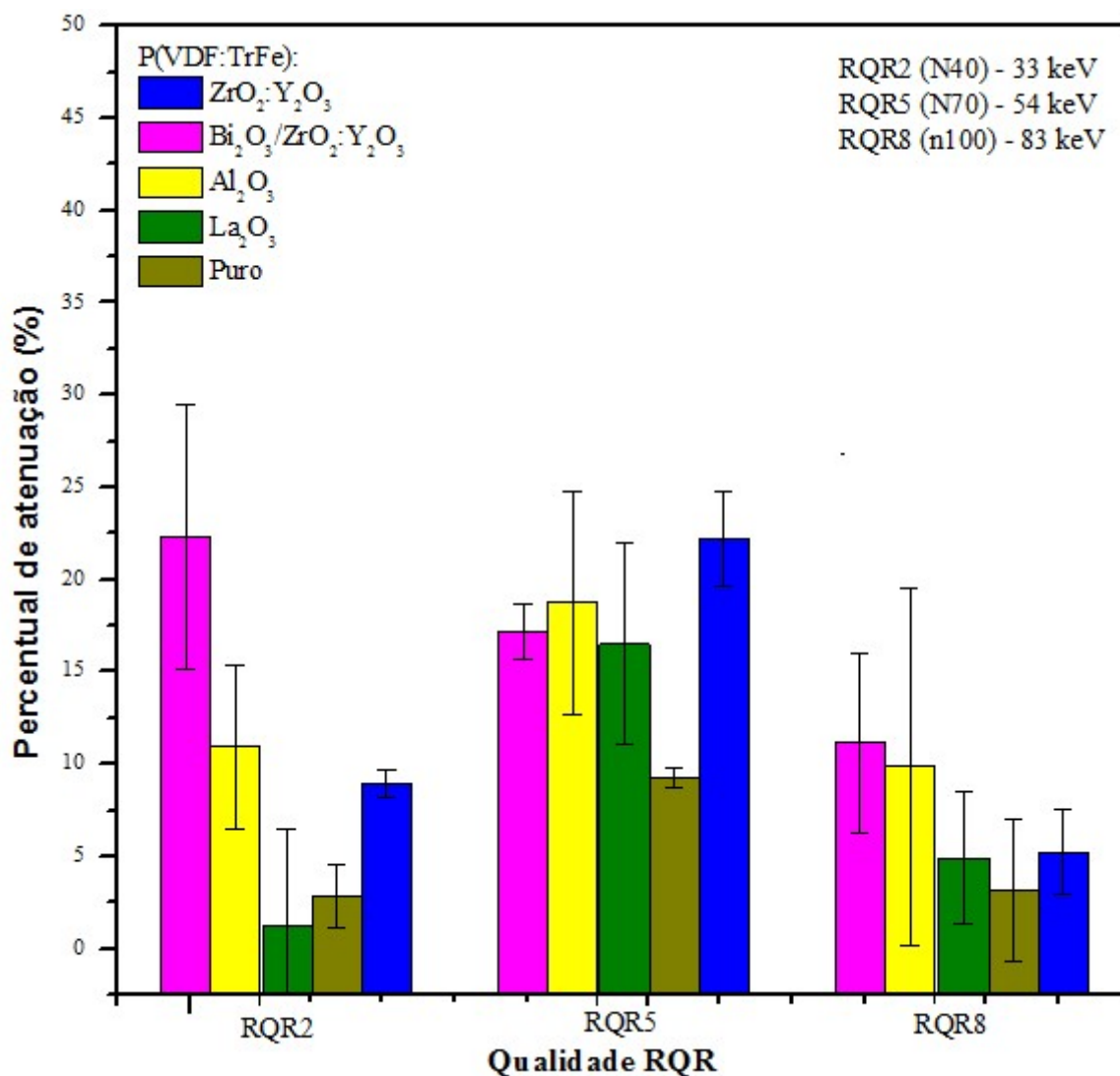
Tabela 4.8 – Percentual de atenuação para as radiações de referência RQR no feixe polienergético para os compósitos de matriz polimérica P(VDF-TrFe) preenchidos com 8% de metal atenuador.

RQR (N) / Energia (keV)	Tipo de Compósito	Atenuação (%)	Desvpad (%)
RQR2 (N40) / 33 keV	P(VDF-TrFe) puro	2,88	1,71
	ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ /MMA	8,96	0,77
	Bi ₂ O ₃ / ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ /MMA	22,35	7,16
	La ₂ O ₃ /MMA	1,28	5,21
RQR5 (N70) / 54 keV	Al ₂ O ₃ /MMA	10,96	4,44
	P(VDF-TrFe) puro	7,89	1,91
	ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ /MMA	22,21	2,58
	Bi ₂ O ₃ / ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ /MMA	17,14	1,51
RQR8 (N100) / 83 keV	La ₂ O ₃ /MMA	16,48	5,45
	Al ₂ O ₃ /MMA	18,74	6,01
	P(VDF-TrFe) puro	3,21	3,85
	ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ /MMA	5,24	2,35
RQR8 (N100) / 83 keV	Bi ₂ O ₃ / ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ /MMA	11,15	4,90
	La ₂ O ₃ /MMA	4,92	3,57
	Al ₂ O ₃ /MMA	9,86	9,66

Para o estudo da atenuação, o filme radiocrômico XRQA2 Gafchromic[®] foi posicionado atrás da amostra, que seria comparado posteriormente com o filme radiocrômico de referência que havia em cada suporte, exposto diretamente ao feixe de raios X. As amostras foram normalizadas para 100 μm de espessura. Os compósitos P(VDF-TrFE) foram preenchidos com 8% de metal atenuador, funcionalizados com o MMA, para comparar a atenuação na mesma concentração do metal e mesmo processo de síntese. Na Figura 4.56 estes valores da tabela se apresentam ilustrados no gráfico de barras comparativo. Os percentuais de atenuação de radiação para todos os compósitos em

relação às energias para o padrão das qualidades de radiação RQR2 (N40), RQR5 (N70) e RQR8 (N100), nas energias 33, 54 e 83 keV respectivamente, estão representados na Figura 4.56.

Figura 4.56: Atenuação dos compósitos, funcionalizados com MMA, para o padrão das qualidades de radiação RQR2 (N40/33 keV), RQR5 (N70/54 keV) e RQR8 (N100/83 keV).



A transparência da matriz polimérica, P(VDF-TrFe), é confirmada para todas as energias, o que contribui com irrelevante atenuação, na faixa de 2 a 8%.

Na qualidade da radiação RQR2, os compósitos apresentaram percentual de atenuação abaixo de cerca de 10%. Considerando o feixe polienergético, na energia média de 33 keV, os valores atenuados nesta região podem se encontrar na faixa da dependência energética do filme XRQA2, o que pode estar relacionado com a aparente menor atenuação medida em todos os compósitos. Por outro lado, em relação às energias maiores, na RQR5 e

RQR8, se esperava uma maior atenuação na faixa de menor energia, por possuir maior predominância de fótons moles, e não foi medido. Desta forma, acredita-se que houve um erro durante a irradiação, e por essa razão, maiores investigações futuras serão realizadas.

Na RQR5, observa-se que a atenuação entre os compósitos foi na faixa de 16 a 22%, o que sugere uma atenuação dos compósitos significativa nesta faixa de energia média. Os valores atenuados nesta faixa de energia encontraram-se dentro da sensibilidade ótima do filme radiocrômico e na eficiência dos compósitos.

Na RQR8, o feixe de raios X possui fótons médios de maior energia, o que reduz a probabilidade de interação com os compósitos. Desta forma, esperava-se menor atenuação devido a maior penetrabilidade do feixe endurecido, como de fato ocorreu para os óxidos de zircônia estabilizada com ítria, para a alumina e para o óxido de lantânio. Portanto, para aplicação em procedimentos radiológicos médicos estes compósitos não seriam recomendados na faixa de energia da radiação de referência RQR8 e da RQR2, apresentando melhor eficiência de atenuação na faixa de energia da RQR5.

Foi sintetizado um compósito com matriz P(VDF-TrFE) preenchido com 4%Bi₂O₃ nanoparticulado e 4%ZrO₂:Y₂O₃ de forma a aumentar a probabilidade de atuação do material nas faixas de energia de ambos os metais atenuadores, e verificar se haveria algum melhoramento no desempenho do compósito. O compósito apresentou uma atenuação na faixa de 22 a 11%, sendo mais eficiente na RQR2 e na RQR5. Este comportamento foi melhor do que o do compósito da zircônia estabilizada com ítria que obteve apenas melhor desempenho na RQR5, o que indica que a presença do óxido de bismuto aprimorou o compósito, mesmo em menor concentração de 4%.

É importante considerar que foi aplicado um padrão de qualidade do feixe de radiação de alta filtração, desta forma, considera-se que o feixe está mais endurecido dentro da sua faixa de energia média, uma vez que os raios X moles foram reduzidos consideravelmente, ao contrário do que temos nos equipamentos de raios X utilizados nos procedimentos radiológicos. Desta forma, podemos supor que a atenuação encontrada nos compósitos neste trabalho está subestimada para a realidade da radiologia médica, o que aponta maior potencial para a sua aplicação.

4.11.1. ATENUAÇÃO: P(VDF-TRFE)/8%ZRO₂:Y₂O₃

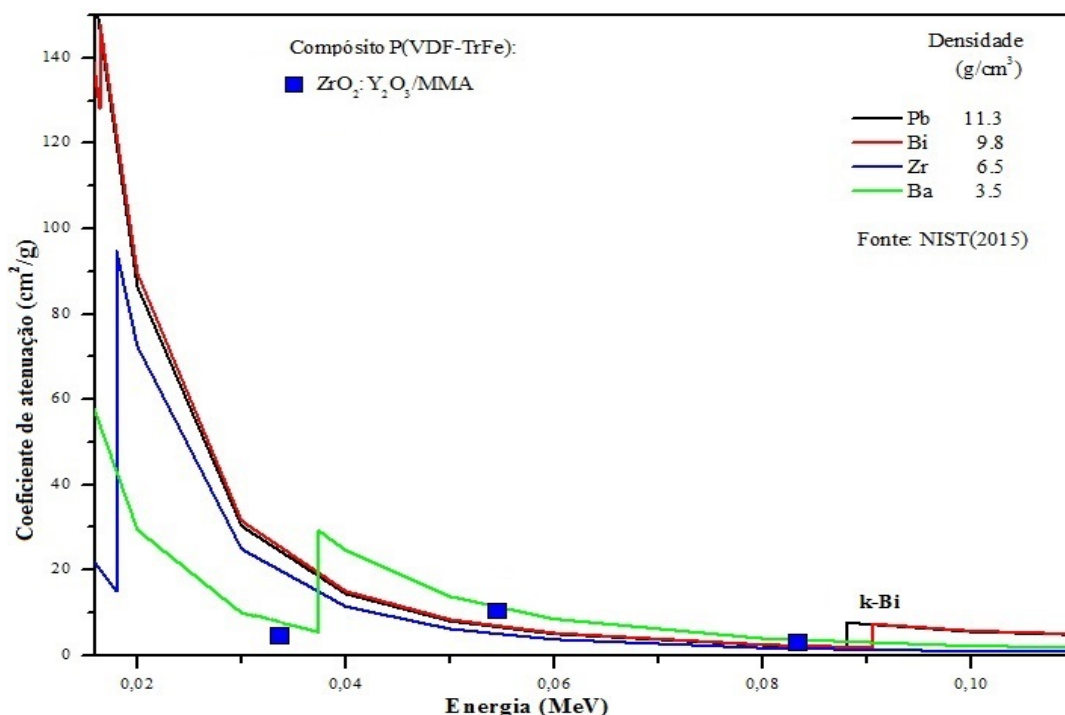
Um estudo de reprodutibilidade de atenuação para as sínteses realizadas com o compósito P(VDF-TrFe)/8%ZrO₂:Y₂O₃ obteve o percentual de 22,6% ±0,5. Foram comparadas 03 amostras produzidas em 02 dias de síntese colocadas em suportes diferentes e irradiados a 100 mGy, no mesmo dia e no mesmo *setup* da RQR5 (N70).

A fim de se comparar as propriedades de blindagem dos compósitos sintetizados e estudados, com as propriedades de blindagem de materiais conhecidos da Tabela NIST (2015), foram estimados o coeficiente de atenuação de massa e a densidade de cada um. O coeficiente de atenuação de massa pode ser inferida a partir da equação:

$$I/I_0 = e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (4.3)$$

onde I e I₀ são as intensidades atenuadas e iniciais, respectivamente, (μ/ρ) é o coeficiente de atenuação de massa em cm².g⁻¹, ρ é a densidade do material em g.cm⁻³ e x é a espessura da película em cm. Aplicando a fórmula 4.3, e usando os dados de coeficiente de atenuação da tabela NIST (2015), pôde-se comparar o compósito sintetizado ZrO₂:Y₂O₃ com os valores já conhecidos na literatura, como apresentado na Figura 4.57.

Figura 4.57: Curva comparativa dos coeficientes de atenuação do ZrO₂:Y₂O₃ com os materiais da tabela NIST (2015) em relação à energia do feixe.



Foi realizada uma estimativa da densidade do compósito, a partir dos 8% da concentração do metal presente na amostra, $ZrO_2:Y_2O_3$ ($5,66 \text{ g.cm}^{-3}$), além de considerar a densidade conhecida do PVDF ($1,78 \text{ g.cm}^{-3}$), 50% presente no copolímero, como a densidade da matriz polimérica. Foram colocados marcadores no gráfico da Figura 4.57, indicando os coeficientes de atenuação (μ/ρ) encontrados para o compósito sintetizado, de matriz P(VDF-TrFe) e preenchidos com 8% $ZrO_2:Y_2O_3$, para as energias das radiações de referência RQR estudadas. A energia da camada k do bismuto, que se encontra na faixa de 90,5 keV foi assinalada no gráfico, o que acarreta um aumento nesta região do seu coeficiente de atenuação, o que não ocorre para o zircônio e o bário.

É possível observar que a atenuação apresenta-se maior para os raios X de baixa energia, devido à maior probabilidade de interação fotoelétrica, e, por conseguinte, maior depósito de energia no material. A atenuação está relacionada com o número atômico do material, a sua densidade e a energia do feixe. Reforçando que a RQR2 precisará ser novamente investigada porque apresentou menor coeficiente que para as radiações de referência com energias maiores. Inclusive o marcador do compósito está posicionado bem abaixo da curva do NIST nesta faixa de energia.

Segundo a curva do NIST (2015), é possível identificar o comportamento semelhante do bismuto com o chumbo, apesar de possuir menor densidade, para a larga faixa de energia apresentada, na faixa de 15 a 110 keV. O bário, amplamente utilizado na blindagem, também foi apresentado para demonstrar as faixas de energia que melhor é aplicado. A zircônia apresenta menor densidade que o bismuto e menor coeficiente ao longo da faixa de energia apresentada.

Na Tabela 4.9 são apresentadas as estimativas dos coeficientes de atenuação (μ/ρ) dos compósitos P(VDF-TrFe):8% $ZrO_2:Y_2O_3$, para as energias das qualidades da radiação RQR2 (33 kV), RQR5 (54 keV) e RQR8 (83 keV).

Tabela 4.9 – Coeficientes de atenuação dos compósitos para diferentes padrões das qualidades de radiação

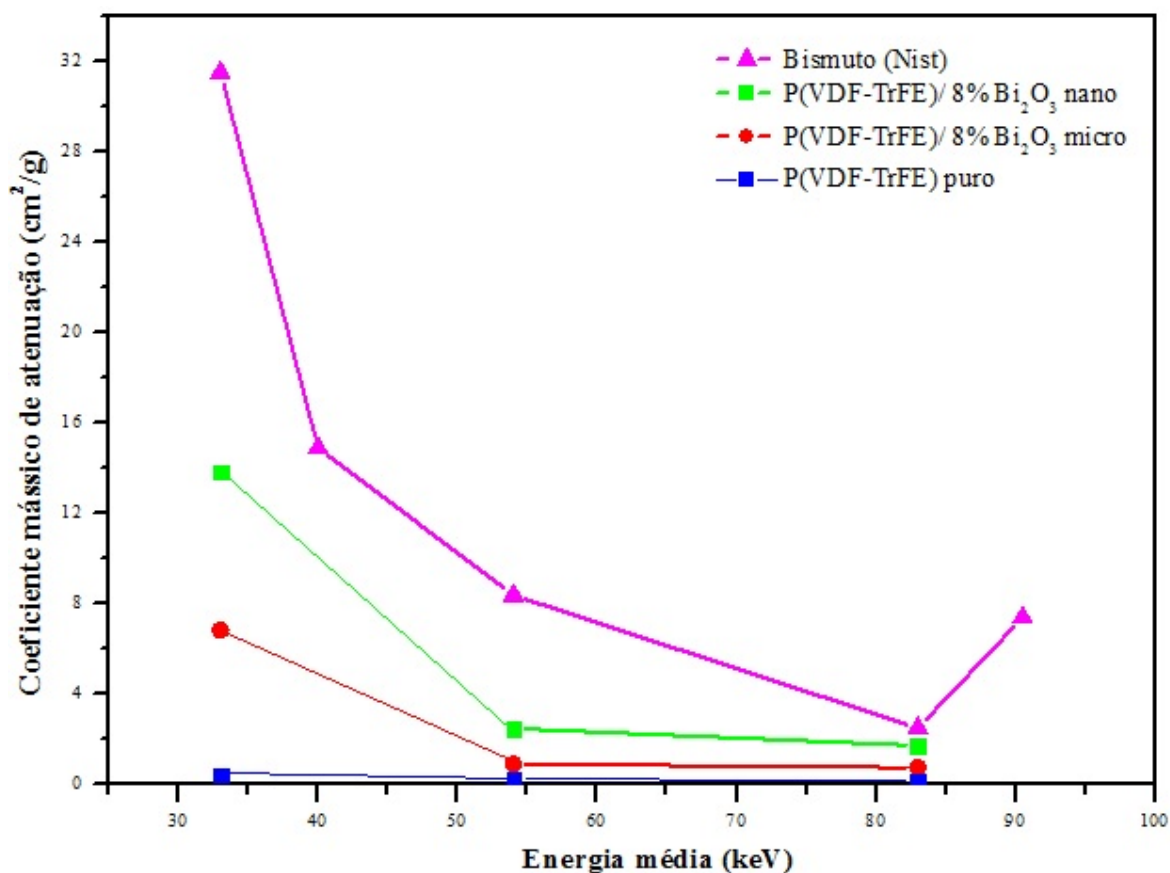
8% Metal atenuador na matriz polimérica P(VDF-TrFe)	μ/ρ ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) para RQR2	μ/ρ ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) para RQR5	μ/ρ ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) para RQR8
ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ /MMA	4,20	11,25	2,40

4.11.2. ATENUAÇÃO: P(VDF-TRFE):8%BI₂O₃/MMA

O óxido de bismuto micro e nanoparticulado foram analisados anteriormente aos outros compósitos estudados, e apresentou melhor desempenho. O nanocompósito P(VDF-TrFe):8%Bi₂O₃/MMA, normalizado para uma espessura de 0,5 mm, apresentou o percentual de atenuação de 41% (N40), 26,65% (N70) e 20,5% (N100), sendo o único compósito estudado que se manteve com uma boa atenuação para as três energias.

Na Figura 4.58, os coeficientes de atenuação dos compósitos sintetizados P(VDF-TrFe):8%Bi₂O₃/MMA micro e nanoparticulado, comparado com o copolímero puro e o bismuto puro, referenciado pela tabela do NIST (2015).

Figura 4.58: Curva comparativa dos coeficientes de atenuação dos compósitos P(VDF-TrFe):8%Bi₂O₃/MMA com o bismuto da tabela NIST (2015) em relação à energia do feixe.



Ao contrário dos outros compósitos que tiveram sua atenuação muito reduzida na RQR8, o P(VDF-TrFe) preenchido com o óxido de bismuto, micro e nanoparticulado, apresentaram uma atenuação significativa na faixa de 22 a 26%. Segunda a tabela do NIST (2015), o bismuto possui sua energia da camada k na faixa de 90,5 keV. Assim, o bismuto aumenta o

seu coeficiente de atenuação, atuando como um filtro para esta faixa de energia. Como na RQR8, aplicando uma tensão de 100 kV, há fótons acima de 83 keV presente no feixe, que podem interagir nesta faixa da camada k do bismuto, contribuindo para o aumento do percentual de atenuação nesta faixa de energia.

Na Tabela 4.10 os coeficientes de atenuação do P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃/MMA micro e nanoparticulado, comparado com o copolímero puro e o bismuto puro, referenciado pela tabela do NIST (2015) são apresentados.

Tabela 4.10 – Coeficientes de atenuação dos compósitos para diferentes padrões das qualidades de radiação

Material	Coeficiente de atenuação para cada faixa de energia		
	μ/ρ (cm ² .g ⁻¹)		
	RQR2 (N40)	RQR5 (N70)	RQR8 (N100)
P(VDF-TrFE): Bi ₂ O ₃ /MMA nano	13,83	2,5	1,75
P(VDF-TrFE): Bi ₂ O ₃ /MMA micro	6,84	0,93	0,78
Bismuto puro (NIST, 2015)	31,5	14,9	8,4
P(VDF-TrFE) puro	0,44	0,28	0,19

Observa-se que o coeficiente de atenuação do bismuto microparticulado se apresenta menor que o nanoparticulado para toda a faixa de energia. Ambos os compósitos foram produzidos pelo mesmo método de síntese, onde seus óxidos foram funcionalizados pelo ácido metacrílico e dispersados na matriz polimérica, a partir da agitação magnética e banho de ultrassom sob aquecimento controlado. No entanto, a granulometria interferiu no processo síntese, apresentando maior dificuldade em dispersar o metal microparticulado na matriz polimérica, o que resultou em menor homogeneidade que o nanocompósito.

Por outro lado, sabe-se que o óxido microparticulado por seu maior tamanho, apresenta maior área, o que aumenta a probabilidade de interação dos raios X. Isto indica que a granulometria interferiu no preenchimento do metal da matriz, reduzindo a sua dispersão para o óxido microparticulado, impedindo uma homogeneidade na eficiência de interação dos fótons. A porosidade também pode ter contribuído, uma vez que os compósitos microparticulados, funcionalizados com MMA, encontravam-se mais porosos que os nano funcionalizados, reduzindo a probabilidade de interação da radiação com o compósito.

4.12. ATENUAÇÃO: ESPESSURA E CONCENTRAÇÃO

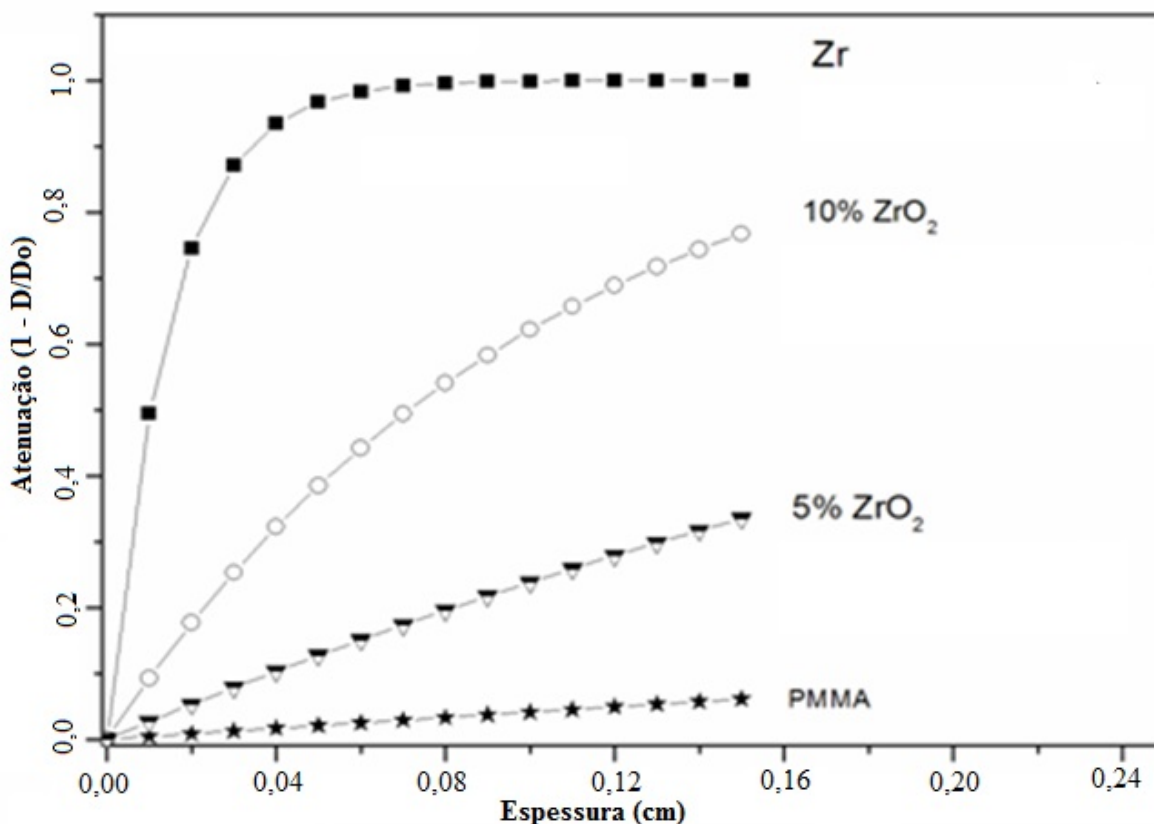
A espessura do compósito e a concentração do metal atenuador presente na matriz polimérica interferem diretamente no percentual de atenuação. Para compreender melhor como estes fatores contribuem para a atenuação foram realizados estudos na qualidade dos raios X RQR2 e RQR5 com os compósitos P(VDF-TrFE) preenchidos com ZrO_2 -MMA e $ZrO_2:Y_2O_3$ /MMA.

Os coeficientes de atenuação de radiação para os nanocompósitos P(VDF-TrFE)/ ZrO_2 -MMA foram avaliados para uma qualidade de feixe RQR2 com os dosímetros termoluminescentes TLD-100. A curva de calibração para se encontrar a dose de radiação (mGy) foi obtida a partir da razão da carga elétrica no tubo fotomultiplicador (nC) e fator de conversão obtida durante a calibração anterior, igual a $47,77 \text{ nC.mGy}^{-1}$. As amostras com a concentração 1, 2, 3, 5 e 10% de ZrO_2 -MMA, normalizadas para 70 μm de espessura, foram irradiadas a 10 mGy. Os TLD-100 foram posicionados atrás dos compósitos, para serem comparados com os dosímetros de referência, irradiados diretamente, posicionados sob a amostra. As medidas TL apresentaram um aumento da atenuação à medida que se aumentava a concentração da zircônia funcionalizada. A amostra com 10% forneceu uma atenuação de 6,5% no feixe de raios X.

A fim de se comparar as propriedades de blindagem dos nanocompósitos estudados com as propriedades de blindagem de ZrO_2 puro, foi estimado seu coeficiente de atenuação de massa e também sua densidade. Os coeficientes de atenuação de massa foram inferidos a partir da equação 4.3.

As curvas de atenuação, Figura 4.59, para ZrO_2 puro ($11,39 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$), os compósitos P(VDF-TrFE)/ ZrO_2 -MMA com 5,0% ($2,75 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$) e 10,0% ($4,42 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$) de ZrO_2 -MMA e PMMA (NIST), encontram-se em função da espessura. Para ZrO_2 pura e PMMA foram utilizados os coeficiente de atenuação do NIST (2015). A curva foi traçada para o PMMA, porque tem quase a mesma densidade que o P(VDF-TrFE), apenas para fins de comparação.

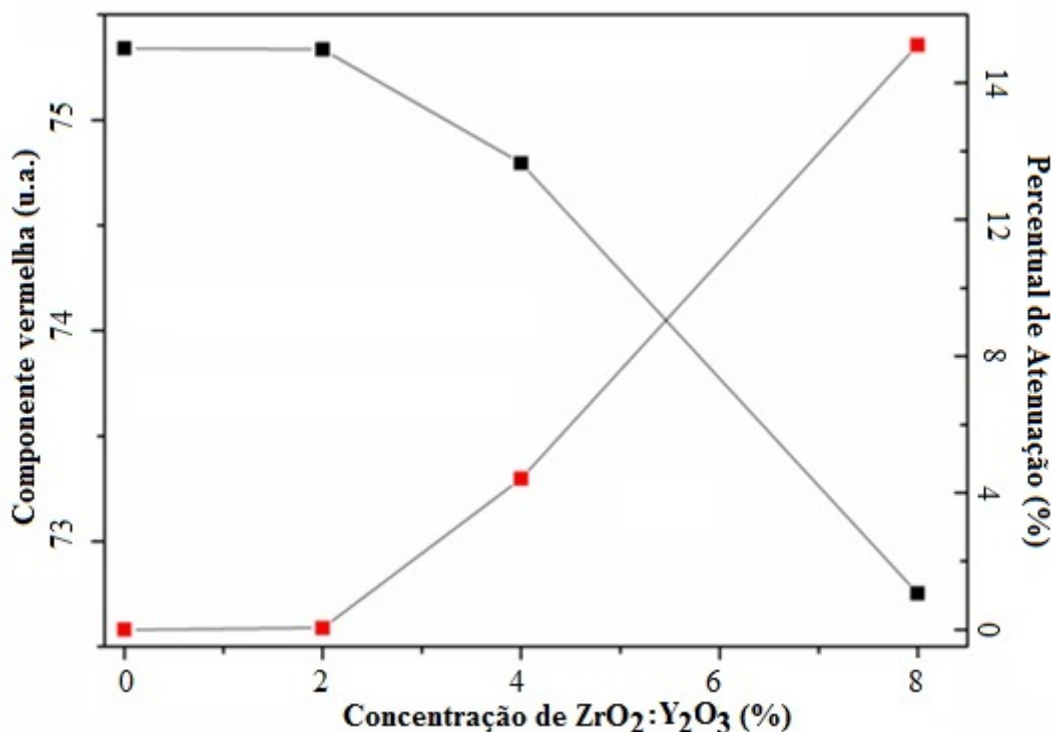
Figura 4.59: Curvas de atenuação em relação à espessura para ZrO_2 puro, NIST (2015), e os compósitos P(VDF-TrFE)/ ZrO_2 -MMA com 5,0 e 10,0 % ZrO_2 -MMA e PMMA, NIST(2015)



Observa-se que a componente vermelha do filme radiocrômico reduz à medida que se aumenta a concentração do metal atenuador. Isto ocorre porque, apesar da componente vermelha reduzir à medida que se irradia o filme radiocrômico e vai aumentando a sua exposição, este valor é diminuído do filme sem irradiar, por essa razão, a curva se apresenta ao contrário, como apresentado na figura. Para os nanocompósitos com 10% de ZrO_2 -MMA e cerca de 1 mm de espessura já é observada a atenuação do feixe maior do que 60% com uma densidade de $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$, enquanto para 5% ZrO_2 -MMA a atenuação foi cerca de 25% para 1 mm, com uma densidade de $1,99 \text{ g.cm}^{-3}$.

O coeficientes de atenuação de radiação para os compósitos P(VDF-TrFE)/ $ZrO_2:Y_2O_3$ com concentrações de 2, 4 e 8% de $ZrO_2:Y_2O_3$ irradiados com a qualidade do feixe de raios X RQR5 e medidos com os filmes de radiocrômicos XR-QA2 foram estudados a partir da componente vermelha do RGB medida, Figura 4.60.

Figura 4.60: Curva das concentrações de ZrO_2 do compósito P(VDF-TrFE)/ $ZrO_2:Y_2O_3$ em função da componente vermelha do filme radiocrômico (eixo esquerdo) e o fator de atenuação para a qualidade RQR5 do feixe de raios X.

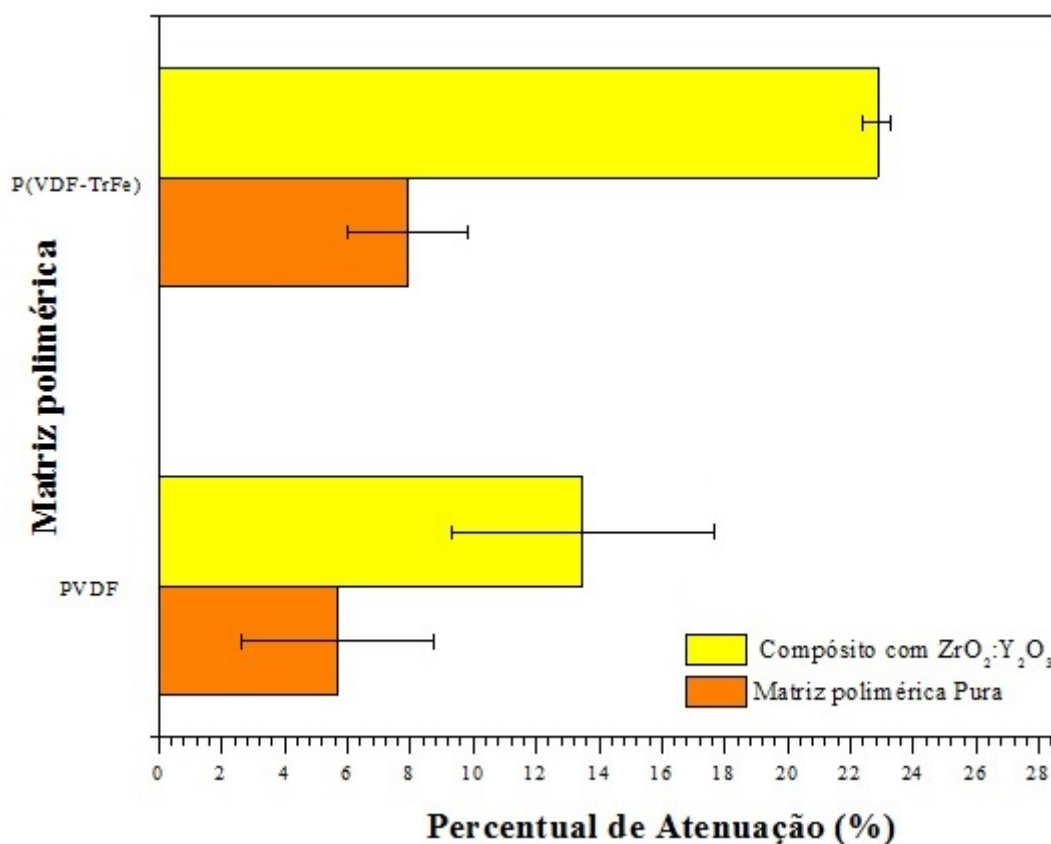


A intensidade da componente vermelha (*red net color*) do filme está representada graficamente em relação à concentração de ZrO_2 do nanocompósito (eixo esquerdo). O fator de atenuação da radiação, calculado a partir da razão entre a dose medida pelo filme XR-QA2 de referência, irradiado diretamente, e o posicionado atrás do compósito, também está representado em relação à concentração de ZrO_2 (eixo direito). A amostra com 8% de ZrO_2 apresentou o melhor atenuação, com um fator de redução de dose cerca de 17%. Nos três níveis de concentração de ZrO_2 estudados, o fator de atenuação aumentava na sequência de um comportamento exponencial.

4.13. ATENUAÇÃO: BASE POLIMÉRICA

O comportamento da atenuação dos compósitos em relação à matriz polimérica, PVDF e P(VDF-TrFe), para os compósitos preenchidos com $ZrO_2:Y_2O_3/MMA$, Figura 4.61, irradiados a 100 mGy na RQR5 também foi estudado. Os compósitos com a matriz P(VDF-TrFe) apresentaram uma significativa diferença em relação à matriz PVDF.

Figura 4.61: Percentual de atenuação da dose dos compósitos preenchidos com $ZrO_2:Y_2O_3/MMA$ em relação às matrizes poliméricas P(VDF-TrFE) e PVDF.



A curva de atenuação da dose $(1 - D/D_0) \cdot 100\%$ foi medida na faixa de 22% para o compósito com a matriz do copolímero, em contrapartida de cerca de 13% com a matriz PVDF, confirmando a suposição de que a maior porosidade presente nas amostras PVDF poderia resultar numa perda da eficiência quântica de detecção.

As amostras de PVDF apresentaram processos de degradação durante a síntese, resultando em compósitos com menor maleabilidade. Também foi identificada maior porosidade nas amostras de PVDF, o que pode ter resultado em menor eficiência de interação dos raios X com os compósitos sintetizados com a matriz do homopolímero.

4.14. ATENUAÇÃO: MWCNT E MMA

O modificador de superfície, MMA, foi analisado no processo de síntese, e foi constatada sua eficiência na dispersão do metal atenuador na matriz polimérica. Por outro lado, observou-se maior porosidade nos compósitos funcionalizados, o que pode reduzir a

probabilidade de interação dos raios X com o compósito. Desta forma, a relação da concentração do MMA com o metal atenuador, sem o ácido metacrílico (0:1) e com o ácido metacrílico (10:1) foi estudada para compreender sua influência na eficiência da atenuação dos compósitos.

O nanocompósito P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃/MMA apresentou percentual de atenuação na faixa de 27%, para a espessura normalizada para 5 mm, ao contrário do compósito sem o ácido, que reduziu sua eficiência de atenuação em mais de 50%. Pode-se perceber que a funcionalização do MMA contribuiu para melhor atenuação do nanocompósito do óxido de bismuto, o que indica que houve uma significativa dispersão do metal na matriz polimérica. No entanto, o mesmo não foi observado no compósito microparticulado, que não alterou significativamente sua eficiência de atenuação, indiferente da funcionalização. Lembrando que o microcompósito já apresentava menor atenuação que o nanocompósito, que foi atribuído à granulometria e a maior porosidade.

A funcionalização não apresentou diferença significativa para os compósitos preenchidos com a zircônia estabilizada com ítria, encontrando-se na região de 22% de atenuação para ambas, para espessura normalizada para 100 µm.

A introdução do nanotubo MWCNT 3100 não interferiu nos processos de degradação de síntese. Era esperado que sua estrutura tubular, que possibilita maior população de cargas, promovesse uma maior interação da radiação com o compósito, por essa razão, estudou-se a atenuação dos compósitos sintetizados com e sem o nanotubo.

A atenuação dos nanocompósitos P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃ em relação a concentração do ácido metacrílico (MMA), 0:1 e 10:1, e a concentração de nanotubo paredes múltiplas (MWCNT 3100), 0 e 0,5% foi estudada na RQR5, normalizado na espessura de 0,5 mm. A presença do MWCNT 3100 não favoreceu o coeficiente de atenuação. Para 10:1 MMA e 0%MWCNT o compósito apresentou cerca de 27% de atenuação e reduziu cerca de 80% da sua eficiência de atenuação com a adição de 0,5%MWCNT. Para a concentração de 0:1 MMA com o metal atenuador, indiferente da presença do MWCNT, a atenuação foi semelhante, cerca de 50% menor que o nanocompósito funcionalizado com MMA e sem introdução do MWCNT. O que corrobora com o resultado já apresentado, de que a presença do ácido metacrílico interferiu significativamente no nanocompósito preenchido com o óxido de bismuto. Também foi possível compreender que esta síntese com o

nanotubo não contribuiu para a atenuação, atuando de forma contrária, prejudicando significativamente para a eficiência da interação dos raios X com o nanocompósito.

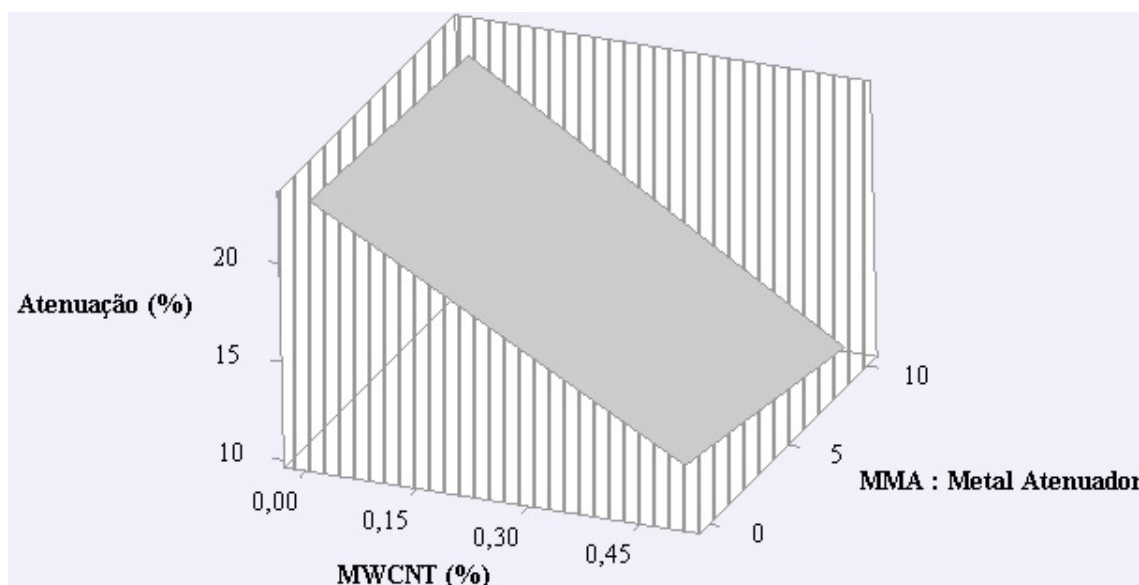
Na Tabela 4.11 é apresentada a eficiência de atenuação dos compósitos P(VDF-TrFe):8%ZrO₂:Y₂O₃ analisada em relação a concentração do ácido metacrílico (MMA), 0:1 e 10:1, e a concentração de nanotubo paredes múltiplas (MWCNT 3100), 0 e 0,5%, irradiados na qualidade RQR5, a 100 mGy, normalizados na espessura de 100 µm.

Tabela 4.11 – Atenuação dos compósitos P(VDF-TrFe):8%ZrO₂:Y₂O₃ em relação ao nanotubo e ao MMA..

Compósito		Percentual de atenuação (%)	Desvpad (%)
P(VDF-TrFe): ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ /MMA			
MWCNT (%)	MMA: Metal Atenuador		
0	0:1	22,86	0,44
0,5	0:1	12,44	1,99
0	10:1	22,21	2,58
0,5	10:1	10,38	1,50

Os dados da Tabela 4.11 são ilustrados na Figura 4.62.

Figura 4.62: Percentual de atenuação do P(VDF-TrFE)/8%ZrO₂:Y₂O₃ em função da concentração MWCNT 3100 (0, 0,5%) e concentração do MMA (0:1 e 10:1).

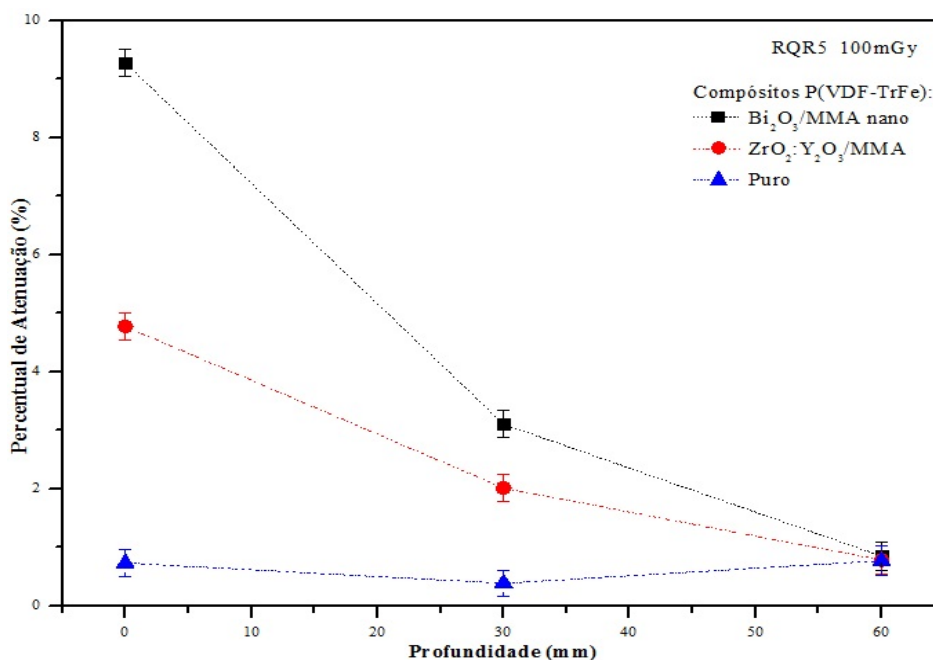


A adição do MWCNT 3100 também não favoreceu a atenuação do compósito, encontrando-se cerca de 10% para 10:1 MMA e 12% para 0:1 MMA, em relação aos compósitos sem nanotubo que atenuaram cerca de 22%, com e sem ácido metacrílico. Desta forma, foi reforçada a análise já apresentada, de que os compósitos preenchidos com zircônia estabilizada com ítria não sofreram alteração significativa com a funcionalização do MMA. No entanto, da mesma forma que ocorreu com o óxido de bismuto, houve redução significativa da atenuação quando o nanotubo estava presente na estrutura do nanocompósito da $ZrO_2:Y_2O_3$.

4.15. ATENUAÇÃO: PROFUNDIDADE

O estudo qualitativo do percentual de atenuação dos compósitos P(VDF-TrFe):2% Bi_2O_3 , P(VDF-TrFe):2% $ZrO_2:Y_2O_3$, e o copolímero puro foi estudado nas profundidades 0, 30 e 60 mm na qualidade dos raios X RQR5, a 100 mGy, Figura 4.63.

Figura 4.63: Percentual de atenuação dos compósitos P(VDF-TrFe) preenchidos com 2% $ZrO_2:Y_2O_3$ e 2% Bi_2O_3 , e do copolímero, em função das espessuras 0, 30 e 60 mm.



Placas de acrílico foram usadas para posicionar os filmes radiocrômicos a cada espessura, atrás dos compósitos e do copolímero. Foi posicionado um filme radiocrômico de referência, que era irradiado sem sofrer atenuação do compósito, a cada espessura. A componente vermelha foi medida sempre no mesmo ROI no Image J[®]. Todos os valores

foram subtraídos do filme de referência virgem, sem irradiar, para levantar a curva do gráfico. A componente vermelha dos filmes de referência irradiados foi posteriormente diminuída dos valores da componente vermelha dos filmes atenuados, para cada espessura correspondente.

Como os filmes radiocrômicos foram posicionados de forma a estarem sobrepostos para cada espessura na montagem realizada, não é possível precisar quantitativamente a redução da dose, devido à atenuação do próprio filme, sendo possível apenas uma análise qualitativa com estimativa quantitativa. Também se pode observar que os percentuais medidos na entrada da pele apresentaram um valor menor que o medido anteriormente na RQR5, o que pode indicar uma redução da exposição durante a irradiação. Como todos foram irradiados ao mesmo tempo, no mesmo suporte, a análise qualitativa comparativa pode ser mantida.

O percentual de atenuação foi diminuindo à medida que se aumentava a espessura, como se esperava. O maior percentual medido foi na espessura 0 mm, que se refere ao kerma no ar na entrada da pele, correspondendo à dose absorvida na pele. Estes valores foram reduzindo consideravelmente a 30 mm, cerca de 70%, respectivamente, e próximo de 90% a 60 mm. Estes valores já desconsideram a atenuação das placas de acrílico, uma vez que o filme irradiado de referência já foi atenuado por estas placas a cada espessura, e ao subtrair dos valores medidos nos filmes dos compósitos, encontra-se a contribuição da atenuação apenas do compósito. O copolímero manteve-se praticamente transparente, como era de se esperar, havendo um pequeno aumento no valor a 60 mm, em relação a 30 mm, mas como se encontra numa região muito baixa de atenuação, considerando o desvio padrão, este aumento torna-se desprezível.

Esta atenuação maior na entrada da pele, com baixa atenuação nas profundidades de 30 e 60 mm favorece o objetivo deste trabalho, que é sintetizar compósitos que atenuem a dose de entrada na pele, e não prejudique o objetivo dos procedimentos radiológicos, de se observar a estrutura desejada, sem atenuar o feixe de radiação nesta região de interesse. Assim o paciente encontra-se protegido com a redução da dose na entrada da pele, uma vez que estes fótons não contribuem para a imagem, apenas para a dose no paciente, e preserva os fótons de interesse para a realização do procedimento médico.

4.16. ATENUAÇÃO: RAIOS X MONOENERGÉTICO

A atenuação a partir de um feixe monoenergético também foi estudada, utilizando o equipamento de difração de raios X (DRX). A medição de fótons foi realizada diretamente no detector do difratômetro, com e sem o compósito posicionado na sua frente. Na Tabela 4.12, encontram-se os compósitos estudados no tubo com os anodo Co-60, na energia de 8,047 keV.

Tabela 4.12 – Atenuação pela técnica DRX no anodo de cobalto com energia de 8,047keV

Matriz Polimérica	8% Metal Atenuador	Concentração MMA	(1- I/I ₀)*100
PVDF	Bi ₂ O ₃ micro	0:1	33,44
	ZrO ₂ :Y ₂ O ₃	0:1	19,10
	Bi ₂ O ₃ nano	0:1	26,09
	Bi ₂ O ₃ nano	10:1	21,70
	Puro	N.A.	9,53
P(VDF-TrFe)	Puro	N.A.	16,50
	Bi ₂ O ₃ nano	0:1	29,08
	Bi ₂ O ₃ micro	0:1	31,40
	Bi ₂ O ₃ nano	10:1	29,83
	Bi ₂ O ₃ micro	10:1	29,40
	ZrO ₂ :Y ₂ O ₃	10:1	27,04

Nota: N.A = Não se aplica

No estudo de atenuação no difratômetro calculou-se o coeficiente de atenuação (μ) para cada amostra, a partir da espessura medida (x) e os valores de intensidade de entrada (I_0) e saída (I), como demonstra a equação 4.4.

$$\mu = \frac{-\ln(I/I_0)}{x} \quad 4.4$$

Na técnica de reflectância utilizada na DRX, foi realizada primeiramente uma medida direta para se obter o feixe de referência. Depois, cada compósito foi colocado na entrada do detector para medir a atenuação, e foi irradiado a partir dos raios X incididos no quartzo SiO₂ e difratados para o detector. Assim, com o coeficiente para cada amostra, as

espessuras foram normalizadas para 100 μm , para se poder compará-las. A partir das espessuras normalizadas, calculou-se novamente os valores de atenuação, que se encontram na Tabela 4.12, para o anodo de cobalto, na energia de 8,047 keV.

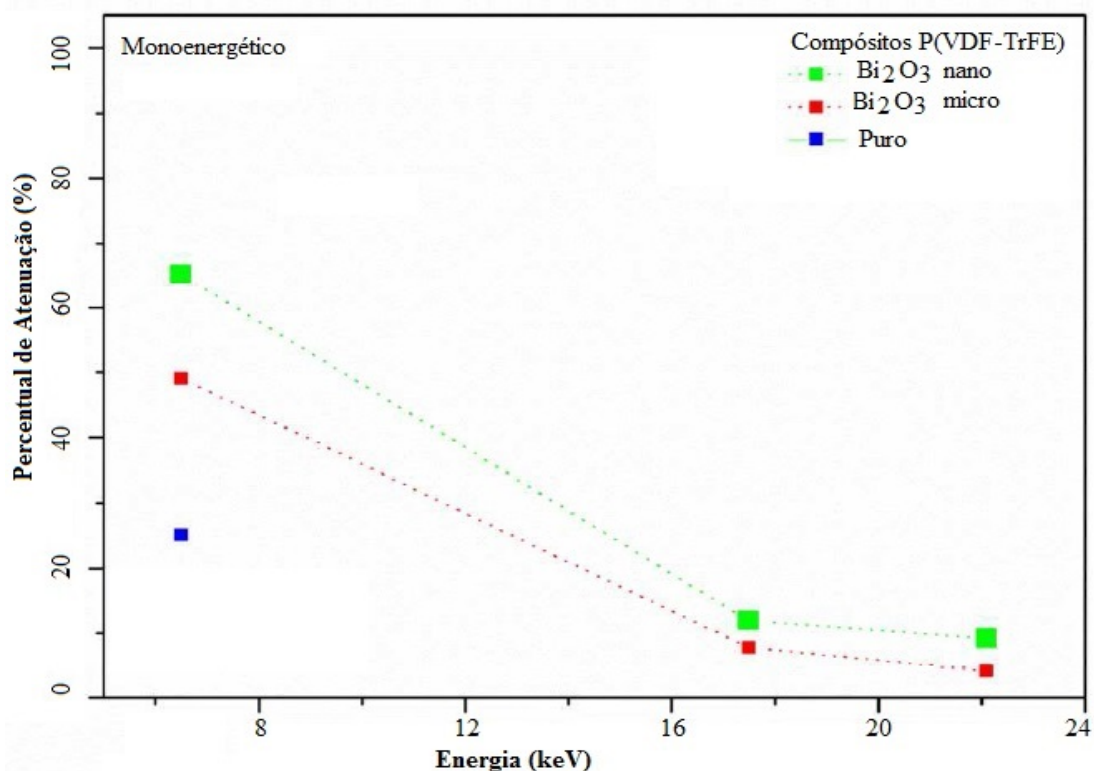
Na Tabela 4.12, é possível realizar uma comparação da matriz polimérica PVDF e P(VDF-TrFe), preenchido com os metais atenuadores Bi_2O_3 nano e microparticulado e $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ na concentração de 8% e 0% (polímero puro), funcionalizados ou não pelo ácido metacrílico, na concentração de 0:1 e 10:1 do MMA em relação ao metal, no processo de síntese.

Os compósitos preenchidos com Bi_2O_3 encontraram-se na faixa de 29% na matriz P(VDF-TrFE), com uma variação maior na matriz PVDF, entre 21 a 33%, com maior atenuação apresentada pelo microparticulado. Já o compósito preenchido com $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ teve uma variação maior na atenuação em relação à matriz, cerca de 27% para P(VDF-TrFE) e 19 % para PVDF.

Além de tido uma diferença no percentual de atenuação em relação às matrizes poliméricas, o compósito de matriz PVDF não apresentou a ductibilidade desejada. A presença do ácido metacrílico não interferiu significativamente nas medidas de atenuação, independente da matriz polimérica.

O P(VDF-TrFE): Bi_2O_3 nano e microparticulado foi também estudado nos feixes monoenergéticos do difratômetro, com os tubos de anodos: Co-60 (6,5 keV), Mo-42 (17,5 keV) e Ag-47 (22,1 keV), nos respectivos 2θ a $33,13^\circ$, $12,96^\circ$ e $10,25^\circ$. As amostras foram normalizadas para 0,5 mm de espessura, para apresentação do gráfico da Figura 4.64. Para esta espessura, observou-se quase 65% de atenuação do nanocompósito para a energia de 6,5 keV. Esta atenuação foi reduzindo à medida que se aumentou a energia para 17,5 e 22,1 keV. O nanocompósito apresentou melhor energia para todas as faixas de energia que o microcompósito, com diferença mais acentuada a 6,5 keV, quando foi cerca de 23% maior.

Figura 4.64: Percentual de atenuação do P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃ micro e nano, e do copolímero, em função das energias dos alvos Co-60 (6,5 keV), Mo-42 (17,5 keV) e Ag-47 (22,1 keV).



4.17. ATENUAÇÃO: DISCUSSÃO FINAL

Entre os diversos materiais atenuadores estudados como preenchedores da matriz polimérica P(VDF-TrFE), o óxido de bismuto e a zircônia funcionalizada no MMA e a zircônia estabilizada com ítria apresentaram melhor eficiência de atenuação, tanto no feixe polienergético, medidos com o filme radiocrômico e o TLD-100, quanto no feixe monoenergético.

As análises das medidas de atenuação para raios X, na radiação de referência RQR5, com os filmes radiocrômicos, permitiram estudar a relevância da granulometria, o comportamento na variação da concentração do metal atenuador, a funcionalização do MMA, a relação da matriz polimérica com PVDF e P(VDF-TrFE), e a introdução do MWCNT, na eficiência da interação da radiação com os compostos.

A partir das análises de granulometria, do material polimérico e do metal atenuador, o óxido de bismuto nanoparticulado apresentou eficiência de atenuação para todas as faixas de energia na matriz do copolímero P(VDF-TrFE).

No estudo de atenuação para os fatores de funcionalização do ácido metacrílico e a introdução do MWCNT 3100, identificou-se que houve uma redução considerável da eficiência da atenuação dos compósitos com a introdução do nanotubo, sendo mais significativo para os nanocompósitos P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃ não funcionalizados. O P(VDF-TrFE):8%Bi₂O₃-MMA reduziu cerca de 80% a atenuação quando se introduziu 0,5%MWCNT, enquanto os não funcionalizados com MMA já haviam reduzido 50% de sua eficiência, não havendo mudança significativa com a introdução do MWCNT. Por outro lado, o compósito P(VDF-TrFE):8%ZrO₂:Y₂O₃ em relação aos compósitos sem nanotubo não apresentaram interferência na eficiência de atenuação com relação a funcionalização do MMA. No entanto, apresentou o mesmo comportamento do compósito preenchido com o óxido de bismuto, que teve sua eficiência de atenuação reduzida significativa com a adição do MWCNT 3100. Assim, nanotubo não favoreceu a atenuação do compósito, independente da funcionalização do MMA.

No estudo qualitativo de atenuação em relação às profundidades 0, 30 e 60 mm observou-se uma maior atenuação na entrada da pele e desprezível nas demais profundidades, favorecendo o objetivo deste trabalho, que é sintetizar compósitos que atenuem a dose de entrada na pele, e não prejudique o objetivo dos procedimentos radiológicos médicos, de se observar a estrutura desejada, sem atenuar o feixe de radiação na região de interesse.

No estudo de atenuação no feixe monoenergético no difratômetro, os compósitos preenchidos com Bi₂O₃ encontraram-se na faixa de 29% na matriz P(VDF-TrFE), com redução na matriz PVDF, enquanto o compósito preenchido com ZrO₂:Y₂O₃ teve uma variação maior na atenuação com relação à matriz, cerca de 27% P(VDF-TrFE) e 19% para PVDF. Os metais atenuadores encontraram uma pequena variação entre si, de 27,04% (ZrO₂:Y₂O₃) a 31,04% (Bi₂O₃ micro) na matriz P(VDF-TrFE). Possivelmente, esta pequena diferença dos parâmetros foi ocasionada pela baixa energia do feixe de raios X de 8,047 keV do difratômetro.

No estudo de atenuação do P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ nano e microparticulado com os tubos de anodos: Co-60 (6,5 keV), Mo-42 (17,5 keV) e Ag-47 (22,1 keV), com as amostras normalizadas para 0,5 mm de espessura, observou-se quase 65% de atenuação do nanocompósito para a energia de 6,5 keV. Esta atenuação foi reduzindo à medida que se aumentou a energia para 17,5 e 22,1 keV.

5. CONCLUSÕES

A metodologia definida da síntese padrão alcançou os objetivos de eficiência de dispersão, conforme as análises realizadas nos espectros de FTIR e UV-Vis, e as micrografias do MEV-EDS. Foi constatado melhor dispersão na introdução do ácido metacrílico (MMA) e a modificação de superfície, a partir da formação da funcionalização do MMA com a matriz polimérica. Também foi possível visualizar a formação das cadeias oxidativas no processo de degradação e no processo da síntese.

No estudo da qualidade da imagem foi possível observar os números de pares de linha por milímetro dos filmes radiocrômicos atenuados pelos compósitos, inclusive os de alta frequência espacial. A máxima diferença da razão sinal-ruído encontrada foi de 28,25%, no entanto, mesmo aumentando o ruído foi possível identificar as estruturas espaciais.

A eficiência de atenuação dos compósitos sintetizados na RQR5 encontrou-se na faixa de 16 a 22%, sugerindo sua aplicação nesta faixa de energia média.

Os coeficientes de atenuação do nanocompósito P(VDF-TrFe):8%Bi₂O₃/MMA apresentaram-se melhores que do microcompósito, apresentando boa atenuação nas energias estudadas. Na faixa de energia da RQR8, o compósito pode ser aplicado como filtro devido à presença da camada k a 90,5 keV, favorecendo sua eficiência de atenuação.

O copolímero P(VDF-TrFE) afirmou-se melhor como matriz polimérica que o PVDF na síntese dos compósitos, além de ter apresentado melhor eficiência de atenuação, tanto no feixe polienergético, tanto no monoenergético.

No estudo de atenuação do nanocompósito P(VDF-TrFE):Bi₂O₃ observou-se quase 65% de atenuação para a energia de 6,5 keV. Esta atenuação foi reduzindo à medida que se aumentou a energia para 17,5 e 22,1 keV, dos feixes monoenergéticos.

A metodologia de síntese adotada conseguiu produzir compósitos com eficiência de atenuação, sendo apresentados como bons candidatos para aplicação de protetores em procedimentos radiológicos médicos.

6. REFERÊNCIAS

American Association of Physicists in Medicine. **AAPM**. Report nº 70. 2001. Cardiac catheterization equipment performance. Diagnostic X-ray Imaging Committee. Physics Publishing by Medical.

ABDULLAH, IY; YAHAYA, M; JUMALI, MHH; SHANSHOOL, HM. 2015. Influence of Temperature on Crystalline Structure of Polyvinylidene Fluoride. **Intern. J. Tech. Resear. and Appl.**, vol. 23, p. 46-50.

ANDRADE, I. M.; RODRIGUES, M. K.; OLIVEIRA, J. F.; PESSOA, R. C.; NASAR, M. C.; NASAR, R. S. 2006. **Síntese e caracterização da zircônia estabilizada com a adição de cério pelo método Pechini**. 46º Congresso Brasileiro de Química. Salvador, Bahia.

AMEDURI, B. 2009. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. **Chemical Reviews, American Chemical Society**, vol. 109, p. 6632-6686.

ANJALIN, F. M. 2014. Synthesis and characterization of MWCNTs/PVDF nanocomposite and its electrical studies. **Der Pharma Chemica**, vol 6, n. 1, p. 354-359.

ARDELEAN, I.; CORA, S.; IONCU, V. 2006. Structural investigation of CuO-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses by FTIR, Raman and UV-VIS spectroscopies. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, vol. 8, n. 5, p. 843-1847.

BALACHANDERA, L.; RAMADEVUDUB, G.; SHAREEFUDDINA, Md., SAYANNAC, R., VENUDHARC, Y.C. 2013. IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides. **ScienceAsia**, vol. 39, p. 278-283. doi: 10.2306/scienceasia1513-1874.2013.39.278.

BASTOS, A. L. 2006. **Doses e risco de radiação em estudo tomográfico computadorizado do tórax tecnologia de 04 cortes**. Dissertação do mestrado do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear. CNEN. Brasil.

BATISTA, A. S. M. 2012. **Estudo dos efeitos da radiação gama na estrutura do homopolímero PVDF e seus copolímeros fluorados para aplicação em dosimetria gama de altas doses e na preparação de nanocompósitos com nanotubos de carbono e óxido de grafeno**. Tese de doutorado do Departamento de Engenharia Nuclear. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

BAPTISTA NETO, A. T.; Meira-Belo, L.C.; Faria L.O. 2013. Improving analysis of radiochromic films. **Radiation Physics and Chemistry**. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.03.016>

BEAUVALET, M. S. 2010. **Desenvolvimento de processos para produção de nanocompósitos de polietileno de alta densidade**. Dissertação do mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BERGAMASCHI, V. S. 2005. **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma do vapor do etanol para obtenção de hidrogênio**. Tese de doutorado do Instituto de Pesquisa Energia Nuclear. USP. Brasil.

BICKFORD, J.; FOOTE, M.; BURNS, H. 2010. **Solidification testing for a high activity wastestream from the Savannah River site using grout an gamma radiation shielding materials – 10017**. WM2010 Conference, March 7-11. Phoenix, AZ.

BOULLIER, I; ESNOUF, S; LE MOËL, A. 2003. Radiooxidation of fluoropolymers: identification of oxidation products. **Journal of Polymer Science Part B**, vol. 41, nº 13, p. 1509-1517. doi: 10.1002/polb.10499

BORAH, J. P.; SARMA, K. C. 2009. Photo-physical properties of of ZnS/PVA nanocrystals. **Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications**, vol. 3, n. 9, p. 891 - 898

BRAZIL. 2011. Diretrizes básicas de radioproteção. **CNEN-NN-3.01**. Diário Oficial da União. ISSN 1677-7042.

BYKKAM, S.; RAO, V. K.; CHAKRA, S. CH., THUNUGUNTA, T. 2013. Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against *Klebsiella* and *Staphylococcus*. **International Journal of Advanced Biotechnology and Research**, vol 4, Issue 1, p. 142-146.

CALLISTER, W. D. 2008. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro. LTC, c2008. xx, 705 p. ISBN 9788521615958.

CANEVARO, L. 2009. Aspectos físicos e técnicos da Radiologia Intervencionista. **Revista Brasileira de Física Médica**, vol. 3, n. 1, p. 101-15.

CHING-HWA, H.; CHING-HSIANG, C.; YING-SHENG, H.; LI-CHIA, T.; LIANG-CHIUN, C. 2013. The study of optical band edge property of bismuth oxide nanowires α -Bi₂O₃. **Optics Express** **11965**, vol. 21, n. 10. DOI:10.1364/OE.21.011965.

CONCEIÇÃO, P.V.S.; Faria, L.O; Santos, A.P; Furtado, C.A. 2003. Study of bare and functionalized Zirconia Nanoparticles filled polymer electrolytes based on a polyurethane. **Materials Research Society Symp. Proc.**, vol. 756.

CORDEIRO, Ricardo P. 2010. **Avaliação do processamento de PVDF homopolímero via moldagem por compressão para diferentes condições de resfriamento**. Trabalho de conclusão do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

COSTA, P. F. R. 2009. **Estudo das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do compósito poli(fluoreto de vinilideno)/nanotubos de carbono**. Dissertação de mestrado da Escola de Ciência. Universidade do Minho.

COURTNEY, P. E.; KAISER, R. I. 2010. Mechanical studies on the electron-induced degradation of polymethylmethacrylate and Kapton. **Phys. Chem.**, vol. 12, p. 14902–14915.

DAS, T. K; Prusty, S. 2013. Graphene-based polymer composites and their applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, vol. 52, p. 319–331.

DUAN, G.; ZHANG, C.; LI, A.; LI, A.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X. 2008. Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly(methyl methacrylate) template. **Nanoscale Res Lett**, vol. 3, p. 118-122.

EINSTEIN, A. J.; ELLISTON, C. D.; GROVES, D. W.; CHENG, B.; WOLFF, S. D.; PEARSON, G. D. N.; PETERS, M. R.; JOHNSON, L. L.; BOKHARI, S.; JOHNSON, G. W.; BHATIA, K.; POZNIAKOFF, T.; BRENNER, D. J. 2012. Effect of bismuth breast shielding on radiation dose and image quality in coronary CT angiography. **Journal of Nuclear Cardiology**, vol. 19, Feb., Issue 1, pp 100-108.

EUROPEAN COMMISSION. 2008. **Radiation Protection n°154**. European guidance on estimating population doses from medical X-ray procedures.

FANG, J.; STOKES, K. L.; WIEMANN, J.; ZHOU, W. 2000. Nanocrystalline bismuth synthesized via an in situ polymerization–microemulsion process. **Materials Letters**, vol. 42, p. 13–120.

FARIA, L.O; MOREIRA, R.L. 1999. Structural and kinetic transitions in P(VDF–TrFE)/PMMA blends. **Polymer** vol. 40, p. 4465–4471

FARIA, L.O; MOREIRA, R.L. 2000. Infrared spectroscopic investigation of chain conformations and interactions in P(VDF-TrFE)/PMMA blends. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol. 38, p. 34-40.

Food and Drug Administration. **FDA**. 2010. Initiative to reduce unnecessary radiation exposure from medical imaging.

- FONTAINHA, C. C. P. 2010. **Síntese e caracterização de Aluminas micro e nanoparticuladas dopadas com carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$) para aplicação em dosimetria das radiações**. Dissertação de mestrado do Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais.
- FRANCO, A. P. 2009. **Caracterização estruturação e adsorção de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana in natura e impregnada com zeólita**. Tese de doutorado do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Curitiba.
- FREIRE, Estevão. 2007. **Estudo de misturas de Poli(Fluoreto de Vinilideno)/Poli(Metacrilato de Metila) processadas em condições de baixo e alto cisalhamento**. Tese de doutorado da Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- FRICKE, B. L.; DONNELLY, L. F.; FRUSH, D. P.; YOSHIKUMI, T.; VARCHENA, V.; POE, S. A.; LUCAYA, J. 2003. In-Plane Bismuth Breast Shields for Pediatric CT: Effects on Radiation Dose and Image Quality Using Experimental and Clinical Data. **AJR.**, vol.180, p. 407–411.
- FUJIMORI, T.; TSURUOKA, S.; FUGETSU, B. MARUYAMA, S.; TANIOKA, A.; TERRONES, M.; DRESSELHAUS, M.; ENDO, M.; KANEKO, K. 2011. Enhanced X-Ray Shielding Effects of Carbon Nanotubes. *Mater. Express*, vol. 1, n. 4, p. 273-278.
- GAUTAM, C.; YADAV, A. K.; SINGH, A. K. 2012. A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives. **International Scholarly Research Network ISRN Ceramics**, vol 2012, article ID 428497. doi:10.5402/2012/428497
- GUIMARÃES, M. C. 2014. **Estudo de desempenho de dosímetros eletrônicos em feixes de raios X contínuos e pulsados**. Dissertação de mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, do Centro de Desenvolvimento de Energia Nuclear – CDNT/CNEN.
- GIMENES, Rossano. 2001. **Preparação e caracterização de compósitos polímero/cerâmica com potencial de aplicações médicas**. Dissertação de mestrado do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista. Araraquara/SP.
- GOMES, E. V. D.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. 2010. Processo de organofiliação de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio. **Cerâmica**, vol. 56, n. 337. São Paulo.
- GOPINATH, J. T.; SHEN, H. F.; SOTOBAYASHI, H.; IPPEN, E. P. 2004. Highly Nonlinear Bismuth-Oxide Fiber for Smooth Supercontinuum Generation at 1.5 μm . **Optics Express**, vol. 12, n. 23, 5697.
- HALDORAI, Y.; ZONG, T.; SHIM, J. 2012. Core-shell ZrO_2 /PMMA composites via dispersion polymerization in supercritical fluid: synthesis, characterization and mechanism. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 123, p. 1176-1183.
- HARTMANOVÁ, M.; THURZO, I.; JERGEL, M.; BARTOS, J. 1998. Characterization of yttria-stabilized zirconia thin films deposited by electron beam evaporation on silicon substrates. *Journal of materials Science*, vol 33, p. 969-975.
- HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. 1999. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. Second Edition.
- HOFF, G, COSTA, P.R. 2013. A comparative study for different shielding material composition and beam geometry applied to PET facilities: simulated transmission curves. **Rev. Bras. Eng. Biom.**, vol. 29, n. 1, p. 86-96.
- HONORATO, R. P.; BRAZ E.O; COSTA, R.Y.N.; ARAUJO, P.L.B.; ARAUJO, E.S. 2012. **Nanocompositos biodegradáveis de poli (3-Hidroxibutirato-Hidroxicelurato) / Grafeno: Síntese, Caracterização e Biodegradação**. 52º Congresso Brasileiro de Química. Associação Brasileira de Química (ABQ). Recife/Pe

HU, Y.; ZHOU, S.; WU, L. 2009. Surface mechanical properties of transparent poly(methyl methacrylate)/zirconia nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization. **Polymer**, vol. 50, p. 3609-3616. doi: 10.1016/j.polymer.2009.03.028.

HU, Y.; GU, G.; ZHOU, S.; WU, L. 2011. Preparation and properties of transparent PMMA/ZrO₂ nanocomposites using 2-hydroxyethyl methacrylate as a coupling agent. **Polymer**, vol. 52, p. 122-129.

International Atomic Energy Agency. **IAEA**. 2007. Radiation protection and NORM residue management in the Zircon and Zirconia industries. Safety Reports Series n° 51. Viena.

International Atomic Energy Agency. **IAEA**. TECDOC-1641. 2010. Patient dose optimization in fluoroscopically guided interventional procedures. Final report of a coordinated research project. International Atomic Energy Agency. VIENNA

IBALL, G. R.; KENNEDY, E. V.; BRETTLE, D. S. 2008. Modelling the effect of lead and other materials for shielding of the fetus in CT pulmonary angiography. **The British Journal of Radiology**, 81, 499–503.

International Electrotechnical Commission. **IEC** 61267:2005-11. International Standard. Medical diagnostic X-ray equipment – Radiation conditions for use in the determination of characteristics. 2005. 2° ed. Geneva, Switzerland.

JAYAKUMAR, S.; ANANTHAPADMANABHAN, P. V.; PERUMAL, K.; THIYAGARAJAN, T. K.; MISHRA, S. C.; SU, L. T.; TOK, A. I. Y.; GUOE, J. 2014. **Characterization of nano-crystalline ZrO₂ synthesized via reactive plasma processing**. School of Materials Science e Engg, Nanyang Technological University, 50 Nanyang Avenue, Singapore. Acessado em maio.

JI-CHAO, Li; CHUN-LEI, Wang; WEI-LIE, Zhong; ZHENG-FA, Li. 2003. Vibrational modes analysis of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene). **Chin. Phys. Lett.**, vol.20, n. 6, p. 921-923.

Jiang H., Li P., Liu G., Ye J., Lin J. 2015. Synthesis and photocatalytic properties of metastable b-Bi₂O₃ stabilized by surfacecoordination effects. **Journal of Materials Chemistry A**. DOI: 10.1039/c4ta06235c.

JUDES, J.; KAMARAJ, V. 2009. Preparation and characterization of yttria stabilized zirconia minispheres by the sol-gel drop generation method. **Materials Science-Poland**, Vol. 27, N° 2.

KIM, Mu-Seong. 2012. **Design, Synthesis, Processing, and Thermal Analysis of Nanocomposites with Tunable Properties**. Tese de doutorado do Departamento de Química da Universidade do Sul da Flórida.

KIM, J. F.; Kim, J.H.; Lee, Y. M. Thermally-induced Phase Separation (TIPS) and Electrospinning Methods for Emerging Membrane Applications: a Review. 2015. **AIChE Journal**, vol. 00, n. 00. DOI 10.1002/aic

KHARISSOVA, O.V. et al. Study of Bismuth Nanoparticles and Nanotubes Obtained by Microwave Heating. Synthesis and Reactivity in Inorganic, **Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**. volume 38, Issue 7, 2008. DOI: 10.1080/15533170802293170

LABORATÓRIO DE PLASMAS TECNOLÓGICOS. **LAPTEC**. 2016. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IRS). Unesp - Campus Experimental de Sorocaba. Disponível em: <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>. Acesso em 27 de maio.

LENNTECH. 2011. **Chemical properties of bismuth - Health effects of bismuth - Environmental effects of Bismuth**. Disponível em: <http://www.lennotech.com/periodic/elements/bi.htm>. Acesso em 08 de agosto.

LINETEC. **70% PVDF - A Highly Weatherable and Sustainable Coating**. Acessado em 2015. Disponível em: http://www.linete.com/Finishing_Facts/PVDF-promotes-sustainability.html

LOVINGER, A.J. 1982. **Developments in Crystalline Polymers**, edited by I.D.C. Basset, Elsevier. Applied Science, London, Chap.5.

MAIA, M.. **Método Espectroanalítico ou Espectroscopia**. Apostila desenvolvida pelo professor da UNIFENAS – Universidade José do Rosário Vellano. Disponível em: <http://xa.yimg.com/kq/groups/21698665/1171496606/name/Apostila+do+2%C2%B0+bimestre+ESPECTROSCOPIA>. Acesso em 03/01/2012.

MAIA, A. F.; CALDAS, L. V. E. 2006. Calibração das câmaras de ionização para feixes de tomografia computadorizada no Brasil: A realidade atual. 2006. **Radiol Bras**, vol. 39, n. 3, p.209–213

MAO, D.; GNADE, B. E.; QUEVEDO-LOPEZ M. A. 2011. Ferroelectric Properties and Polarization Switching Kinetic of Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer. Chapter 4. **Ferroelectrics - Physical Effects**. ISBN 978-953-307-453-5. DOI: 10.5772/17147

MARCANO, D. C; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M., SINITSKII; A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LUAND, W.; TOUR, J. M. 2010. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, vol. 4, n. 8, p. 4806–4814. DOI: 10.1021/nn1006368.

MARTYNOV, P.N.; IVANOV, K.D. 1998. Properties of lead-bismuth coolant and perspectives of non-electric applications of lead-bismuth reactor. **IAEA-TECDOC-1056**. Nuclear heat applications: design aspects and operating experience.

MATTOSO, L. H. C. 1995. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, Vol. 19, Nº4, 388-399.

MBESE, J. Z.; AJIBADE, P. 2014. Preparation and characterization of ZnS, CdS, and HgS/Poly(methylmetacrylate) nanocomposites. **Polymers**, vol. 6, n. 9, p. 2332-2344.

MCCAFFREY, J.P; DOWNTON, B.; SHEN, H. 2007. The attenuation effects of lead and non-lead materials used in radiation shielding garments. **Medical Physics**, vol. 34, n. 2.

MCKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M; TOWNSEND, P.D. 1995. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. **Nuclear Technology Publishing**. Ashford.

MCLAUGHLIN, D.J.; MOONEY, R.B. 2004. Dose reduction to radiosensitive tissues in CT. Do commercially available shields meet the users' needs?. **Clinical Radiology**. 59, 446–450.

MEDEIROS, A. S. 2007. **Investigação de danos induzidos pela radiação gama no homopolímero poli(fluoreto de vinilideno) e no copolímero poli(fluoreto de vinilideno – trifluoretileno) para aplicação em dosimetria de altas doses**. Dissertação de mestrado do Departamento de Engenharia Nuclear. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

MOHAMADI, Somayeh. 2013. **Preparation and Characterization of PVDF/PMMA/Graphene Polymer Blend Nanocomposites by Using ATR-FTIR Technique**. Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology.

MONG, K. S. 2013. **Investigation of dose distribution to breasts in coronary angiography**. Tese apresentado em cumprimento (parcial) dos requisitos para o grau de Mestrado em Ciências Aplicadas (Médicos e de Saúde Física. School of Applied Sciences Science, Engineering and Health Portfolio, RMIT University.

MOREIRA, R. L; LOBO, R. P. S. M.; MEDEIROS-RIBEIRO, G.; RODRIGUES, W. N. 1994. The diffuse behavior of the ferroelectric transition in poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, vol.32, p. 953-959.

MORITA, K. et al. 2006. Thermophysical Properties of Lead-Bismuth Eutectic Alloy in Reactor Safety Analyses. **Journal of Nuclear Science and Technology**, vol. 43, n. 5, p. 526–536.

MOTAUNG, T.E.; LUYT, A.S.; SALADINO, M. L.; MARTINO, D. C.; CAPONETTI, E. 2012. Morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA-zirconia

nanocomposites prepared by melt compounding. **Express Polymer Letters**, vol.6, n. 11, p. 871-881.

NAGASHIMA, H. N. 1992. **Migração de carga especial em copolímeros P(VDF-TrFe)**. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física Química de São Paulo, USP.

NARVÁEZ-SEMANATE, J. L.; CABRERA, J. J.; VARGAS-ZAPATA, R. A.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. 2007. Obtención de nanopartículas de ZrO_2 dopado con Y_2O_3 utilizando rutas químicas. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, vol. 27, n. 2, p. 124-134.

NEOFOTISTOU, V; VANO, E; PADOVANI, R; KOTRE, J; DOWLING, A; TOIVONEN, M; KOTTOU S; TSAPAKI V, Willis, S; BERNARDI G, FAULKNER, K. 2003. Preliminary reference levels in interventional cardiology. **Eur Radiol.**, vol. 13, n. 10, p. 2259-63.

NETO, A.; MEIRA-BELO, L. C.; FARIA, L.O. 2014. Improving analysis of radiochromic films. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 95, p. 125–127.

National Institute of Standards and Technology's web site. **NIST**. Last updated: February 25, 2015. Acessado em dezembro de 2015. Disponível em: <http://srdata.nist.gov/gateway/gateway?dblist=0>

NOURI, E.; SHAHMIRI, M.; REZAEI, H. R.; TALAYIAN, F. 2012. The effect of alumina content on the structural properties of $ZrO_2-Al_2O_3$ unstabilized composite nanopowders. **International Journal of Industrial Chemistry**, vol. 10, n. 1186, p. 2228-5547-3-17

ORTIZ-LANDEROS, J.; CONTRERAS-GARCÍA, M. E.; PFEIFFER, H. 2008. Tailored Macroporous $ZrO_2-Al_2O_3$ Mixed Oxides by Template-Assisted Method: Novel Materials for Catalytic Applications. **AZojomo**, vol. 4.

PADOVANI R, VANO E, TRIANNI A, BOKOU C, BOSMANS H, BOR D, JANKOWSKI J, TORBICA P, KEPLER K, DOWLING A, MILU C, TSAPAKI V, SALAT D, VASSILEVA J, FAULKNER K. 2008. Reference levels at European level for cardiac interventional procedures. **Radiat Prot Dosimetry**, vol. 129, 1-3, 04-7.

PAL, K.; KANG, D. J.; ZHANG, Z. X., KIM, J.K. 2010. Synergistic effects of Zirconia-Coated Carbon Nanotube on crystalline structures of Polyvinylidene Fluoride nanocomposites: electrical properties and flame-retardant behavior. **Langmuir**, vol. 26, n. 5, p. 3609-3614.

PAMPANELLI, P. C. P. 2008. **Modelagem de Nanotubos para Simulação**. Monografia de conclusão de curso do Departamento de Ciências da Computação. Universidade Federal de Juiz de Fora.

PANTOS, I.; PATATOUKAS, G; KATRITSIS, D.G; EFSTATHOPOULOS, E. 2009. Patient Radiation Doses in Interventional Cardiology Procedures. **Current Cardiology Reviews**. Vol. 5, p. 1-11.

PARKER, M. S.; CHUNG, J. K.; FATOUROS, P. P.; HOOTS, J. A.; KELLEHER, N. M.; BENEDICT, S. H. 2006. Reduction of Radiation Dose to the Female Breast: Preliminary Data with a Custom- Designed Tungsten-Antimony Composite Breast Shield. **The Journal of Applied Research**, vol. 6, n. 3.

PERIASAMY, A. P.; YANG, S.; CHEN, S. 2011. Preparation and characterization of bismuth oxide nanoparticles-multiwalled carbon nanotube composite for the development of horseradish peroxidase based H_2O_2 biosensor. **Talanta**, vol. 87, p. 15-23.

PINTO, R.; CORREIA, I. **Livro de Química do NIST na Web** - Tradução da língua inglesa para a portuguesa. Departamento de Química da Universidade de Aveiro, Portugal. Projeto da União Europeia - "Eurospec - Access to Research Spectroscopic Data and Associated Chemical Knowledge - GTC1-2001-43000". Acessado em dezembro de 2015. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

REZENDE, M. C; BOTELHO, E. C. 2000. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 10, n. 2.

- ROERDINK E, CHALLA G., 1978. Influence of tacticity of poly(methyl methacrylate) on the compatibility with poly(vinylidene fluoride). **Polymer**, vol. 19, p. 173-178.
- SAYILKAN, H.; SENNER, S.; ARPAÇ, E. 1995. Zirconium Tetra-n-butylate modified with different organic acids: hydrolysis and polymerization of the products. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**, vol. 5, n. 4.
- SALAGER, J. L.; FERNANDEZ, A. 2004. **Surfactantes. Cuaderno FIRP S301-PP**. Modulo de Enseñanza em fenomenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.
- SANTANA, F. A. Estudo do processamento de compósitos termoplásticos a partir de pré-impregnados PEEK/Fibra de carbono por moldagem por compressão a quente. Dissertação de mestrado do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté. 2010. São Paulo.
- SALAZAR-PÉREZ A.J, CAMACHO-LÓPEZ M. A., MORALES-LUCKIE R. A., SÁNCHEZ-MENDIETA V. 2005. Structural evolution of Bi₂O₃ prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles. **Superficies y Vacío**, vol.18, n. 3, p. 4-8.
- SANTOS, L. J.; ROCHA, G. P.; ALVES, R. B; FREITAS, R. P. 2010. Fulerenos[C60]: Química e aplicações. **Quim. Nova**, vol. 33, n. 3, p. 680-693.
- SANTOS, G. G.; OLIVEIRA, S.; MARINHO, M. C., MIGUEL, F. B. Polímeros como biomateriais para o tecido cartilaginoso. 2010. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**.
- SCAPIN, M. A. 2003. **Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares**. Universidade de São Paulo. Dissertação de mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear – materiais. Brasil.
- SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. A. 2014. Graphene Oxide Synthesized by using modified Hummers approach. **International Journal of Renewable energy and Environmental Engineering**, vol.02, n.01.
- SILVA, M. W. O.; RODRIGUES, B. B.; CANEVARO, L. V. 2009. **Patient dosimetry in interventional radiology**. International Nuclear Atlantic Conference (INAC). ISBN: 978-85-99141-03-8. Rio de Janeiro.
- SILVA, R. M. B; RABELO, A. C.; BOTTECCHIA, O. L.; MUÑOZ, R. A. A. RICHTER, E. M. 2010. Desenvolvimento, caracterização e aplicação eletroanalítica de um compósito fluido de adesivo epóxi, grafite e ciclo-hexanona. **Quim. Nova**, vol. 33, n. 6, p. 1398-1402.
- SINGH N.; SINGH K. J.; SINGH, K.; SINGH, H. 2004. Comparative study of lead borate and bismuth lead borate glass systems as gamma-radiation shielding materials. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, vol. 225, Issue 3, p. 305-309
- SKOOG D. A., HOLLER F. J., CROUCH S. R. 2009. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman.
- STUART B. 2004. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. B. John Wiley e Sons, Ltd ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB).
- THEMA, F. T.; MOLOTO, M. J.; DIKIO, E. D.; NYANGIWE, N. N.; KOTSEDI, L.; MMAA, M.; KHENFOUCH, M. 2013. Synthesis and characterization of grapheme thin films by chemical reduction of exfoliated and intercalated graphite oxide. Hindawi Publishing Corporation. **Journal of Chemistry**, vol. 2013, ID 150536, 06p. [http://dx.doi.org/10,1155/2013/150536](http://dx.doi.org/10.1155/2013/150536).
- TRIANNI A, CHIZZOLA G, TOH H, E. QUAI, E.CRAGNOLINI, G. BERNARDI, A. PROCLEMER, R. PADOVANI. 2005. Patient skin dosimetry in haemodynamic and electrophysiology interventional cardiology. **Radiat Prot Dosimetry**; vol.117, p. 241-6
- TURRER, C. L.; FERREIRA, F. P. M. 2008. Biomateriais em Cirurgia Craniomaxilofacial: princípios básicos e aplicações - revisão de literatura. **Rev. Bras. Cir. Plást.**; vol. 23, n. 3, p. 234-9

VANO, E.; GOICOLEA, J.; GALVAN, C.; GONZALEZ, L.; MEIGGS, L.; TEN, J.I; MACAYA, C. 2001. Skin radiation injuries in patients following repeated coronary angioplasty procedures. **The British Journal of Radiology**.

VENTURINI, C. G. 2005. **Estudos do comportamento de corantes solvatocrômicos em soluções de ciclodextrinas**. Dissertação de Mestrado em Química. Centro de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Regional de Blumenau.

WAGNER, LK. 2007. Radiation injury is a potentially serious complication to fluoroscopically-guided complex interventions. **Biomed Imaging Interv J**, vol. 3, n. 2, p. 22. doi: 10.2349/bijj.3.2.e22.

WALL, B. F. 2004. Radiation protection dosimetry for diagnostic radiology patients. **Radiation Protection Dosimetry**, vol.109, p. 409-419.

WILLIAMS, M. Bismuth-carrying nanotubes show promise for CT scans. 2013. **Journal Materials Today**, 6/09/2013. Release of Rice University. Disponível em <http://www.materialstoday.com/nanomaterials/news/bismuth-carrying-nanotubes-show-promise-for-ct-sca/>

XU, J.;CHEN, M.; FU, D. 2011. Preparation of bismuth oxide/titania composite particles and their photocatalytic activity to degradation of 4-chlorophenol. **Nonferrous Met. Soc. China**, vol. 21, p. 340–345.

XU, K.; ZHOU, S.; WU, L. 2010. Dispersion of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane-functionalized zirconia nanoparticles in UV-curable formulations and properties of their cured coatings. **Progress in Organic Coatings**, vol. 67, p.302-310.

XU, X; WANG, X. 2009. Fine tuning of the sizes and phases of ZrO₂ nanocrystals. **Nano Res**, vol. 2, p. 891-902.

YAKOUMAKIS, E. N.; GIALOUSIS, G. I.; PAPADOPOULOU, D.; MAKRI, T.; PAPPOULI, A.; YAKOUMAKIS, N.; PAPAGIANNIS, P.; GEORGIU, E. 2009. Estimation of children's radiation dose from cardiac catheterizations, performed for the diagnosis or the treatment of a congenital heart disease using TLD dosimetry and Monte Carlo simulation. **Journal of Radiological Protection**, vol. 29, p. 251-261. doi:10.1088/0952-4746/29/2/011.

YIQING H., GUANGXIN G., SHUXUE Z., LIMIN W. 2011. Preparation and properties of transparent PMMA/ZrO₂ nanocomposites using 2-hydroxyethyl methacrylate as a coupling agent. **Polymer**, vol 52, p. 122-129.

YU, S.; ZHENG, W.; YU, W.; ZHANG, Y.; JIANG, Q.; ZHAO, Z. 2009. Formation mechanism of β -phase in PVDF/CNT composite prepared by the sonication method. **Macromolecules**, vol. 42, p. 8870-8874. DOI: 10.1021/ma901765j