



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR



PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

Esther Lorryne Machado Pereira

**Estudo das Propriedades de Dosimetria e Blindagem de Compósitos
Preparados com PVDF/ZrO₂-MWCNTs**

Belo Horizonte

2017

ESTHER LORRAYNE MACHADO PEREIRA

Estudo das Propriedades de Dosimetria e Blindagem de Compósitos Preparados
com PVDF/ZrO₂-MWCNTs

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais para a obtenção do grau de Mestre.

Área de concentração: Ciências das Radiações.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Oliveira de Faria

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Adriana de Souza
Medeiros Batista

Belo Horizonte

2017

| | |
|-------------------|---|
| P436e | <p>Pereira, Esther Lorryne Machado. Estudo das propriedades de dosimetria e blindagem de compósitos preparados com PVDF/ZrO₂-MWCNTs [manuscrito] / Esther Lorryne Machado Pereira. - 2017. 118 f., enc.: il.</p> <p>Orientador: Luiz Oliveira de Faria. Coorientadora: Adriana de Souza Medeiros Batista.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f.105-117.</p> <p>1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Compósitos poliméricos - Teses. 3. Radiação – Dosimetria - Teses. 4. Nanotubos de carbono - Teses. I. Faria, Luiz de Oliveira. II. Batista, Adriana de Souza Medeiros. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. IV. Título.</p> |
| CDU: 621.039(043) | |



FOLHA DE APROVAÇÃO

Estudo das Propriedades de Dosimetria e Blindagem de Compósitos Preparados com PVDF/ZrO₂-MWCNT

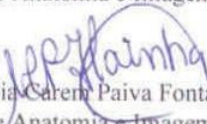
ESTHER LORRAYNE MACHADO PEREIRA

Dissertação 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 Mestre em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES.

Aprovada em 31 de janeiro de 2017, pela banca constituída pelos membros:


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


Dra. Adriana de Souza Medeiros Batista – Co-orientadora
Departamento de Anatomia e Imagem - UFMG


Profa. Crissia Caren Paiva Fontainha
Departamento de Anatomia e Imagem - UFMG


Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - UFMG

Belo Horizonte, 31 de janeiro de 2017.

DEDICATÓRIA

Dedico este Mestrado à grande mulher que sempre esteve ao meu lado, apesar da distância física. Mãe, meu amor maior, esta vitória não seria possível sem você, obrigada pelo apoio incondicional, principalmente nos momentos de incerteza, muito comuns para quem traça novos rumos.

AGRADECIMENTOS

Ao Curso de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares do Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao Prof. Dr. Luiz Oliveira de Faria, por compartilhar de seu vasto conhecimento e viabilizar a construção de um sonho.

À Prof.^a Dr.^a Adriana de Souza Medeiros Batista, co-orientadora, pelo apoio, dedicação e disponibilidade para com o andamento deste trabalho, auxiliando na caminhada rumo a minha futura profissão.

Aos amigos que fiz no decorrer desta caminhada, pelos momentos de apoio e descontração e aos velhos amigos, pela compreensão e incentivo prestado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

À Faculdade de Medicina da Universidade Federal de Minas Gerais, por gentilmente ceder a Prof.^a Dra. Adriana de Souza Medeiros Batista para minha co-orientação.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, pela infra-estrutura essencial para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, por fornecer nanotubos de carbono, matéria prima primordial para a síntese do nanocompósito.

*“A mente que se abre a uma nova
ideia jamais voltará ao seu tamanho
original.” (Albert Einstein)*

RESUMO

Nanocompósitos poliméricos constituídos por uma matriz de poli(fluoreto) de vinilideno (PVDF) reforçada com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e óxido de zircônia (ZrO_2) foram produzidos com a finalidade de testá-los para aplicação em dosimetria gama de altas doses e blindagem de radiação X. Para o primeiro objetivo, os nanocompósitos sintetizados foram submetidos à radiação gama com doses entre 1 kGy e 3000 kGy. Foram realizadas caracterizações desses nanocompósitos por intermédio das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Utilizando-se da técnica de FTIR foram identificados dois picos cuja intensidade de absorção varia linearmente com a dose de radiação gama na faixa entre 400 kGy e 2750 kGy, sendo eles: 1715 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} . Estes picos estão associados aos modos vibracionais de estiramento da ligação C=C em $=CF_2-CH=CF-CH_2$ (1715 cm^{-1}) e ao estiramento de dímeros da ligação C=O em $-CF_2-CH_2-COOH$ (1730 cm^{-1}). Os coeficientes de correlação do ajuste linear foram 0,99354 e 0,9945, respectivamente, qualificando o nanocompósito PVDF/0,05% ZrO_2 /0,08% MWCNT como um ótimo candidato para ser usado como dosímetro de altas doses gama. Com as análises dos materiais pós-irradiados, constatou-se uma preservação do grau de ordem cristalina do polímero ao processo de irradiação, em comparação ao PVDF puro irradiado com as mesmas doses, através das imagens de MEV e acompanhando o decréscimo no valor do calor latente de fusão (L_M). Como segundo objetivo proposto, foi realizado o teste de atenuação aos raios X, utilizando-se da técnica de DRX. As medidas de atenuação foram realizadas utilizando feixes monocromáticos de raios X emitidos por tubos de Co, Cu, Mo e Ag, com fótons de energia equivalentes a 6,5 keV, 8,5 keV, 17,5 keV e 22,1 keV. Calculando-se os valores de coeficiente de atenuação da radiação, as amostras com 1,0 mg e 1,5 mg de MWCNT apresentaram valores semelhantes, 76,2%, enquanto a amostra com 0,5 mg de MWCNT apresentou 12,9%, para fótons com energia de 6,5 keV. Para efeito comparativo a outros materiais gráfiticos, amostras sem a presença de ZrO_2 foram produzidas e testadas pela técnica de DRX com feixe monocromático de 8,5 keV.

Palavras-chave: MWCNT, nanocompósitos poliméricos, dosimetria gama.

ABSTRACT

Polymer-based nanocomposites made of a poly(vinylidene fluoride) [PVDF] homopolymer matrix filled with multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and zirconia (ZrO_2) were prepared, in order to investigate them for high gamma dose dosimetry and radiation shielding purposes. For dosimetry applications, the nanocomposites were exposed to gamma doses ranging from 1 kGy to 3 kGy. Samples were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier-transform infrared and ultraviolet spectrophotometry (FTIR and UV-Vis), Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS), Field-emission electron microscopy (FE-SEM) and Differential Scanning Calorimetry. FTIR data revealed two distinct absorption peaks, centered at 1715 cm^{-1} and 1730 cm^{-1} , whose absorption intensities have a linear behavior with gamma doses ranging from 400 kGy to 2750 kGy. These peaks were associated to the stretching vibrational modes of radio-induced C=C chemical bonds in $=CF_2-CH=CF-CH_2$ (1715 cm^{-1}) and to the dimer stretching of C=O bonds in $-CF_2-CH_2-COOH$ (1730 cm^{-1}). The linear fitting correlation coefficients were 0.99354 and 0.9945, respectively, suggesting that the PVDF/0.05% ZrO_2 /0.08% MWCNT nanocomposites are good candidates to be used as a high gamma dose dosimeter. The material post-irradiation analyses with DSC and SEM techniques revealed an increase in the nanocomposite crystalline stability, when compared to the pristine PVDF irradiated at the same conditions. This feature was inferred from a smaller decrease detected in the melting latent heat (L_M). The radiation shielding characterization was performed by using the X-ray beam of a XRD equipment. The X-ray beams emitted from Co, Cu, Mo and Ag tubes provided monochromatic photons with energies of 6.5, 8.5, 17.5 and 22.1 keV, respectively. The better mass attenuation coefficient was measured for the samples with 1.0 mg and 1.5 mg of MWCNT, i.e. 76.2%, at 6.5 keV. The attenuation for the sample with 0.5 mg of nanotubes was 12.9% at the same energy. For comparison purposes with another graphitic materials, the radiation attenuation of composites produced without the presence of ZrO_2 were also investigated for photons with energy of 8.5 keV.

Keywords: MWCNT, polymer nanocomposites, gamma dosimetry.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 2.1 - Representação das diferentes formas estruturais das cadeias moleculares dos polímeros | 29 |
| FIGURA 2.2 - Diagrama esquemático de uma esferulita | 30 |
| FIGURA 2.3 - Polimerização do poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF | 31 |
| FIGURA 2.4 - Estrutura e dimensões típicas de polímeros cristalinos | 32 |
| FIGURA 2.5 - Possíveis conformações dos monômeros do PVDF | 33 |
| FIGURA 2.6 - Representação esquemática da conformação molecular da fase α do PVDF (a) e de sua célula unitária (b). Onde H é o átomo de Hidrogênio, F é o átomo de Flúor e C é o átomo de Carbono | 34 |
| FIGURA 2.7 - Representação esquemática da conformação molecular da fase β polar do PVDF (a) e de sua célula unitária (b) | 35 |
| FIGURA 2.8 - Representação esquemática da conformação molecular da fase γ do PVDF | 35 |
| FIGURA 2.9 - Representação esquemática da célula unitária da fase δ do PVDF ... | 36 |
| FIGURA 2.10 - Espectro de DRX baseado em simulação teórica das quatro fases do PVDF | 37 |
| FIGURA 2.11 - Diferença entre os Nanotubos de Carbono: a) CNT de paredes simples (extremidades preenchidas com metade de uma molécula de fulereno), b) CNT de paredes múltiplas | 38 |
| FIGURA 2.12 - Quiralidade dos nanotubos de carbono. a) Armchar, b) Zig-Zag, c) Quiral | 38 |
| FIGURA 2.13 - Desenho esquemático mostrando o mecanismo de formação da fase β do PVDF induzido pela interação de Van der Waals entre a cadeia externa do MWCNT recoberta com ZrO_2 e os átomos de flúor da cadeia do polímero | 40 |
| FIGURA 2.14 - Representação esquemática da Lei do inverso do quadrado da distância | 48 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 2.15 - Processos de degradação gerados pela interação da radiação com o polímero | 50 |
| FIGURA 3.1 - Amostras do lote piloto, durante o processo de secagem, mostrando a falta de homogeneidade das amostras com maior quantidade de MWCNT. | 52 |
| FIGURA 3.2 - Amostras utilizadas para definir a proporção das amostras padrão. ... | 53 |
| FIGURA 3.3 - Lote de amostras padrão (PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT), durante a após o processo de evaporação do solvente | 53 |
| FIGURA 3.4 - Diagrama esquemático do processo de síntese das amostras | 54 |
| FIGURA 3.5 - Desenho esquemático da câmara de irradiação do LIG - CDTN..... | 56 |
| FIGURA 3.6 - Difratorômetro de raios X do Laboratório de Difração de Raios X – CDTN..... | 58 |
| FIGURA 3.7 - Esquema de utilização do feixe do tubo de raios X de um equipamento de DRX para realização do teste de atenuação aos raios X..... | 59 |
| FIGURA 3.8 - Equipamento de DSC Q10 TA Instruments do Laboratório de Síntese – CDTN..... | 60 |
| FIGURA 3.9 - Equipamento de MEV do Laboratório de Microscopia Eletrônica – CDTN..... | 62 |
| FIGURA 3.10 - Equipamento de Espectroscopia de absorção no UV-Vis - CDTN ... | 63 |
| FIGURA 3.11 - Equipamento de Espectroscopia FTIR - CDTN. | 65 |
| FIGURA 4.1 - Espectros UV-Vis comparativo das amostras contendo PVDF puro, PVDF/ZrO ₂ e PVDF/ZrO ₂ -MWCNTs com 0,5, 1,0 e 1,5 ml de MWCNTs..... | 66 |
| FIGURA 4.2- Deconvolução do espectro de UV-Vis da amostra de PVDF/ZrO ₂ /0,5ml de MWCNTs, mostrando os picos de absorção em 194, 223, 235 e 255 nm, obtidos após o ajuste do pico..... | 67 |
| FIGURA 4.3 - Espectro de FTIR da amostra de PVDF puro, PVDF/ZrO ₂ e PVDF/ZrO ₂ /1,0 ml de MWCNTs não irradiadas, nos comprimentos de onda entre 400 a 1200 cm ⁻¹ , com destaque para o pico em 695 cm ⁻¹ | 68 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 4.4 - Espectros de FTIR da amostra pura de PVDF, PVDF/ZrO ₂ e PVDF/ZrO ₂ /1,0 ml de MWCNTs, mostrando o aparecimento de novas bandas de absorção | 69 |
| FIGURA 4.5 - Difratoograma das amostras de PVDF puro (a), PVDF/ZrO ₂ /0.5 ml de MWCNTs, PVDF/ZrO ₂ / 1,0 ml de MWCNTs (b) não irradiadas | 70 |
| FIGURA 4.6 - Difratoogramas das amostras de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT (a) e de PVDF/0,05% ZrO ₂ (b) não irradiadas e das amostras de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT irradiada com 1500 kGy (c), 2000 kGy (d) e 2250 kGy (e) | 71 |
| FIGURA 4.7 - Termogramas comparativos entre a amostras de PVDF puro não irradiada e amostras | 72 |
| FIGURA 4.8 - Representação do surgimento de duas fases cristalinas distintas na cadeia do PVDF, após o processo de irradiação | 73 |
| FIGURA 4.9 - Termograma dos nanocompósitos de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiados com doses entre 0 kGy e 2750 kGy..... | 74 |
| FIGURA 4.10 - MEV do PVDF puro não irradiado. | 76 |
| FIGURA 4.11 - MEV do PVDF puro irradiado com 100 kGy | 77 |
| FIGURA 4.12 - MEV do PVDF puro irradiado com 2250 kGy. | 77 |
| FIGURA 4.13 - MEV amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 250 kGy..... | 78 |
| FIGURA 4.14 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 250 kGy, com magnificação mostrando o emaranhado de MWCNTs..... | 78 |
| FIGURA 4.15 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 250 kGy, com uma área de 200 nm, onde (a) possui uma magnificação de 40.000 K X, (b) possui uma magnificação de 80.000 K X e (c) possui uma magnificação de 160.000 K X | 79 |
| FIGURA 4.16 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 500 kGy, com área equivalente a 2 µm..... | 79 |
| FIGURA 4.17 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 500 kGy, com área equivalente a 1 µm..... | 80 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 4.18 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 500 kGy, com área equivalente a 2 µm e magnificação de 40.00 K X..... | 80 |
| FIGURA 4.19-MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 750 kGy, com área equivalente a 1 µm. | 81 |
| FIGURA 4.20 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 750 kGy, com área equivalente a 200 nm..... | 81 |
| FIGURA 4.21 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 750 kGy, com área equivalente a 100 nm..... | 82 |
| FIGURA 4.22 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 1250 kGy, com área equivalente a 1 µm, mostrando as esferulitas do PVDF preservadas. | 82 |
| FIGURA 4.23 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 1250 kGy, com área equivalente a 200 nm..... | 83 |
| FIGURA 4.24 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 2000 kGy, com área equivalente a 1 µm, mostrando as esferulitas do PVDF preservadas | 83 |
| FIGURA 4.25 - EDS da amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 900 kGy, com área equivalente a 1 µm..... | 84 |
| FIGURA 4.26 - Mapa químico gerado a partir da técnica de EDS | 85 |
| FIGURA 4.27 - Interação da radiação com a cadeia polimérica, levando a formação de um simpleto..... | 85 |
| FIGURA 4.28 - Espectros comparativos de UV-Vis de uma amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT não irradiada e irradiada com 500, 1000, 2000 e 2250 kGy | 86 |
| FIGURA 4.29 - Espectro de UV-Vis de uma amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiada com 1000 kGy, demonstrando os picos de absorção em 194, 223, 235 e 274 nm, obtidos após o ajuste do pico..... | 87 |
| FIGURA 4.30 - Espectrogramas comparativos de FTIR de uma amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT não irradiada e irradiada com doses distintas, demonstrando os picos de absorção em 490, 508 e 840 cm ⁻¹ | 90 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 4.31 - Espectrogramas comparativos de FTIR de uma amostra de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT não irradiada e irradiada com doses de 700, 1000 e 2250 kGy, para estudo dosimétrico..... | 91 |
| FIGURA 4.32 - Principais mecanismos de degradação do monômero do PVDF, isto é CH ₂ -CF ₂ em uma cadeia de P(VDF-HFP). | 91 |
| FIGURA 4.33 - Deconvolução de um espectro de FTIR de uma amostra padrão irradiada com 1000 kGy, mostrando a diferenciação dos picos equivalentes aos mecanismos de degradação do polímero | 92 |
| FIGURA 4.34 - Relação dose x absorvância na banda equivalente a 1715 cm ⁻¹ | 93 |
| FIGURA 4.35 - Relação dose x absorvância na banda equivalente a 1730 cm ⁻¹ | 94 |
| FIGURA 4.36 - Estudo da reprodutibilidade utilizando amostras de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiadas com 2000 kGy..... | 95 |
| FIGURA 4.37 - Curva de calibração plotada através de dados fornecidos pelo LIG – CDTN..... | 97 |
| FIGURA 4.38 - Curva de calibração plotada através de dados experimentais levantados através da irradiação das amostras de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT no LIG – CDTN..... | 98 |
| FIGURA 4.39 - Percentagem de atenuação do feixe incidente em amostras de PVDF/ZrO ₂ /MWCNT em três proporções distintas de MWCNT, com feixes de energia de 6,5 keV, 17,5 keV e 22,1 keV..... | 99 |
| FIGURA 4.40 - Percentagem de atenuação do feixe incidente em amostras com variação do número de camadas de PVDF/ZrO ₂ /0,5 mg de MWCNT, expostas a um feixe de energia equivalente a 22,1 keV | 100 |
| FIGURA 4.41 - Intensidade máxima do pico de difração em amostras com variação do número de camadas de PVDF/ZrO ₂ /0,5 mg de MWCNT, expostas a um feixe de energia equivalente a 22,1 keV..... | 101 |
| FIGURA 4.42 - Cálculo da percentagem de atenuação do feixe incidente com energia de 6,5 keV para a Amostra 3 (PVDF/ZrO ₂ /1,5 mg de MWCNT), com espessuras variando de 0 μm a 300 μm..... | 102 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 4.43 - Cálculo da percentagem de atenuação do feixe incidente com energia de 17,5 keV para a Amostra 3 (PVDF/ZrO ₂ /1,5 mg de MWCNT), com espessuras variando de 0 µm a 1000 µm | 102 |
| FIGURA 4.44 - Variação do coeficiente de atenuação de massa para as amostras de 50 mg de PVDF e 1 mg de MWCNT, 50 mg de PVDF e 1 mg de Grafite Pirolítico e 50 mg de PVDF e 1 mg de Fuligem, expostas a um feixe de energia equivalentes a 8,5 keV..... | 103 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 4.1 - Dados comparativos dos termogramas de DSC | 74 |
| TABELA 4.2 - Dados da temperatura de fusão cristalina do pico principal e secundário das amostras de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT irradiadas com doses entre 100 kGy e 2750 kGy | 75 |
| TABELA 4.3 - Dados comparativos do calor latente de fusão entre amostras de PVDF puro e PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT irradiados nas mesmas condições..... | 75 |
| TABELA 4.4 - Dados obtidos através do EDS..... | 84 |
| TABELA 4.5 - Modos ativos no infravermelho das fases do PVDF..... | 88 |
| TABELA 4.6 - Desvanecimento nos valores de absorção de duas amostras de PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT, irradiadas com 1250 kGy.. | 95 |
| TABELA 4.7 - Absorção no FTIR das bandas em 1715 cm ⁻¹ e 1730 cm ⁻¹ de três amostras irradiadas com 2000 kGy. | 96 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|---|
| AIEA | Agência Internacional de Energia Atômica |
| CCVD | Deposição química de vapor |
| CDTN | Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear |
| CNT | Nanotubo de carbono |
| CSR | Camada semi-redutora |
| Co-60 | Cobalto 60 |
| DMAc | Dimetilacetamida |
| DRX | Difração de raios X |
| DSC | Calorimetria exploratória diferencial |
| FTIR | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier |
| IV | Infravermelho |
| LabCoN | Laboratório de Combustível Nuclear |
| LIG | Laboratório de Irradiação Gama |
| LQN | Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MWCNT | Nanotubo de carbono de paredes múltiplas |
| NASA | Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço |
| PAPb | Poli(metacrilato de chumbo) |
| PEAD | Polietileno de alta densidade |

| | |
|------------------|--|
| P3HT | Poli(3-hexiltiofeno) |
| PVC | Policloreto de polivinila |
| PVDF | Poli(fluoreto de polivinilideno) |
| SWCNT | Nanotubo de carbono de parede única |
| TGA | Termogravimétrica |
| TiO ₂ | Dióxido de titânio |
| UV-Vis | Espectroscopia no ultravioleta-visível |
| ZrO ₂ | Óxido de zircônio |

LISTA DE EQUAÇÕES

| | |
|---|----|
| 2.1 - $M_{\text{pol}} = nM_u$ | 29 |
| 2.2 - $D = \frac{d\bar{\epsilon}}{dm}$ [Gy]..... | 44 |
| 2.3 - $D' = \frac{dD}{dt}$ [Gy. s ⁻¹]..... | 45 |
| 2.4 - $I = I_0 \times e^{-(\mu x)}$ | 47 |
| 2.5 - $\mu = \frac{0,693}{X_{1/2}}$ | 47 |
| 2.6 - Massa por unidade de área ($\frac{g}{cm^2}$) = espessura (cm) x densidade ($\frac{g}{cm^3}$)..... | 47 |
| 2.7 - Coeficiente de atenuação de massa ($\frac{\mu}{\rho}$) = $\frac{\text{coeficiente de atenuação linear } (\mu)}{\text{densidade } (\rho)}$ | 48 |
| 2.8 - $\frac{I_1}{I_2} = \frac{d_2^2}{d_1^2}$ | 49 |
| 2.9 - $I_n = \frac{d_n^2}{d_1^2}$ | 49 |
| 3.1 - $n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$ | 57 |
| 3.2 - $A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right)$ | 64 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 22 |
| 1.1 JUSTIFICATIVA | 25 |
| 1.2 OBJETIVOS | 27 |
| 1.2.1 OBJETIVO GERAL..... | 27 |
| 1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 28 |
| 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO..... | 28 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 29 |
| 2.1 POLÍMEROS..... | 29 |
| 2.1.1 O POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) | 30 |
| 2.1.2 FASES DE CRISTALIZAÇÃO DO PVDF | 33 |
| 2.2 NANOTUBOS DE CARBONO..... | 37 |
| 2.3 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA COM ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO | 41 |
| 2.4 DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSES..... | 43 |
| 2.4.1 GRANDEZAS E UNIDADES | 44 |
| 2.4.1.1 DOSE ABSORVIDA | 44 |
| 2.4.1.2 TAXA DE DOSE ABSORVIDA | 45 |
| 2.4.1.3 SISTEMAS DOSIMÉTRICOS..... | 45 |
| 2.5 ATENUAÇÃO DA RADIAÇÃO | 47 |
| 2.6 LEI DO INVERSO DO QUADRADO DA DISTÂNCIA..... | 48 |
| 2.7 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM MATERIAIS POLIMÉRICOS | 49 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 51 |
| 3.1 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS..... | 51 |
| 3.1.1 LOTE DE AMOSTRAS PILOTO PARA DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSE | 51 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3.1.2 | DEFINIÇÃO DA AMOSTRA PADRÃO PARA USO EM DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSES | 52 |
| 3.1.3 | PREPARO DAS AMOSTRAS PARA USO EM DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSES | 53 |
| 3.1.4 | PREPARO DAS AMOSTRAS PARA USO EM BLINDAGEM DE RAIOS X | 55 |
| 3.2 | PROCESSO DE IRRADIAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PARA USO EM DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSES | 56 |
| 3.3 | MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS E TESTE DE ATENUAÇÃO AOS RAIOS X..... | 57 |
| 3.3.1 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X | 57 |
| 3.3.2 | CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL | 59 |
| 3.3.3 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..... | 61 |
| 3.3.4 | ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL | 62 |
| 3.3.5 | ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER..... | 64 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 66 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO LOTE PILOTO | 66 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT E AVALIAÇÃO QUANTO AO SEU USO EM DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSES | 70 |
| 4.2.1 | RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DRX | 70 |
| 4.2.2 | RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DSC | 72 |
| 4.2.3 | RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MEV | 76 |
| 4.2.4 | RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE UV-Vis..... | 85 |
| 4.2.5 | RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FTIR..... | 87 |
| 4.2.5.1 | CARACTERIZAÇÃO DA FASE CRISTALINA DO PVDF NO NANOCOMPÓSITO..... | 87 |

| | |
|--|------------|
| 4.2.5.2 ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS DO NANOCOMPÓSITO | 90 |
| 4.2.5.3 REPRODUTIBILIDADE, DESVANECIMENTO DO SINAL E DEPENDÊNCIA DA TAXA DE DOSE | 94 |
| 4.3 RESULTADOS DOS TESTES DE BLINDAGEM AOS RAIOS X | 98 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 104 |

1. INTRODUÇÃO

A constante busca por novas e melhores propriedades físicas e químicas e a obtenção de materiais mais resistentes e duráveis são alguns fatores que levaram ao aumento progressivo no desenvolvimento de nanomateriais.

Materiais nanoestruturados, por definição, são aqueles que apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica e encontram-se abaixo de seu tamanho crítico. Nesta escala de tamanho, estes materiais apresentam propriedades antes não previstas quando em tamanho micro ou macroscópico^[1-3]. Todas as propriedades dos materiais sejam elas ópticas, elétricas, magnéticas, dentre outras, manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado crítico. Estando as partículas do material abaixo deste tamanho crítico, tais propriedades tornam-se diferenciadas, sendo que, para uma mesma propriedade, o tamanho crítico é diferente para cada material^[2,4].

Nanocompósitos são materiais híbridos, formados pela junção de dois ou mais materiais de natureza distinta, onde pelo menos um dos componentes encontra-se em escala nanométrica, originando um material de desempenho superior ao de seus componentes de forma individual. Da mesma forma que compósitos convencionais, um dos componentes atua como matriz e o outro como carga dispersa^[5]. A fase matriz usualmente possui maior ductilidade e menor resistência mecânica em relação à fase dispersa. Assim a união sinérgica das propriedades das fases constituintes do compósito normalmente envolve a proteção mecânica de um material frágil, porém altamente resistente em uma matriz cujas propriedades são potencializadas com o acréscimo de resistência conferida pela fase dispersa^[6].

Dentre os mais distintos nanocompósitos destacam-se os que possuem matriz polimérica. Esses materiais possuem potencial para substituir os materiais poliméricos tradicionais em diversas aplicações, como por exemplo, a geração de produtos mais leves e resistentes na indústria automobilística. Um polímero de grande destaque é o poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF, graças às suas propriedades piro e piezelétricas, bem como por sua excelente estabilidade química e resistência mecânica, combinadas ao fácil processamento deste material^[7,8]. A incorporação de cargas inorgânicas ou diferentes nanocargas em matriz de PVDF

tem sido realizada com a finalidade de elaboração de compósitos ou nanocompósitos de desempenho superior, uma vez que esses materiais promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química entre eles^[5].

Desde a sua descoberta em 1991 pelo físico japonês Sumioliijima^[9], os nanotubos de carbono, em inglês *Carbon Nanotubes* (CNT), tem sido extensivamente alvo de pesquisas em diversos campos da ciência. CNTs são estruturas cilíndricas formadas por átomos de carbono dispostos na forma de folhas de grafeno enroladas; podem ser de paredes múltiplas, em inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes* (MWCNT) ou de parede única, em inglês *Single-Walled Carbon Nanotubes* (SWCNT).

As excelentes propriedades físicas e mecânicas desses materiais nanoestruturados promovem grande interesse em utilizá-los como cargas em matrizes poliméricas. O grande desafio, no entanto, é melhorar o grau de ligação e alinhamento dos CNTs à matriz polimérica, fazendo com o que o uso de óxidos metálicos seja uma boa estratégia para superá-lo^[10]. Através da incorporação de CNTs em polímeros originam-se materiais com resistência mecânica mais elevada, maior estabilidade térmica, e também com melhores propriedades elétricas e ópticas^[11-14].

Procedimentos que utilizam radiação ionizante de alta energia, tais como fontes de Cobalto 60 (Co-60, E=1,25 MeV) e aceleradores de elétrons (E=3,0 MeV), para a modificação e esterilização de materiais, desinfestação e preservação de alimentos e outras aplicações diversas já são consolidados. Entretanto, um bom sistema dosimétrico se faz essencial para a validação e controle desses processos, assegurando a qualidade dos produtos irradiados. Medeiros *et al.* (2012) e (2013) realizou estudos sobre o uso do PVDF para dosimetria gama de altas doses. O potencial dosimétrico deste polímero foi demonstrado através da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), acompanhando os picos de absorção em 1730 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} e por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), acompanhando a diminuição do calor latente de fusão cristalina em relação à dose de radiação aplicada^[15-17].

Por base nesses estudos, um nanocompósito formado por matriz polimérica de PVDF com adição de CNTs, além de servir como dosímetro para altas doses,

pode ter sua faixa de dose ampliada devido à maior resistência adquirida à radiação ionizante.

O avanço das aplicações das radiações também tornou necessário a tomada de medidas visando garantir o uso seguro das radiações ionizantes pelo ser humano, baseado nos efeitos biológicos gerados pela mesma.

Os princípios fundamentais de proteção radiológica são regras simples com o intuito de garantir a segurança em áreas de radiação para indivíduos ocupacionalmente expostos e minimizar a dose de radiação para o público. Assim, parâmetros como o tempo de exposição, a distância da fonte e a blindagem da radiação são fatores importantes para a radioproteção^[18].

Materiais capazes de absorver ou atenuar um feixe de radiação que neles incide podem ser utilizados para blindagem. Em se tratando de radiação eletromagnética ionizante não é possível barrar totalmente a transmissão da radiação, apenas atenuá-la. Assim o grau de atenuação deste tipo de radiação depende de fatores diversos, como a natureza do material que compõe a blindagem, a geometria da medição a ser feita, a forma geométrica da fonte, a energia da radiação incidente e a espessura da barreira^[19].

Recentemente, alguns pesquisadores vêm demonstrando que os CNTs apresentam propriedades de atenuação da radiação ionizante para algumas qualidades de radiação. Por exemplo, Karthik *et al.* (2007) relataram que compósitos à base de SWCNT são capazes de blindar completamente a entrada de radiação de prótons com energia de 800 MeV em naves e satélites espaciais^[20], o que demonstra o potencial uso de materiais poliméricos reforçados com CNTs como blindagem de radiação. Desta forma, neste trabalho também pretende-se estudar a eficiência de atenuação para altas doses em compósitos estruturados com CNTs.

De forma simplificada, para o nanocompósito desenvolvido neste trabalho foi escolhido o PVDF como matriz devido a suas interessantes propriedades ferroelétricas e de processabilidade^[21,22]. Como carga dispersa foram escolhidos o MWCNT, por adicionar propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas significativas em polímeros^[10,23,24] e o ZrO₂, por conhecidamente auxiliar na dispersão homogenia dos MWCNTs, além de auxiliar a cristalização do polímero na fase β ^[10].

1.1 JUSTIFICATIVA

A aplicação das radiações ionizantes está presente nos mais diversos setores da atividade humana, como indústria, agricultura, saúde, energia, dentre outras. Visando a segurança e a qualidade dessas aplicações a dosimetria e a blindagem das radiações tornaram-se processos indispensáveis, uma vez que todas as atividades que envolvam o uso das radiações devem ser monitoradas. A radioproteção é uma atividade essencial aos seres humanos.

Através da dosimetria é possível obter-se a medida da dose absorvida ou da dose de radiação fornecida a um sistema, isso devido à correlação entre a dose e o efeito causado pela interação da radiação com a matéria. Este efeito em materiais processados, como compósitos estruturados metálicos, tem uma melhor caracterização em termos de dose absorvida, ou seja, energia absorvida por unidade de massa do material^[19,25,26].

Uma vez que a dosimetria permite estabelecer valores quantitativos induzidos pela interação da radiação com a matéria (correlacionados às suas mudanças físicas, químicas ou biológicas) é possível estabelecer-se uma metodologia no processo a ser executado, atendendo às especificações da legislação, de forma a permitir a reprodutibilidade por outras instalações industriais^[19,27,28].

O uso da dosimetria para o controle dos processos de irradiação de altas doses tornou-se essencial visto o crescente uso de irradiadores gama de grande porte, com aplicações que vão desde a esterilização de materiais, modificação de produtos industriais e indução de cores em gemas até o tratamento de sangue e hemoderivados e desinfestação e preservação de alimentos. Logo, faz-se necessário uma adequação dos sistemas dosimétricos para os respectivos irradiadores e processos de irradiação, promovendo a validação e o controle desses processos e garantindo a qualidade e a segurança dos produtos irradiados^[29].

Os sistemas dosimétricos, por estarem associados às certificação das doses recebidas nos processos de irradiação, tornam importante o desenvolvimento e a melhoria dos dosímetros já existentes no mercado. Isso porque, doses muito altas, podem aumentar a probabilidade de danos irreversíveis ao material, e doses insatisfatórias não seriam capazes de produzir o efeito almejado. Outro ponto crucial

é o grande interesse da indústria por dosímetros de baixo custo de aquisição e leitura, fácil utilização e que possuam alta confiabilidade^[30].

É importante salientar que as respostas dos dosímetros de rotina são frequentemente influenciadas por diversos fatores, como a temperatura de irradiação, taxas de dose e tempo pós-irradiação. Assim, o entendimento e a quantificação destes parâmetros possibilitam a melhora no controle de qualidade dos processos de irradiação.

Estudos sobre nanocompósitos de matriz polimérica acrescidos de nanotubos de carbono têm sido realizados, uma vez que essas alterações nas propriedades dos materiais oferecem aplicações tecnológicas antes não previstas para os mesmos individualmente^[5]. Dentre as inúmeras aplicações desses nanocompósitos podemos citar a utilização nos setores automobilístico, aeroespacial, têxtil, biomédico e de alimentos. Algumas dessas aplicações exigem que o material seja resistente à radiação ionizante.

A título de exemplo podemos citar o uso de radiação ionizante para reticulação do material que serve de revestimento de fios e cabos elétricos a serem empregados principalmente nas indústrias automobilística, eletroeletrônica e aeroespacial^[31]. No setor aeroespacial, materiais nanoestruturados estão sendo amplamente estudados, graças às suas propriedades de leveza, resistência e estabilidade térmica, uma vez que esta é uma área com aplicações que exigem alto desempenho dos materiais^[32]. Estudos da *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) sobre a viabilização da construção de um elevador espacial, que permitiria transportar materiais e, eventualmente, pessoas, em alta órbita sem o uso de foguetes, está em desenvolvimento desde 1990 e os CNTs estão sendo considerados para a construção do cabo deste elevador, em decorrência de suas propriedades^[33].

Da mesma forma, pode-se utilizar de radiação ionizante para esterilização de produtos cirúrgicos, médicos e farmacêuticos, eliminando assim os microorganismos nocivos à saúde^[34]. Com base em suas propriedades, incluindo sua biocompatibilidade e alta resistência ao processo de irradiação, o PVDF vem sendo utilizado em suturas cardíacas^[35].

Compósitos formados por matriz polimérica reforçados com nanomateriais vêm sendo estudados quanto à sua aplicação como materiais de blindagem de radiação X. A copolimerização do Poli(metacrilato de metila) com chumbo, formando o Poli(metacrilato de chumbo) (PAPb), para lentes oftálmicas dedicadas à proteção radiológica é um exemplo de aplicação. Embora tenham conseguido uma redução de 50% dos raios X incidentes, os dados obtidos indicaram que a quantidade de PAPb necessária para obtenção das amostras era excessivo, tornando-as quebradiças^[36].

Polímeros condutores intrínsecos têm demonstrado potencial em blindagem de radiação eletromagnética, porém com energias bem inferiores aos raios X, sendo úteis nas áreas de interferência eletromagnética e de absorção de micro-ondas^[37]. Em contrapartida, propriedades de blindagem foram identificadas em materiais compósitos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) reforçado com fibras e MWCNT com Dióxido de Titânio (TiO₂), tendo sido comprovada sua eficiência na atenuação de raios X^[38].

Deste modo, o interesse principal desse trabalho está na obtenção de nanocompósitos de matriz de PVDF, acrescidos de MWCNT e ZrO₂ como alternativa para aplicação em dosimetria de altas doses, blindagem de raios X e revestimento de materiais expostos a altas doses de radiação. Uma breve abordagem teórica de cada um dos temas até aqui tratados será feita de forma específica na sessão de Revisão de Literatura.

1.2 OBJETIVOS

Este estudo propõe atender ao objetivo geral e aos objetivos específicos descritos a seguir.

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar nanocompósitos formados por PVDF, MWCNT e ZrO₂, para utilização em dosimetria gama de altas doses e em blindagem para raios X.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer a proporção adequada de MWCNTs e ZrO_2 em matriz de PVDF para produção de um nanocompósito com melhores propriedades físicas e estabilidade estrutural.
- Caracterizar os materiais produzidos utilizando das técnicas de MEV, DSC, DRX, UV-Vis e FTIR.
- Testar os materiais produzidos para aplicação em dosimetria gama de altas doses, irradiando os mesmos com doses entre 1kGy e 3.000 kGy em uma fonte de Cobalto 60 de alta atividade.
- Analisar a influência da adição de MWCNTs no aumento da radiorresistência do material produzido.
- Testar os materiais produzidos para aplicação em blindagem de raios X.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O assunto aqui apresentado está organizado de forma que no próximo capítulo serão discutidos os aspectos teóricos pertinentes ao trabalho. No capítulo 3, será abordada a metodologia utilizada. No capítulo 4, serão apresentados os resultados obtidos no trabalho. No capítulo 5, serão retratadas as conclusões obtidas através das análises dos resultados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLÍMEROS

Os polímeros possuem diversas aplicações de acordo com suas propriedades estruturais, térmicas, físicas, mecânicas, dentre outras, que vão desde a medicina até a engenharia. Estão presentes em vestimentas, embalagens, carros, cartões de crédito e na comunicação, fazendo com que grande parte da atividade humana atual utilize materiais que possuem polímeros como componente.

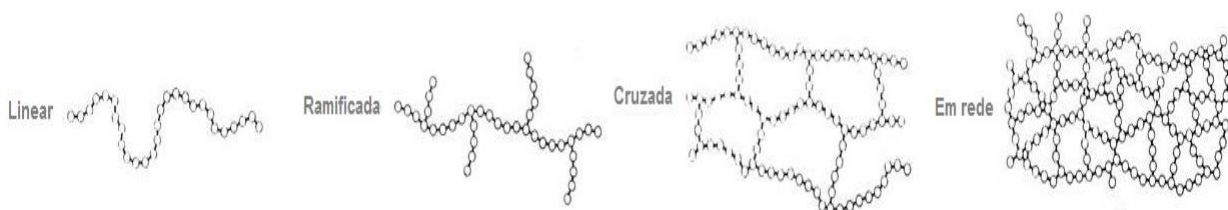
Na natureza encontram-se diversos tipos de polímeros, como por exemplo: o algodão, a madeira e a celulose. A constante busca por materiais que pudessem reproduzir as propriedades encontradas em polímeros naturais e o avançar da tecnologia fez surgir então os denominados polímeros sintéticos, tais como a borracha, o nylon e o Poli(Fluoreto de Vinilideno)^[39].

Um polímero é composto por macromoléculas formadas por um vasto número de unidades moleculares repetidas, denominadas meros^[40]. O número de meros na cadeia polimérica determina o grau de polimerização. Este, em regra, é simbolizado pela letra n . A massa molecular do polímero (M_{pol}) equivale ao produto do grau de polimerização (n) e da massa molecular da unidade monomérica (M_u), expressa através da equação a seguir:

$$M_{pol} = nM_u \quad (2.1)$$

As características físicas de um polímero são observadas através da M_{pol} , forma molecular e também da estrutura das cadeias moleculares, que podem ser lineares, ramificadas, cruzadas ou em rede (FIGURA 2.1).

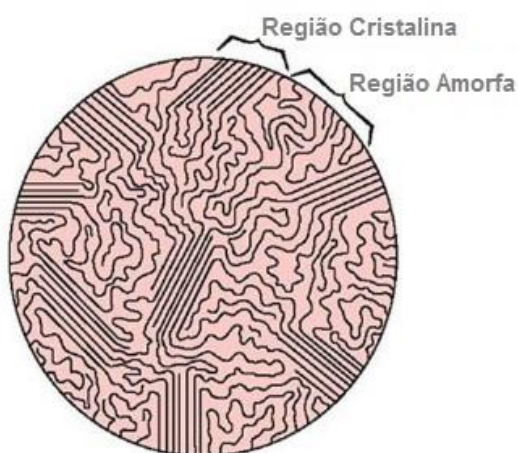
FIGURA 2.1 - Representação das diferentes formas estruturais das cadeias moleculares dos polímeros.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Pode-se classificar inicialmente um polímero em homopolímero ou copolímero. Um homopolímero provem de uma única unidade repetitiva monomérica, já um copolímero provem de duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes. Em consequência do seu tamanho e, por vezes, de sua complexidade, moléculas de polímeros são parcialmente cristalinas (ou semicristalinas), tendo regiões cristalinas dispersas dentro do remanescente amorfo (FIGURA 2.2)^[41]. O grau de cristalinidade é assim uma importante propriedade de materiais poliméricos, expresso em percentagem, pela relação estequiométrica entre a fase cristalina e a fase amorfa^[42].

FIGURA 2.2 - Diagrama esquemático de uma esferulita.



Fonte: Adaptado de MARTOS, 2014.

2.1.1 O POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)

O monômero fluoreto de vinilideno (VDF) é um gás presente em condições normais de pressão e de temperatura, relativamente estável e de baixa toxicidade. A preparação do polímero Poli(Fluoreto de Vinilideno) - PVDF envolve reações de adição deste monômero a outras unidades monoméricas. Sua polimerização (FIGURA 2.3)^[43] ocorre a partir de um radical livre que é adicionado de forma a obter uma cadeia de radicais livres crescente, até se obter um alto peso molecular^[44].

O PVDF é um homopolímero linear semicristalino, formado por repetições do monômero $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ ^[45], sintetizado pela primeira vez no início do século passado, de

peso molecular equivalente a 105 g/mol, o que corresponde a 2000 unidades repetitivas de monômeros^[17].

FIGURA 2.3 - Polimerização do Poli(Fluoreto de Vinilideno) – PVDF.



Fonte: Adaptado de COLE-PARMER, 2016.

Em 1969, descobriu-se que este polímero possui significativas propriedades piezoelétricas submetendo-o a um estiramento mecânico seguido de exposição à ação de um campo elétrico externo. Por volta de 1971^[46] iniciou-se os estudos sobre suas propriedades piroelétrica^[47] e ópticas.

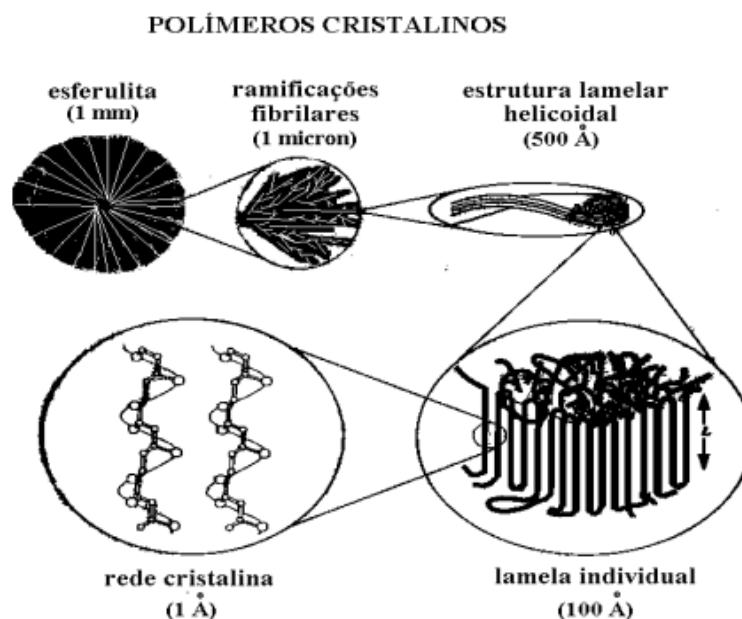
Sendo assim, o PVDF vem sendo amplamente estudado por apresentar simultaneamente, ótimas propriedades piro e piezoelétricas, o que o torna um material ferroelétrico, de exequível processabilidade e estabilidade química. Também é um material flexível e de método simplificado de produção em forma de filmes finos, quando comparado aos cerâmicos, que são densos, quebradiços e rígidos^[48]. Dentre os polímeros fluorados é o que possui custo relativamente menor e é o único que apresenta propriedades piezoelétricas^[21,22].

Quando comparado a outros termoplásticos, o PVDF possui propriedades mecânicas interessantes, o que possibilita uma vida maior sob fadiga. Sua resistência mecânica pode ser consideravelmente aumentada de acordo com a orientação de suas cadeias poliméricas e através de alguns aditivos de reforço, como nanotubos de carbono^[49].

Sua cristalização forma esferulitas, que são estruturas esféricas constituídas de pilhas de lamelas. Estas, dependendo das condições da cristalização, comumente. Possuem 10^{-8} m de espessura e 10^{-7} m de comprimento, alternando-se entre material amorfo e cristalino, que, a partir de um centro comum durante a cristalização, crescem para fora^[50-53].

O diagrama esquemático abaixo (FIGURA 2.4) apresenta a estrutura cristalina do PVDF.

FIGURA 2.4 - Estrutura e dimensões típicas de polímeros cristalinos.

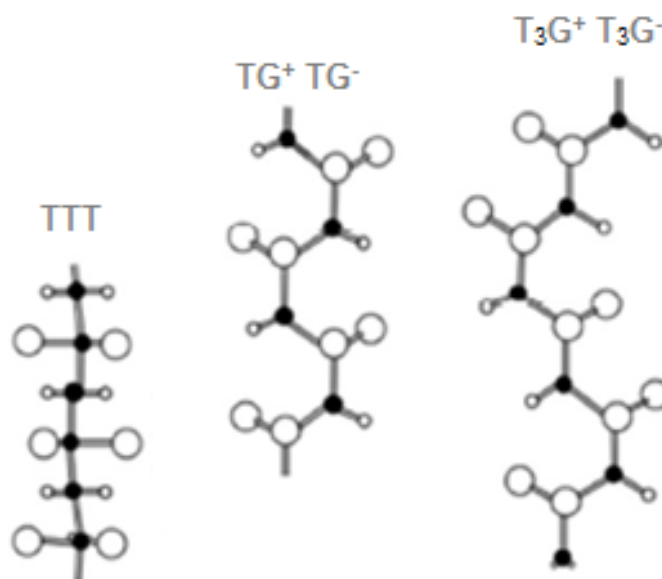


Fonte: LOVINGER, 1983.

Em sua estrutura molecular, o PVDF apresenta dipolos elétricos permanentes perpendiculares a suas cadeias, devido à existência de uma diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e carbono^[53]. Exibe um complexo comportamento polimórfico, ou seja, apresenta um total de quatro formas cristalinas distintas: alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ)^[54,55] que são diferenciadas pela conformação da ligação C-C ao longo da cadeia principal do polímero^[56].

Tais conformações podem apresentar monômeros que formam entre si ângulos de 120° , originando as ligações “trans” ou “T”, ou monômeros de aproximadamente 60° , originando as ligações “gauche \pm ” ou “G \pm ”. Assim, podem-se obter segmentos TTT, TG⁺, TG⁻, T₂G⁺, T₃G⁺, TG⁻TG⁺, dentre outros (FIGURA 2.5)^[56], cuja combinação irá determinar a característica macroscópica do polímero cristalino^[57].

FIGURA 2.5 - Possíveis conformações dos monômeros do PVDF.



Fonte: Adaptado de ZHU, 2016.

Podem ocorrer transições estruturais entre as várias fases de cristalização dependendo dos métodos de produção, dos tratamentos térmicos e mecânicos, da pressão e da polarização aplicadas ao polímero^[58]. Nota-se que a piezoelectricidade no PVDF é aumentada com o aumento das regiões cristalinas do polímero, desta forma o aumento do grau de cristalinidade é um aspecto importante a se considerar a fim de maximizar as propriedades piezoelétricas desse material^[59,60].

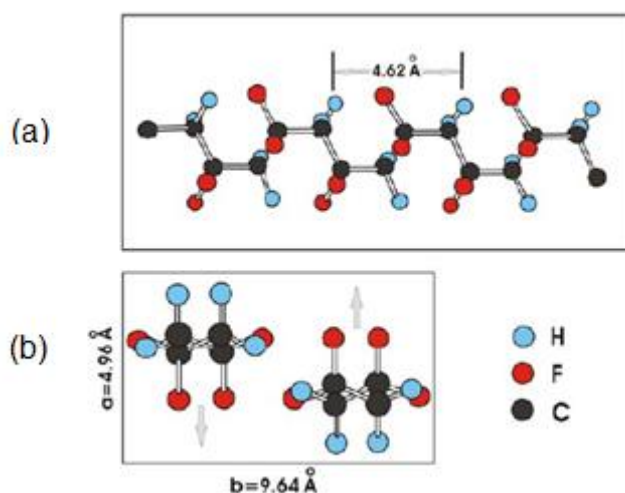
Gregório e Cestari^[61] (1994) constataram que a cristalização de uma solução de PVDF com dimetilacetamida (DMAc) pode ocorrer em fases α , β e γ ou numa mistura das mesmas, sendo o fator determinante para a fase predominante o tempo e a temperatura que ocorrerá cristalização. Outra observação feita é que a transformação da fase α em fase β é mais eficiente se ocorrida a temperaturas entre 70 °C e 80 °C.

2.1.2 FASES DE CRISTALIZAÇÃO DO PVDF

A fase apolar α é a fase cristalina mais comum do PVDF. É assim denominada, uma vez que o empacotamento de suas cadeias resulta em momentos de dipolos dispostos em arranjos anti-paralelos. Nesta fase as cadeias posicionam-se em uma estrutura conformacional tipo trans-gauche (TG⁺TG⁻) com as moléculas

na forma helicoidal, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo das cadeias, o que torna a energia potencial menor em relação às outras formas cristalinas do PVDF^[56] (FIGURA 2.6).

FIGURA 2.6 - Representação esquemática da conformação molecular da fase α do PVDF (a) e de sua célula unitária (b). Onde H é o átomo de Hidrogênio, F é o átomo de Flúor e C é o átomo de Carbono.



Fonte: LOVINGER, 1983.

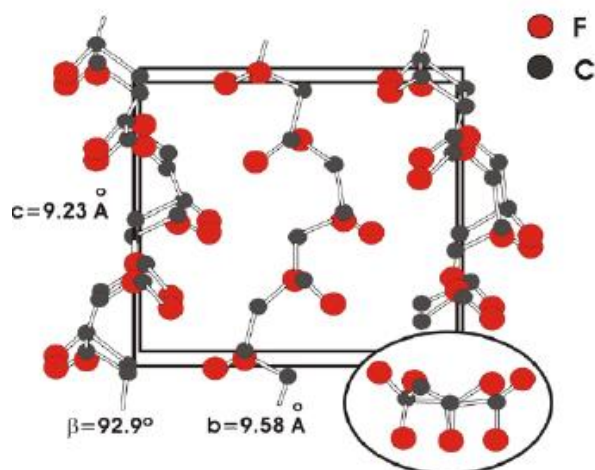
A partir da fase α obtêm-se as outras três fases por intermédio de diferentes tratamentos, como mecânicos, térmicos ou até elétricos^[49]. Além da mudança de fase, podem ocorrer também mudanças na orientação dos dipolos devido ao campo elétrico externo, originando assim as características do material. Essas mudanças podem ocorrer devido à rotação do flúor ao redor da ligação carbono-carbono ou devido à rotação dos segmentos moleculares ao redor do seu eixo ou ambas.

A fase β é polar e proporciona ao PVDF melhores propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, com múltiplas aplicações, como em sensores e transdutores. Esta fase normalmente é obtida através de estiramento mecânico uni ou biaxial da fase α , em condições adequadas de temperatura e razão de estiramento^[43].

Nesta fase todos os átomos de flúor localizam-se do mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogênio do outro (FIGURA 2.7). As cadeias seguem uma conformação all-transplanar do tipo zig-zag (TTT) com um pequeno desvio da

planaridade causado por uma deflexão de 7° entre as ligações carbono-flúor adjacentes^[62].

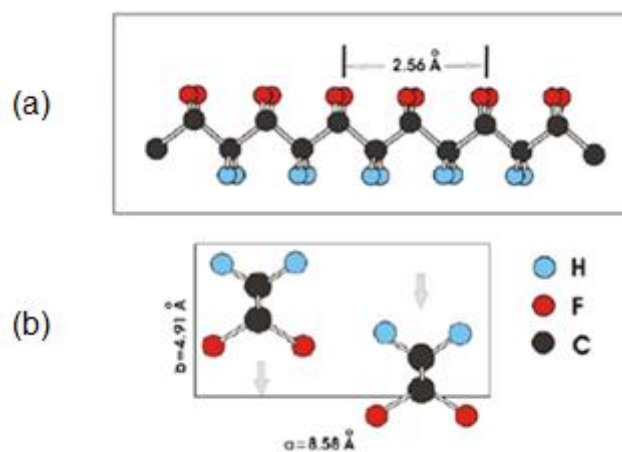
FIGURA 2.7 - Representação esquemática da conformação molecular da fase β polar do PVDF (a) e de sua célula unitária (b).



Fonte: LOVINGER, 1983.

A fase γ , também polar, possui cadeias poliméricas em um arranjo conformacional $T_3G^+T_3G^-$, onde a cada três conformações trans há uma gauche (FIGURA 2.8)^[56]. Sua conformação apresenta uma estrutura intermediária da helicoidal α e zig-zag da fase β , o que induz propriedades características ao polímero.

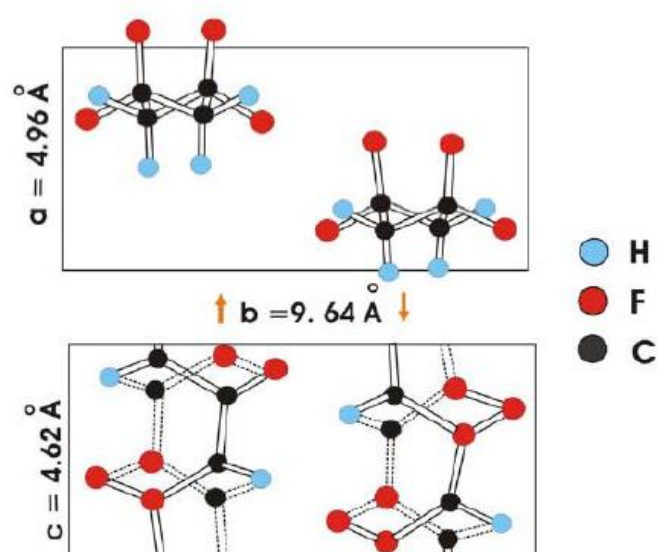
FIGURA 2.8 - Representação esquemática da conformação molecular da fase γ do PVDF.



Fonte: LOVINGER, 1983.

A fase δ (FIGURA 2.9) apresenta a mesma conformação da fase α (trans-gauche), porém o modo de empacotamento é distinto (fase com momento dipolar não nulo). Mesmo com a preservação das cadeias e das dimensões da célula unitária α , os dipolos das células unitárias tornam-se alinhadas a uma mesma direção^[56].

FIGURA 2.9 - Representação esquemática da célula unitária da fase δ do PVDF.

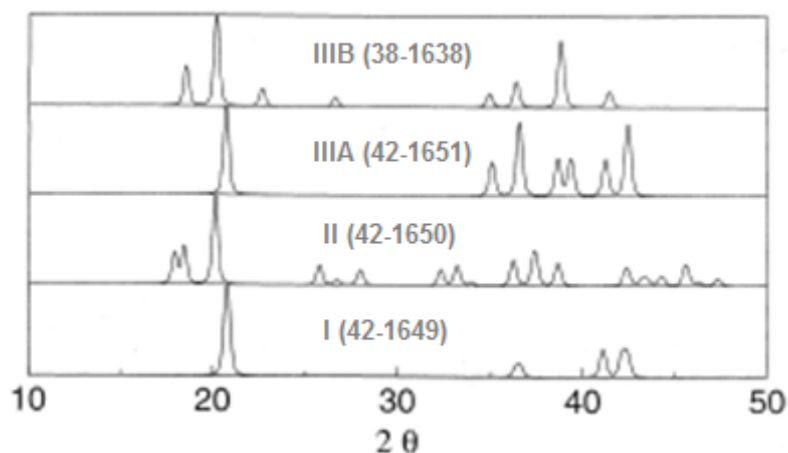


Fonte: LOVINGER, 1983.

Estas quatro fases cristalinas para o PVDF apresentam padrões de difração de raios X distintos, que foram simulados teoricamente pelo Centro de Dados Internacional para Difração (ICDD), uma organização científica dedicada à coleta, edição, publicação e distribuição de dados de difração em pó para a identificação de materiais cristalinos.

Baseado nessas informações foi plotado os possíveis espectros de difração das fases do PVDF (FIGURA 2.10), onde a forma I equivale a fase β , a forma II equivale a fase α e as duas formas III equivalem a fase γ ^[63]. Esses dados auxiliam na identificação da fase cristalina em que este polímero encontra-se utilizando a técnica de DRX.

FIGURA 2.10 - Espectro de DRX baseado em simulação teórica das quatro fases do PVDF



Fonte: LEFRANT *et al.*, 2009.

2.2 NANOTUBOS DE CARBONO

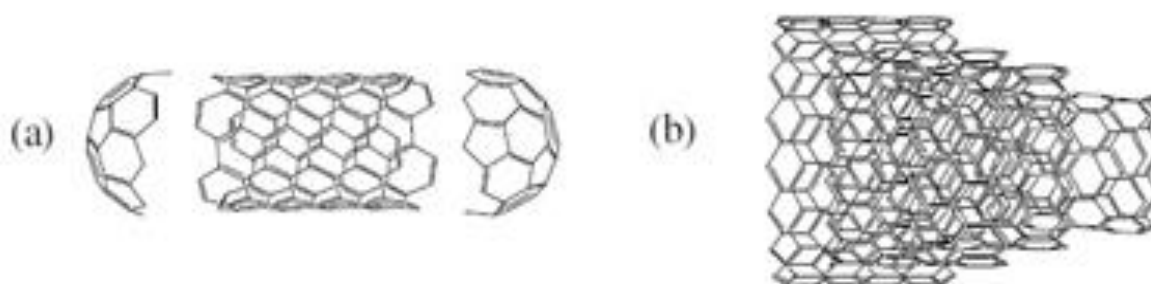
O carbono é um elemento interessante, sobretudo devido a sua vasta possibilidade de arranjos entre suas ligações químicas. De acordo com a natureza dessas ligações compostos com estrutura e propriedades distintas são formados.

Durante muito tempo, pensava-se que apenas o grafite e o diamante eram alótropos do carbono, mas Kroto *et al.* (1985) descobriram uma nova forma de carbono que chamaram de fulereno^[64]. Este material é composto por moléculas nas quais os átomos de carbono são arranjados esfericamente. Seis anos mais tarde Iijima^[9] relatou a descoberta de um novo material carbonoso produzido pelo método de descarga por arco, denominado Nanotubo de Carbono (CNT).

CNTs são estruturas cilíndricas formadas por átomos de carbono, com estrutura de pentágonos e hexágonos ligados entre si, com hibridização do tipo sp^2 ^[65]. Sua faixa de diâmetros geralmente é de poucos angstroms a dezenas de nanômetros e podem ter comprimentos acima de centímetros^[9,66,67].

Existem dois grandes grupos de CNTs (FIGURA 2.11)^[68]: os Nanotubos de Carbono de Parede Única (em inglês *single-wall carbon nanotubes* - SWCNTs), que são compostos pelo enrolamento de uma única folha de grafeno e os Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (em inglês *multiwalled carbon nanotubes* - MWCNTs), que compreendem um conjunto de cilindros concêntricos com espaçamento entre suas camadas, onde forças de Van der Waals mantém os tubos acoplados^[69,70].

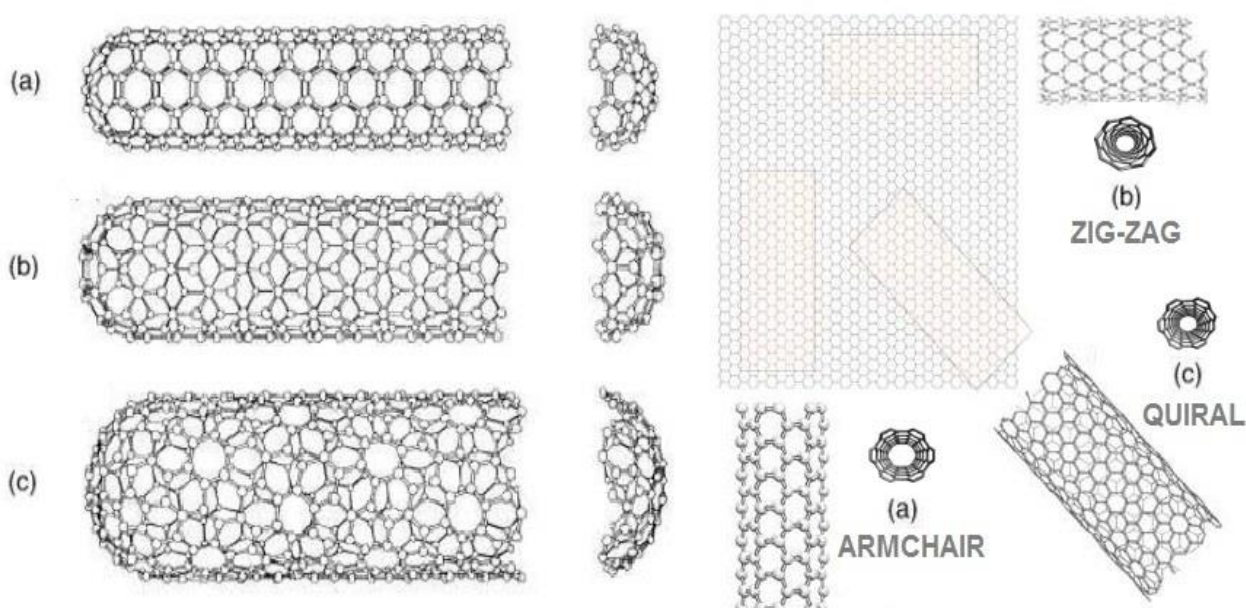
FIGURA 2.11- Diferença entre os Nanotubos de Carbono: a) CNT de paredes simples (extremidades preenchidas com metade de uma molécula de fulereno), b) CNT de paredes múltiplas.



Fonte: Adaptado de CHOUDHARY e GUPTA, 2011.

Os parâmetros estruturais mais relevantes nos CNTs são o seu diâmetro e seu ângulo quiral, também denominado quiralidade ou helicidade. Existem diferentes tipos de CNTs com diferentes quiralidades, que variam de acordo com a orientação do plano cristalino do grafeno sobre a superfície tubular^[71] e determina a estrutura dos nanotubos e suas propriedades físicas. Sendo as três possibilidades de enrolamento da folha de grafeno, denominadas Armchair, Zig-Zag e Quiral^[72] (FIGURA 2.12)^[73].

FIGURA 2.12 -Quiralidade dos nanotubos de carbono. a) Armchar, b) Zig-Zag, c) Quiral.



Fonte: Adaptado de TRINDADE, 2011.

Os meios mais comuns de obtenção de nanotubos de carbono são através da descarga por arco, da ablação por laser e da deposição química de vapor, do inglês *Catalytic Chemical Vapor Deposition* (CCVD). Tanto o primeiro quanto o segundo método baseiam-se na condensação de átomos de carbono gerados pela sublimação do mesmo a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. O terceiro método baseia-se na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente, um hidrocarboneto, sobre um catalisador, em metal de transição.

Dentre os métodos citados, a deposição química de vapor é a que possui maior aplicabilidade, uma vez que, permite a obtenção SWCNTs e MWCNTs, de diversas formas e sobre diferentes substratos, além de possibilitar um maior controle das variáveis de síntese, gerando grandes quantidades de CNTs com baixo teor de impurezas e de qualidade superior^[74,75].

As ligações covalentes carbono-carbono estão entre as ligações químicas mais fortes existentes na natureza, assim uma estrutura como os CNTs originam materiais altamente resistentes e com propriedades relevantes que motivaram um crescente número de estudos sobre as possíveis maneiras de utilizá-las em aplicações tecnológicas^[76]. Além disso, são materiais altamente flexíveis e não quebram e nem sofrem danos estruturais quando dobrados ou submetidos à alta pressão. Quando MWCNTs são expostos a elevadas tensões, somente a última camada tende a se romper, deslizando sobre as demais, porém a presença de defeitos em sua estrutura pode modificar esse fator, o que não interfere na superioridade da sua resistência, quando comparada a outros materiais^[77,78].

Estudos sobre a incorporação de CNTs em vários polímeros para produção de nanocompósitos estão sendo realizados na tentativa de avaliar as alterações que os CNTs podem gerar nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas dos polímeros^[10,23,24].

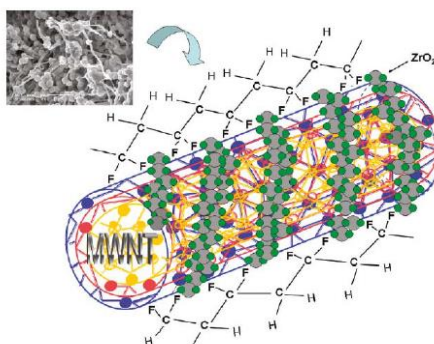
He *et al.* (2010) e muitos outros autores mostraram que a adição de nanotubos de carbono à matriz polimérica de PVDF gerou a mudança na fase de cristalização do polímero, que encontrava-se inicialmente na conformação apolar α e mudou para sua conformação polar β , indicando que o CNT atuou como agente nucleante, desencadeando o crescimento de fases cristalinas diferentes da esperada para o polímero puro^[23]. Estudos de Kim *et al.* (2009) demonstraram o

aumento da piezoelectricidade do PVDF através do aumento na velocidade de cristalização do polímero com a adição de MWCNT. O aumento da cristalinidade do PVDF é muito interessante devido às aplicações tecnológicas associadas^[24].

As propriedades de superfície dos CNTs afetam sua dispersão e devem ser então consideradas, principalmente ao utilizá-lo como carga dispersa em matriz polimérica^[66]. Devido à sólida interação de Van der Waals entre os CNTs, aglomerados de até 100nm de diâmetro podem ser gerados^[79]. Assim, esforços consideráveis têm sido realizados na tentativa de melhorar o alinhamento e a dispersão de CNTs em matriz polimérica durante o processo de síntese, sendo um dos principais desafios da produção de nanocompósitos de elevado desempenho.

Pal *et al.* (2010) relataram a produção de nanocompósitos de PVDF, MWCNT e Óxido de Zircônio (ZrO_2), onde além da mudança de cristalização do polímero para a fase β , houve também a interessante propriedade de retardo à propagação de chamas. Foi proposto um mecanismo de alinhamento das cadeias do PVDF em sua conformação β em função da presença dos MWCNTs recobertos com o ZrO_2 (FIGURA 2.13). O estudo propõe que a parede externa do MWCNTs atrai os átomos de flúor da cadeia do PVDF, através da interação delas com o ZrO_2 que recobre os nanotubos^[10]. Outra hipótese, Huang *et al.* (2009), sugere que essa atração das paredes dos MWCNTs com os átomos de flúor ocorrem devido à eletronegatividade do mesmo, o que possibilita uma melhor dispersão do CNT em matriz de PVDF^[80].

FIGURA 2.13 -Desenho esquemático mostrando o mecanismo de formação da fase β do PVDF induzido pela interação de Van der Waals entre a cadeia externa do MWCNT recoberta com ZrO_2 e os átomos de flúor da cadeia do polímero.



Fonte: PAL, *et al.*,2010.

2.3 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA COM ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Nanocompósitos são formados pela junção de materiais, onde ao menos um de seus componentes apresenta uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar algumas de suas propriedades^[1-3]. São de grande interesse e estudo, não apenas pelas dimensões das partículas, mas devido às propriedades determinadas por esse fator. Desta forma, os nanocompósitos apresentam características únicas, não vistas em seus componentes de forma individual^[81].

Nos sistemas poliméricos, as nanopartículas fazem parte da fase dispersa do compósito, ou seja, a fase que está em menor quantidade, e a matriz é composta pelo material polimérico^[82,83]. Muitas nanopartículas já são utilizadas como carga dispersa, tais como grafeno, argilas, fibras de vidro e nanotubos de carbono, onde estudos revelam que composições de 1 % (m/m) ou mesmo percentagens inferiores podem gerar mudanças nas propriedades físico-químicas do nanocompósito^[84-87].

Porém, um problema comumente enfrentado é a tendência que as nanopartículas têm a se agregar na matriz polimérica. A ocorrência e a extensão deste fenômeno são influenciadas pelo tamanho das partículas, pela adesão interfacial e pelas forças de cisalhamento durante o processamento^[88]. A formação de aglomerados aumenta com a redução do tamanho da partícula, devido ao aumento da superfície de contato e às forças de interação. É o que acontece no caso dos CNTs, sua tendência à aglomeração ocorre devido às Forças de Van der Waals entre os CNTs^[66,89].

Tendo em vista esses fatores, é difícil evitar a formação de agregados de nanopartículas, mesmo utilizando proporções menores e estudos sobre uma melhor forma de dispersão são de grande utilidade.

Para obtenção de nanocompósitos de matriz polimérica podemos citar: a solução da matriz polimérica e dispersão das nanopartículas em solvente e posterior evaporação do mesmo^[90], a mistura dos componentes em estado fundido^[91-93], a polimerização da matriz polimérica na presença de nanopartículas^[94-97], a formação de nanopartículas com polimerização simultaneamente^[98,99] e a mistura por compactação a quente^[100].

O método de solução com posterior evaporação do solvente vem sendo amplamente utilizado, uma vez que evita a degradação do polímero gerado pelas condições de cisalhamento ou temperatura dos demais procedimentos. Um estudo de Broza *et al.*^[101] (2007) mostrou que nanocompósitos de policloreto de polivinila (PVC) com SWCNT e MWCNT, obtido por meio deste método, com quantidades de nanotubos variando entre 0,1 % e 20 % (m/m). O resultado foi uma distribuição homogênea das nanopartículas na matriz polimérica e a condutividade elétrica alcançou 2Scm^{-1} em compósitos com 20 % de MWCNT. Musumeci *et al.*^[102] (2007), também utilizando o método de solução, sintetizaram um nanocompósito de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) com MWCNT em percentagens de 0,01 % e 30 % (m/m), observando o aumento da condutividade elétrica a partir de 0,1 % (m/m) de nanotubos.

Levi *et al.*^[103] (2004) realizaram a primeira pesquisa sobre nanocompósitos de PVDF com CNTs, mais uma vez o método de solução foi utilizado para o preparo. Foi observada uma boa dispersão dos CNTs em todos os nanocompósitos e, principalmente, a mudança na cristalinidade do PVDF com o incremento dos CNTs, o que induziu a formação de novas fases cristalinas como a β e a γ neste polímero.

O método de processamento no estado fundido foi utilizado por Chen *et al.*^[104] (2007) para a síntese de nanocompósitos de PVDF com MWCNT, usando uma extrusora de rosca dupla. Estudaram-se a morfologia, as propriedades térmicas e reológicas dos nanocompósitos formados. Houve uma boa dispersão dos CNTs na matriz de PVDF, sem sinais evidentes de agregação e comprovou-se, através das análises termogravimétricas (TGA), das análises dinâmico-mecânicas e das análises de medidas reológicas, que a adição de CNTs contribuiu significativamente para a melhora das propriedades do polímero, quando comparado a sua forma pura.

Nanocompósitos de PVDF com CNTs foram preparados por Yu *et al.*^[105] (2009) usando dois diferentes métodos; através da simples mistura em solução dos componentes usando agitação mecânica e através da mistura em solução seguida de ultrassonificação. Para o estudo da presença e a formação de diferentes formas cristalinas nos nanocompósitos foram feitas medidas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (IV). Nos nanocompósitos preparados por ultrassonificação foi observada a coexistência das fases cristalinas α e β , enquanto somente a fase α esteve presente nos materiais preparados por agitação mecânica.

Utilizando cálculos teóricos os autores descreveram o mecanismo de formação da fase cristalina β do PVDF, concluindo que essa ocorrência independe da conformação dos átomos de carbono nos CNTs, mas sim da interação superficial dos mesmos com as cadeias do PVDF.

2.4 DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSES

Em decorrência dos efeitos gerados pela interação das radiações ionizantes com a matéria seu uso estende-se a vastos campos de atuação. Quando trata-se de sua aplicação no setor industrial usualmente utiliza-se aceleradores de elétrons ou radionuclídeos emissores de radiação gama, como o Cobalto 60^[106].

Existem muitas razões para verificar-se a dosimetria durante um processo de irradiação, tal como a existência de normas internacionais que estabelecem requisitos legais para esterilização de medicamentos e alimentos. Por essa razão a dosimetria tem como objetivo principal fornecer uma estimativa precisa das doses de radiação ionizante administrada.

As mudanças físicas, químicas ou biológicas nos materiais expostos ao processo de irradiação podem ser relacionadas a valores quantitativos por intermédio da dosimetria, dessa forma, além de assegurar o cumprimento das especificações dispostas em legislação, permite-se a reprodutibilidade do método por outros laboratórios ou instituições do setor industrial^[107,27,28].

A uniformidade e exatidão da dose absorvida nos produtos irradiados são de suma importância para que as propriedades desejadas sejam induzidas ao material exposto, tornando a dosimetria um parâmetro importante desde a fase inicial até a fase de produção, garantindo o sucesso do produto final.

Em se tratando de controle de qualidade, a dosimetria é adotada como um parâmetro necessário e imprescindível para garantir que a dose correta seja aplicada ao produto, gerando o efeito desejado ao mesmo. A dosimetria também é um recurso utilizado para o acompanhamento e desenvolvimento de pesquisas.

Para um maior controle sobre os processos que utilizam de radiações ionizantes estabeleceu-se normas de controle pela seção de dosimetria da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), por intermédio de uma intercomparação dosimétrica internacional^[108].

Na ocasião, foi definida uma divisão de nomenclatura dosimétrica de acordo com a faixa de dose aplicada:

- Dosimetria de Baixa Dose (de 10 Gy até 3,0 kGy);
- Dosimetria de Média Dose (de 1,0 kGy até 10 kGy);
- Dosimetria de Alta Dose (de 5,0 kGy até 100 kG).

O parâmetro de referência escolhido para medição da dose absorvida foi a interação da radiação com a água, uma vez que a maioria dos materiais de interesse na indústria de transformação por radiação tem equivalência, em termos de constituição atômica, com a água.

Ainda que os parâmetros de irradiação sejam conhecidos e os produtos bastante homogêneos a dosimetria é necessária. Isso porque faz parte da documentação necessária para os processos que envolvam o uso das radiações ionizantes.

A dosimetria gama de altas doses tem por objetivo então associar quantitativamente a dose com os efeitos causados pela interação da radiação com a matéria, através da dose absorvida^[107,25,26].

2.4.1 GRANDEZAS E UNIDADES

2.4.1.1 DOSE ABSORVIDA

A relação entre a energia depositada em um elemento e a massa do volume de material atingido é a base da definição da grandeza Dose Absorvida^[19], representada pela equação a seguir:

$$D = \frac{d\bar{\epsilon}}{dm} [\text{Gy}] \quad (2.2)$$

Onde $d\bar{\epsilon}$ é a energia média depositada pela radiação no ponto P de interesse, num meio de massa dm . A unidade de dose absorvida no Sistema Internacional de Unidades é o J.kg^{-1} e a unidade adotada na prática é o Gray [Gy].

2.4.1.2 TAXA DE DOSE ABSORVIDA

A dose absorvida por unidade de tempo é expressa como a taxa de dose absorvida:

$$D' = \frac{dD}{dt} [\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2.3)$$

Onde dD é a variação da dose absorvida no intervalo de tempo dt , num ponto P e em um determinado instante^[19]. A unidade da taxa de dose absorvida no Sistema Internacional de Unidades é $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e a unidade é expressa em $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.4.1.3 SISTEMAS DOSIMÉTRICOS

A certificação das doses recebidas através dos processos de irradiação estão sempre relacionadas aos sistemas dosimétricos, por isso a escolha do mesmo reflete na confiabilidade do sistema.

Um serviço de irradiação industrial de qualidade deve ser capaz de avaliar corretamente a dose absorvida pelos produtos, determinar a distribuição de dose no produto e as doses mínima e máxima aplicadas, além de controlar com eficácia todas as etapas do processo de irradiação.

Algumas propriedades são fundamentais para que um material seja empregado com dosímetro em processos de irradiação. Tais como: resposta linear com a dose absorvida (se possível), resposta em intervalo de dose amplo, resposta independente da taxa de dose absorvida e da energia da radiação incidente (se possível); reprodutibilidade, estabilidade de resposta ao longo do tempo, resposta independente das condições ambientais (como umidade, luz e temperatura) e do ângulo de incidência, fácil manuseio e leitura, além de possuir baixo custo^[25,107,109].

O padrão dosimétrico é um instrumento de medida usado para representar fisicamente, definir, conservar ou reproduzir a unidade de uma grandeza, com o objetivo de transferi-la para outros instrumentos ou sistemas de medida^[110]. Pode-se classificar o mesmo em:

- **Padrão Primário:** (usado em intercomparações internacionais) instrumento da mais alta qualidade metrológica, que permite determinar

a unidade de uma grandeza a partir de medidas de grandezas físicas básicas.

- **Padrão Secundário:** Instrumento calibrado por comparação com um padrão primário.
- **Padrão Terciário:** Instrumento calibrado por comparação com um padrão secundário.

A classificação dos sistemas dosimétricos é feita quanto a sua exatidão e suas características em:

- **Dosímetro Primário:** determinam diretamente a dose absorvida e são mantidos por laboratórios padrões. Dois dosímetros foram escolhidos para uso em dosimetria primária: câmaras de ionização e calorímetro.
- **Dosímetros de Referência:** dosímetro de qualidade metrológica elevada que, após ser calibrado com um dosímetro primário, é utilizado para calibrar outros dosímetros. Os sistemas Fricke e etanol-clorobenzeno são alguns exemplos de sistemas testados e aprovados para dosimetria de referência^[111,112].
- **Dosímetros de Rotina:** possuem desempenho inferior aos dosímetros de referência, porém são mais baratos e fáceis de serem usados e, por isso, mais apropriados para medições cotidianas. Podem ser influenciados por fatores ambientais como a temperatura, umidade e taxa de dose, nem sempre sendo possível aplicar fatores de correção. Assim, a calibração de um dosímetro de rotina é frequentemente específica a um ambiente particular. Exemplos de dosímetros cujas características os tornam mais apropriados a dosimetria de rotina são as películas radiocrômicas^[110].
- **Dosímetro de Campo ou Transferência:** Dosímetro suficientemente preciso e estável, que pode ser calibrado com um padrão de referência. Este tipo de dosímetro pode ser transportado para uma instalação de irradiação para a avaliação apropriada da dose, ou para calibrar dosímetros de rotina. A alanina e o etanol-clorobenzeno são exemplos deste tipo de dosímetros^[25,107,113,114].

2.5 ATENUAÇÃO DA RADIAÇÃO

Quando a radiação eletromagnética atravessa um corpo material, ocorre uma redução da sua intensidade inicial devido a absorção de parte desta radiação. Tal redução pode ser descrita pela equação a seguir:

$$I = I_0 \times e^{-(\mu x)} \quad (2.4)$$

Onde I representa a fração da intensidade incidente I_0 , μ representa o coeficiente de atenuação do meio material e x representa a espessura do material absorvente.

O valor do coeficiente de atenuação linear (μ) indica que a taxa na qual os fótons interagem ao longo de seu percurso através do material é inversamente relacionado com a distância média que o fóton percorre antes da interação. Assim, a taxa de interação dos fótons é determinada pela energia (E) dos fótons individuais e pelo número atômico (Z) e densidade (ρ) do material absorvente^[115].

Como a intensidade de um feixe de fótons não pode ser totalmente atenuada pela blindagem, utiliza-se um parâmetro experimental denominado de camada semi-redutora ($x_{1/2}$)^[115]. De forma simplificada pode-se definir a camada semi-redutora como a espessura do material absorvente capaz de reduzir pela metade a intensidade do feixe de fótons incidentes. A relação entre μ e $x_{1/2}$ é expressa por:

$$\mu = \frac{0,693}{x_{1/2}} \quad (2.5)$$

A importância de se conhecer os valores de μ e $x_{1/2}$ para cada material específico se dá devido a sua aplicabilidade em instalações nas quais manipulam-se ou guardam-se materiais radioativos, além da possibilidade de utilização do material como revestimento de instalações ou objetos expostos a radiações ionizantes.

Em certas situações é mais conveniente expressar a taxa de atenuação em termos da massa do material encontrado pelos fótons ao invés de em termos da distância^[115]. O índice que afeta a taxa de atenuação não é a massa total de um objeto, mas sim a massa por unidade de área, definida como o produto da espessura pela densidade do material, expresso na seguinte equação:

$$\text{Massa por unidade de área } \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^2}\right) = \text{Espessura (cm)} \times \text{Densidade } \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \quad (2.6)$$

A relação entre a massa e o coeficiente de atenuação linear é dada pela seguinte equação:

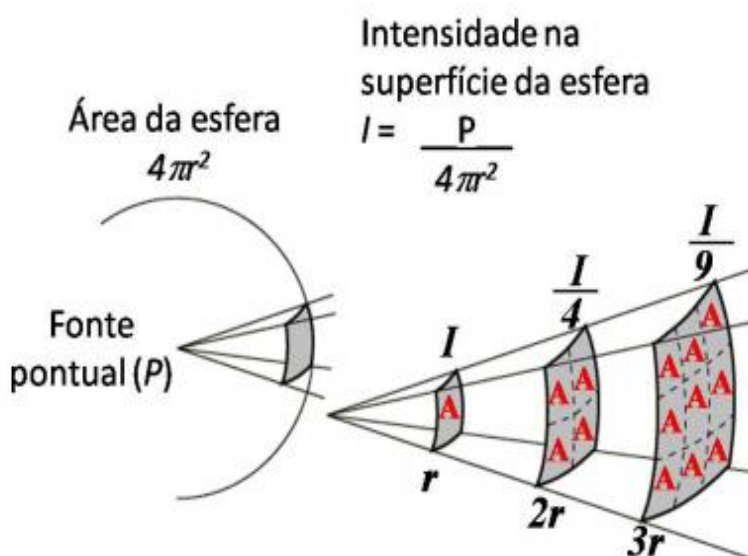
$$\text{Coeficiente de Atenuação de Massa } \left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \frac{\text{Coeficiente de Atenuação Linear } (\mu)}{\text{Densidade } (\rho)} \quad (2.7)$$

A densidade do material tem, assim, um efeito direto sobre os valores do coeficiente de atenuação linear.

2.6 LEI DO INVERSO DO QUADRADO DA DISTÂNCIA

Para uma dada fonte puntiforme de radiação, que emite em todas as direções, a fração de radiação que é percebida por um detector depende da distância entre a fonte e o detector, assim como da área sensível do detector voltada para a fonte. À medida que o detector se afasta da fonte, menor será a fração da atividade total da fonte percebida. Isso ocorre porque a área aumenta e a quantidade de raios luminosos se mantém a mesma. Devido às relações geométricas, pode-se demonstrar que a atividade ou a intensidade da radiação medida pelo detector varia inversamente com o quadrado da distância fonte-detector (FIGURA 2.14)^[116].

FIGURA 2.14 – Representação esquemática da Lei do inverso do quadrado da distância.



A lei do inverso do quadrado da distância é dada por:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{d_2^2}{d_1^2} \quad (2.8)$$

Onde I_1 corresponde a intensidade na distância d_1 , I_2 corresponde a intensidade na distância d_2 . Assim, uma vez que sabe-se o valor de I_1 para uma distância específica d_1 , pode-se prever, por intermédio da lei anterior, a intensidade a ser percebida pelo detector a qualquer distância conhecida (d_n):

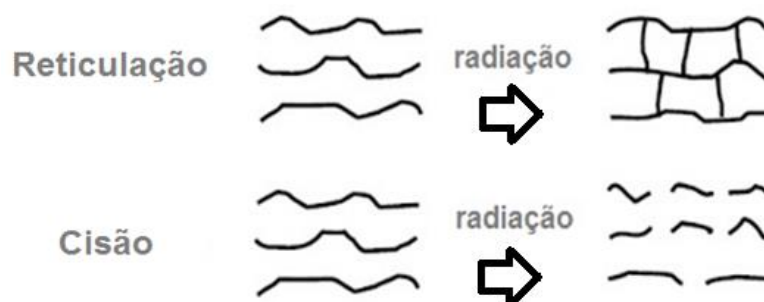
$$I_n = \frac{d_2^2}{d_n^2} \quad (2.9)$$

2.7 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM MATERIAIS POLIMÉRICOS

Ao interagir com materiais poliméricos, a radiação ionizante é capaz de induzir a ionização ou excitação das moléculas, levando a uma posterior recombinação ou dissociação das mesmas, com formação de radicais livres ou íons. Esta interação também é responsável pelo processo de reticulação (do inglês, *cross-linking*), que é a formação de ligações químicas entre cadeias moleculares, gerando um aumento da massa molar e eventualmente, à formação de uma rede tridimensional insolúvel e pela cisão (do inglês, *scission*) das cadeias moleculares, que está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação de processos como a formação e propagação de ligações duplas de carbono e a auto-oxidação^[41].

Embora estes efeitos ocorram simultaneamente, sempre um deles prevalecerá sobre o outro^[117], mas ambos são proporcionais à dose total absorvida. Fatores como a estrutura química do polímero, a dose de radiação utilizada e as condições gerais de realização da irradiação (atmosfera, taxa de dose, tipo de radiação) definem qual será o efeito de maior prevalência. O processo de reticulação melhora as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material, enquanto o processo de cisão promove a deterioração da estrutura, podendo levar à sua completa destruição (FIGURA 2.15).

FIGURA 2.15 - Processos de degradação gerados pela interação da radiação com o polímero.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Quando um polímero é irradiado com altas doses os processos de reticulação e degradação podem ser observados através das mudanças causadas na absorção óptica na região do ultravioleta-visível e do infravermelho, em grande parte, por consequência da formação de radicais livres estáveis e ligações duplas.

Ligações duplas C=C e conjugados (dupletos e tripletos) provocam o aparecimento de bandas de absorção bem definidas nos espectros excitacionais na região do ultravioleta-visível, entre 180 nm e 500 nm. Porém na região do infravermelho, normalmente entre 1600 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} e entre 1800 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} , não são muito notadas, devido às ligações C=C estarem no eixo da cadeia, que vai enrijecendo com o aumento da dose. Em contrapartida, a oxidação das cadeias, geralmente laterais, por formação de ligações C=O, são bem visíveis na região do infravermelho (IV) entre 1600 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} , e não observadas na região do ultravioleta-visível. Suas intensidades IV aumentam em uma faixa maior de dose absorvida, uma vez que suas vibrações moleculares estão sempre livres, não inibidas pelo enrijecimento das cadeias principais^[118].

De forma geral, pode-se dizer que entender os processos decorrentes da interação da radiação com os polímeros é crucial para prever sua reação e estabelecer as melhores condições de uso e aplicação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS

O nanocompósito sintetizado é composto por matriz de PVDF em forma de pó, fornecido pela empresa ALDRICH, com densidade de 1.740 g/cm^3 e com peso molecular médio de $\sim 534,000$, por carga dispersa de MWCNT NANOCYL 3100, produzido pelo método de CCVD^[119] e preparado pelo Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono (LQN) do CDTN, com concentração de $0,5 \text{ mg/ml}$, acrescido de ZrO_2 , em forma de pó^[120], concedido pelo mesmo laboratório.

A síntese consiste em um método de solução em matriz polimérica e dispersão das nanopartículas em solvente e posterior evaporação do mesmo, originando um filme fino. No caso dos filmes para aplicações dosimétricas foram testados diversos métodos e concentrações a fim de se obter um nanocompósito homogêneo, até que os parâmetros desejados fossem atendidos. Já para os filmes utilizados no teste de atenuação aos raios X foram utilizadas concentrações maiores de MWCNT e específicas para efeito comparativo a outros materiais gráfiticos. Esses materiais gráfiticos (Grafite Piro-lítico e Fuligem) foram fornecidos pelo Laboratório de Combustível Nuclear (LabCoN) do CDTN.

3.1.1 LOTE DE AMOSTRAS PILOTO PARA DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSES

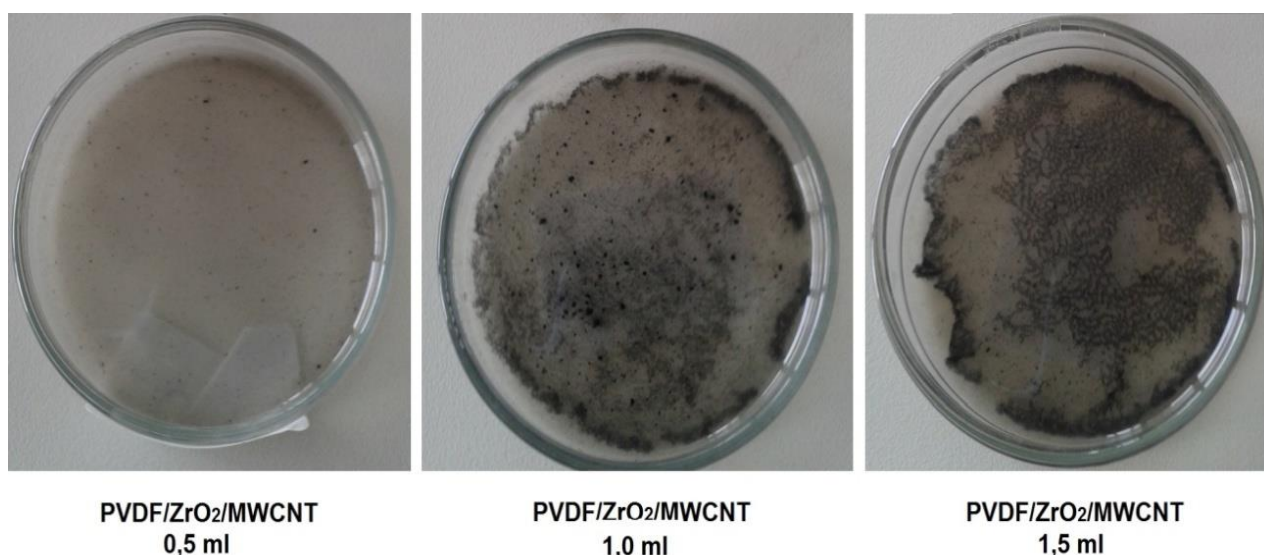
Os primeiros lotes de nanocompósitos foram sintetizados a partir de uma solução contendo 250 mg de PVDF em 20 ml de DMAc e uma segunda solução contendo 80 mg de ZrO_2 em 20 ml de DMAc. Ambas passaram por um processo de agitação magnética por 30 minutos a 150 RPM a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma terceira solução de MWCNT 3100, contendo 5 mg de MWCNT em 10 ml de DMAc foi fornecida pelo LQN-CDTN.

Após este período pipetou-se em recipientes de vidro, de fundo plano e devidamente limpos, $2,25 \text{ ml}$ de solução de PVDF ($28,12 \text{ mg}$), $1,75 \text{ ml}$ de solução de ZrO_2 e quantidades de solução de MWCNT, em proporções variadas, com $0,5 \text{ ml}$ ($0,25 \text{ mg}$), $1,0 \text{ ml}$ ($0,5 \text{ mg}$) e $1,5 \text{ ml}$ ($0,75 \text{ mg}$) em cada amostra. Essas amostras passaram por um novo processo de agitação magnética, antes de irem para a

estufa, recobertas por um filme de alumínio com furinhos, para que o solvente pudesse ter uma evaporação gradativa e o filme fosse então formado, sem se degradar.

Os filmes originados não apresentavam boa aparência, uma vez que aglomerados de MWCNTs eram visíveis a olho nu (FIGURA 3.1), com exceção das amostras que continham uma menor quantidade de MWCNT (0,5 ml).

FIGURA 3.1 - Amostras do lote piloto, durante o processo de secagem, mostrando a falta de homogeneidade das amostras com maior quantidade de MWCNT.



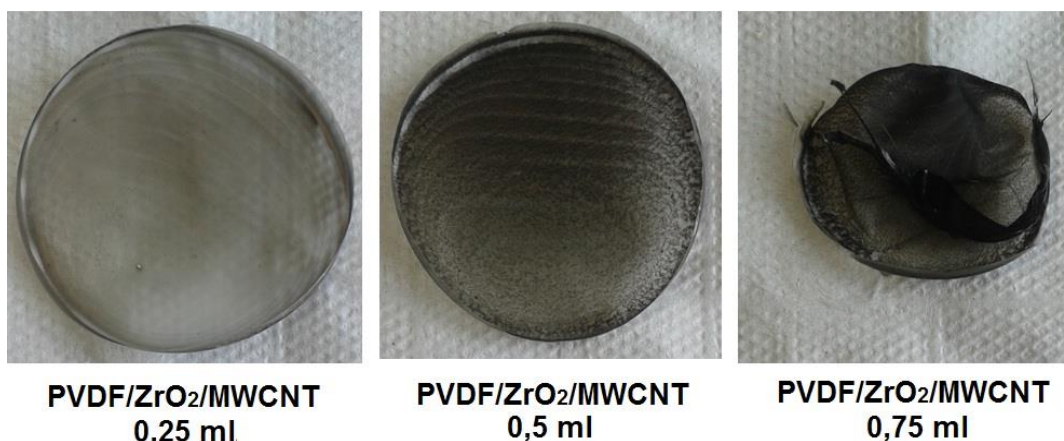
Fonte: Acervo autora, 2016.

Porém, foram feitas caracterizações de todas as amostras, utilizando as técnicas de UV-Vis, FTIR e DRX, para investigação dos materiais sintetizados e definição de novas proporções dos compostos para o nanocompósito padrão.

3.1.2 DEFINIÇÃO DA AMOSTRA PADRÃO PARA USO EM DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSES

Através da análise das técnicas de caracterização feitas nas amostras do lote piloto novas sínteses foram feitas (FIGURA 3.2), aprimorando as técnicas e testando novas proporções de MWCNT (0,25ml, 0,5 ml e 0,75 ml).

FIGURA 3.2 - Amostras utilizadas para definir a proporção das amostras padrão.



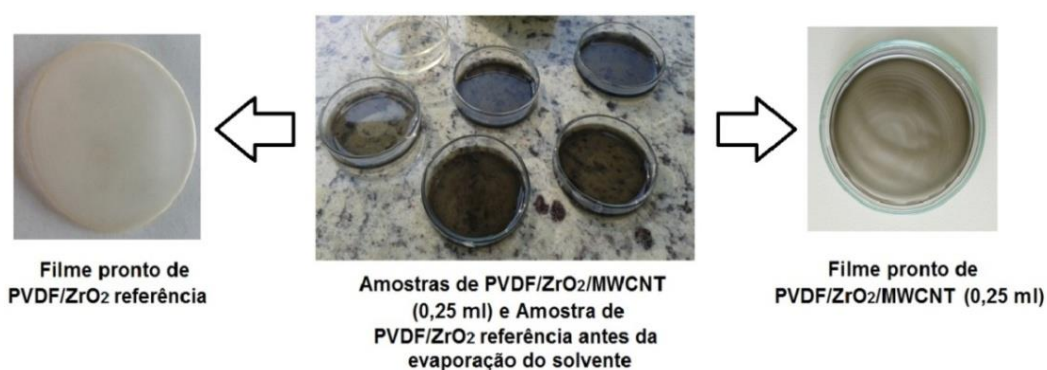
Fonte: Acervo autora, 2016.

A técnica de DRX foi utilizada para orientação na definição da quantidade de MWCNTs a serem acrescentadas ao nanocompósito, visando melhores propriedades, tais como uma melhor homogeneidade da dispersão e preservação da porção cristalina da matriz polimérica.

3.1.3 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA USO EM DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSES

Através das técnicas citadas no tópico anterior definiu-se que a amostra padrão seria a de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT. A figura a seguir (FIGURA 3.3) mostra as amostras padrão em processo de síntese e após o processo de secagem.

FIGURA 3.3 - Lote de amostras padrão (PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT), durante a e após o processo de evaporação do solvente.



Fonte: Acervo autora, 2016.

O processo de síntese foi aprimorado, dessa forma em um recipiente de vidro, com fundo plano e devidamente limpo, é pesado 150 mg de PVDF e acrescido 3 ml de dimetilacetamida (DMAc) e 0,05 ml de anidrito acético. O recipiente é então vedado com uma folha de alumínio e levado à estufa, por aproximadamente 15 minutos a 60°C, até a total dissolução do polímero. Em outro recipiente de vidro é preparado simultaneamente uma segunda solução, contendo 10 mg de ZrO₂ em 1 ml de DMAc que, após ser vedado por uma folha de alumínio, passa pelo processo de agitação magnética, por cerca de 30 minutos a 260 RPM a 50 °C, originando uma solução de aspecto leitoso. O MWCNT é fornecido em forma de solução, disperso em DMAc.

Com o auxílio de uma pipeta automática, Pipet Express, adiciona-se à solução de PVDF 0,25 ml de solução de MWCNT (0,125 mg) e 0,008 ml de solução de ZrO₂ (10 mg/ml). O diagrama abaixo (FIGURA 3.4) mostra a composição das amostras padrão a partir das soluções previamente obtidas.

FIGURA 3.4 - Diagrama esquemático do processo de síntese das amostras.



Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Agita-se manualmente a solução formada para sua mistura, veda-se o recipiente com uma folha de alumínio e o mesmo é acondicionado por 24 horas na estufa a 60 °C. Transcorrido este período a solução passa pelo processo de 30

minutos de banho ultrassônico, em um aparelho UNIQUE. Após a sonificação são feitos pequenos furos a folha de alumínio, para que o solvente possa então evaporar e a solução é levada novamente a estufa por mais 24 horas. No dia seguinte, a solução é então transferida para uma placa de Petri, com 5 cm de diâmetro, e permanece na estufa sem o vedamento para que o filme seja assim formado. Todo o processo de síntese dura cerca de 5 dias.

Amostras de referência, contendo PVDF puro (150 mg de PVDF em 3 ml de DMAc com 0,05 ml de anidrito acético) e apenas PVDF/ZrO₂ (solução de PVDF acrescida de 0,008 ml de solução de ZrO₂) foram sintetizadas para efeito de comparação, seguindo os mesmos parâmetros acima descritos para o nanocompósito em estudo.

3.1.4 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA USO EM BLINDAGEM DE RAIOS X

As amostras sintetizadas para o teste de atenuação, blindagem de raios X, foram feitas seguindo os mesmos parâmetros apresentados no tópico anterior (3.1.3), o que as difere das amostras para uso em dosimetria gama de altas doses são as concentrações dos compósitos utilizados.

Foram feitas 3 amostras nas concentrações descritas a seguir:

- **AMOSTRA 1**, composta por 150mg de PVDF, 0,5 mg de MWCNT e 2,0 mg de ZrO₂;
- **AMOSTRA 2**, composta por 150mg de PVDF, 1,0 mg de MWCNT e 2,0 mg de ZrO₂;
- **AMOSTRA 3**, composta por 150mg de PVDF, 1,5 mg de MWCNT e 2,0 mg de ZrO₂.

Para comparação com outros materiais grafiticos (Grafite Pirolítico e Fuligem) foram sintetizadas as amostras descritas abaixo, seguindo o mesmo método de síntese das demais, porém sem a presença de ZrO₂.

- **AMOSTRA de MWCNT**, composta por 50mg de PVDF e 1,0 mg de MWCNT;
- **AMOSTRA de Grafite Pirolítico**, composta por 50mg de PVDF e 1,0 mg de grafite pirolítico;

- **AMOSTRA de Fuligem**, composta por 50mg de PVDF e 1,0 mg de fuligem.

3.2 PROCESSO DE IRRADIAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PARA USO EM DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSES

As amostras foram previamente alocadas em porta amostras e recobertas por um envelope de folha de alumínio para serem irradiadas no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do CDTN, próximo à fonte a uma taxa de dose de 16,7 kGy. h⁻¹, com doses variando entre 1kGy e 3000 kGy. O laboratório possui um Irradiador Panorâmico modelo IR-214, fabricado pelo MDS Nordion, com uma fonte de Cobalto 60, armazenada a seco, cuja atividade medida em outubro de 2013 foi equivalente a 1,065 x 10¹⁵Bq. Os fótons emitidos pela fonte possuem energia de 1,17 MeV a 1,33 MeV em proporções iguais, com uma meia vida de 5,27 anos.

No interior da câmara de ionização localizam-se as mesas giratórias utilizadas na irradiação de produtos e, no centro, a fonte de Co-60 envolta por um sistema de proteção (chaminé), sendo que a mesma pode assumir duas posições: a de repouso e a de exposição (FIGURA 3.5)^[121].

FIGURA 3.5 - Desenho esquemático da câmara de irradiação do LIG - CDTN.



Fonte: Adaptado de CDTN, 2012.

Após o processo de irradiação as amostras passaram por 5 métodos de análises, que serão descritos nos itens subsequentes, com o intuito de testar-se o

potencial dosimétrico do nanocompósito sintetizado e estudar-se as modificações químicas, físicas e estruturais geradas com as diferentes doses de radiação aplicadas.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS E TESTE DE ATENUAÇÃO AOS RAIOS X

Os nanocompósitos sintetizados para utilização em dosimetria gama de altas doses foram caracterizados antes e após o processo de irradiação pelas técnicas de UV-Vis e FTIR e após o processo de irradiação pelas técnicas de DRX, DSC e MEV. Para o teste de atenuação dos nanocompósitos aos raios X foi utilizado o tubo de raios X do equipamento de DRX. Esses métodos de análise serão abordados nos tópicos a seguir.

3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de Difração de Raios X (DRX) consiste na aplicação de raios X de comprimento de onda bem definidos (produzidos em um tubo e selecionados por difração) para análises dos cristais da amostra. Quando este feixe definido difrata em um cristal, as medidas dos ângulos de difração dos raios emergentes podem elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina da amostra^[122].

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que a difração de raios X ocorra vão depender da diferença de caminho percorrido pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente, expressa pela lei de Bragg:

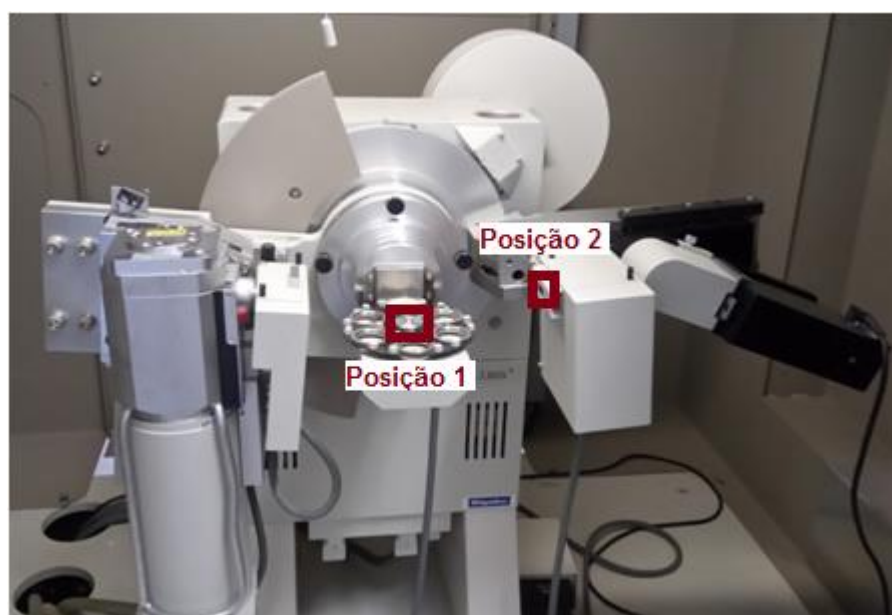
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

Onde “n” corresponde a um número inteiro (ordem de difração), λ ao comprimento de onda da radiação incidente, “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos)^[123].

Utilizou-se o feixe de radiação do equipamento de DRX para determinação da variação dos parâmetros de rede cristalina do nanocompósito (posição 1 da FIGURA 3.15) e para teste de atenuação do nanomaterial aos raios X (posição 2 da FIGURA

3.15). Ambas as medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do CDTN, que é equipado com um difratômetro de raios X da marca Rigaku (FIGURA 3.6), modelo e sistema D/MAX ULTIMA automático, com goniômetro θ - θ , varredura de $0,02^\circ$ θ - θ por minuto e tubo de raios X com anodo de cobre, de comprimento de onda equivalente à $1,54 \text{ \AA}$, foco normal e tempo de coleta de 20 minutos.

FIGURA 3.6 - Difratômetro de raios X do Laboratório de Difração de Raios X - CDTN.

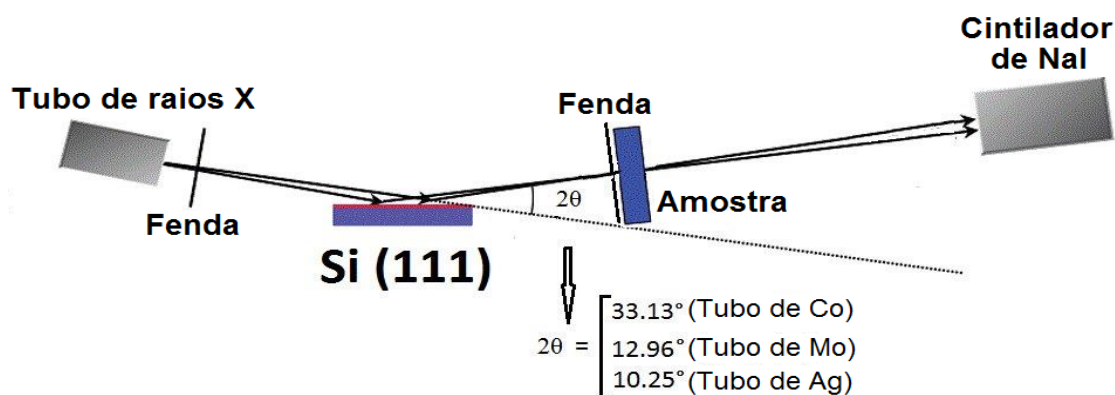


Fonte: Acervo autora, 2016.

As medidas de atenuação realizadas com anodo de cobre, cuja energia dos feixes de raios X equivale a $8,5 \text{ keV}$ tiveram o quartzo, SiO_2 , como referência, devido a sua alta reflectância. A amostra foi fixada na entrada do detector do equipamento, (posição 2 da FIGURA 3.6) para que a medida da atenuação do feixe após a reflexão pelo quartzo fosse realizada.

Foram realizadas também medidas de atenuação em outras energias no Laboratório de Cristalografia da Faculdade de Física da UFMG, onde o ângulo formado entre o tubo e o detector era equivalente a 2θ , utilizando anodos de cobalto, cuja energia é de $6,5 \text{ keV}$, de molibdênio, cuja energia é de $17,5 \text{ keV}$ e de prata, cuja energia é de $22,1 \text{ keV}$ (FIGURA 3.7).

FIGURA 3.7 - Esquema de utilização do feixe do tubo de raios X de um equipamento de DRX para realização do teste de atenuação aos raios X.



Fonte: Adaptado de FUJIMORI, 2010.

Estas medidas foram realizadas em conformidade com o teste de atenuação aos raios X realizados por Fontainha *et al.* (2016), utilizando um feixe de radiação de um equipamento de DRX^[124]. Além das medidas das amostras sintetizadas para o teste, outra medida sem o compósito foi realizada para comparação com o feixe atenuado.

3.3.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

Este estudo utilizou a calorimetria exploratória diferencial (DSC), uma técnica de análise térmica no qual são medidas as diferenças em energia (entalpia) da amostra e de um material de referência, a partir das diferenças relacionadas à temperatura e ao fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Esta técnica gera informações qualitativas e quantitativas envolvendo os processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica do material em estudo^[125].

A DSC fornece informações de grande valia para análise de compósitos poliméricos, uma vez que permite estudos sobre a mobilidade da cadeia polimérica,

gerada pela agitação dos átomos em função da temperatura aplicada, evidenciando as características físicas do polímero.

O calor latente de fusão é um dado fornecido na análise de DSC relacionado a quantidade de energia absorvida por uma substância durante a sua mudança de estado que ocorre sem alterar a sua temperatura, o que expressa uma transição de fase^[126]. Este dado será utilizado neste estudo para relacionar à variação do grau de cristalinidade das amostras e a dose de radiação absorvida, além de ser utilizado para comparação entre amostras de PVDF puro irradiado nas mesmas condições do nanocompósito sintetizado, a fim de se discutir as mudanças geradas pela adição dos MWCNTs.

Para caracterização termoanalítica as curvas DSC foram obtidas em um equipamento Thermal Advantage, modelo Q10 (FIGURA 3.8), utilizando cadinhos de alumínio com aproximadamente 6 mg de amostra sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 ml/min), com ciclos de aquecimento (25°C a 200°C) e resfriamento (200°C a 25°C), utilizando uma taxa de 10°C/min. O equipamento foi previamente calibrado com um padrão de Índio (pf 156.6 °C; ΔH fusão = 28.54 J.g⁻¹).

FIGURA 3.8- Equipamento de DSC Q10 TA Instruments do Laboratório de Síntese – CDTN.



Fonte: Acervo autora, 2016.

3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, de aparência tridimensional característica e muito útil para avaliação estrutural da superficial de uma dada amostra.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é gerada através da incidência de um feixe de elétrons, gerado em um canhão focalizado sobre a amostra, que varre uma pequena região da mesma, sob condição de vácuo. Vários sinais são então emitidos, onde os elétrons secundários fornecem a imagem da superfície ionizada da amostra em tons de cinza e as faces da amostra orientadas para o detector equivalem aos tons mais claros. Porém, as possibilidades de utilização são muito maiores do que a simples aquisição e exibição destes sinais. A resolução obtida através da técnica de MEV corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente, que varia de acordo com o equipamento utilizado na análise^[128].

Amostras de materiais metálicos não exigem preparo prévio especial, basta sua acomodação na câmara de amostras e algum seccionamento caso necessário. Já amostras de materiais sólidos não condutivos devem ser, na maioria dos casos, recobertas com uma camada de material condutivo. O nanocompósito sintetizado neste trabalho foi recoberto por uma camada ultrafina de material eletricamente condutivo (ouro), para prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos durante a irradiação elétrica na produção da imagem, além de gerar melhora no contraste da imagem final.

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) pode ser acoplada a MEV e possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise^[126].

Dentre as vantagens da EDS, podem-se destacar os perfis e mapas químicos, o perfil químico determina a variação da composição da amostra ao longo de uma linha preestabelecida, já o mapa químico quantifica a composição de uma área da amostra exposta ao feixe de elétrons, representando a distribuição dos elementos na mesma. Mas é uma técnica limitada a análise pelo número atômico médio da região

ionizada, pois apenas os elementos com número atômico superior a 4 são detectados e quantificados^[126].

As imagens obtidas para este estudo foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do CDTN, em um microscópio eletrônico de varredura com emissão por efeito de campo (FEG-MEV), modelo SIGMA VP (FIGURA 3.9), fabricado pela Carl Zeiss Microscopy e serão discutidas posteriormente do ponto de vista estrutural do nanocompósito.

FIGURA 3.9 - Equipamento de MEV do Laboratório de Microscopia Eletrônica – CDTN.



Fonte: Acervo autora, 2016.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

O princípio do espectrofotômetro de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) está relacionado a transições eletrônicas por parte de moléculas, átomos ou íons. De uma forma simplificada pode-se dizer que através da interação da radiação eletromagnética com a amostra em estudo, um elétron é promovido de um estado eletrônico de baixa energia para outro de energia mais elevada, gerando assim uma transição eletrônica. A quantidade de luz absorvida quando um feixe de radiação

monocromática atravessa o meio absorvente depende, dentre outros fatores, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes, conseqüentemente o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada^[126].

Para realização das medidas de espectroscopia na região do ultravioleta (UV) e visível (Vis) utilizou-se o espectrofotômetro (FIGURA 3.10), modelo UV-240 PC, da marca Shimadzu.

FIGURA 3.10 - Equipamento de Espectroscopia de absorção no UV-Vis - CDTN.



Fonte: Acervo autora, 2016.

Este equipamento possui duas fontes, uma de deutério e outra de tungstênio. Um espectro contínuo na região do ultravioleta é produzido por excitação elétrica do deutério em baixa pressão. O mecanismo pelo qual um espectro contínuo é produzido envolve a formação inicial de uma espécie molecular excitada, seguida de dissociação da molécula excitada para produzir duas espécies atômicas mais um fóton ultravioleta. A luz é então refletida por espelhos e projetada no monocromador. A fonte de tungstênio é automaticamente acionada quando selecionados comprimentos de onda entre 282 nm a 393 nm ou acima desses. O espectro é varrido por este equipamento de 190 nm a 900 nm, com resolução de 1nm, onde por

meio das análises da espectroscopia acompanhou-se a formação de saturações radioinduzidas nas cadeias poliméricas^[128].

3.3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Na técnica de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) um feixe de radiação no infravermelho passa pela amostra, e a quantidade de energia transmitida é registrada. A intensidade das bandas é expressa como transmitância (T), razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide, ou absorbância (A), logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, ou seja:

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.2)$$

Quando uma radiação no infravermelho, com frequência na faixa entre 10000 cm^{-1} e 100 cm^{-1} , é aplicada e absorvida por um material essa frequência é convertida em energia de vibração das moléculas, correspondente a seus níveis de energia. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional. Essa propriedade é muito interessante quando trata-se da identificação das fases de cristalização do PVDF, uma vez que cada fase assume uma diferente conformação molecular, o que infere que os modos vibracionais sejam característicos. Desta forma a técnica de FTIR é capaz de diferenciar as fases do PVDF pelas bandas de absorção características do infravermelho. Além disso, é possível identificar a presença de novas ligações químicas radioinduzidas, provocadas pela quebra de ligações químicas na cadeia polimérica e rearranjos pós-irradiação^[113].

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando-se um equipamento BOMEM, modelo 100, em modo absorbância, com 32 varreduras do espectro entre 100 cm^{-1} e 4.000 cm^{-1} e resolução de 1 cm^{-1} , à temperatura ambiente (FIGURA 3.11). A análise do incremento nos picos correspondentes a 1715 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} é utilizada para o levantamento da curva de calibração dosimétrica de interesse.

FIGURA 3.11 - Equipamento de Espectroscopia FTIR - CDTN.



Fonte: Acervo autora, 2016.

Para realização da técnica os nanocompósitos são alocados em porta amostras de plástico e afixados diretamente no suporte do equipamento, de forma que o feixe infravermelho transpasse o centro do mesmo.

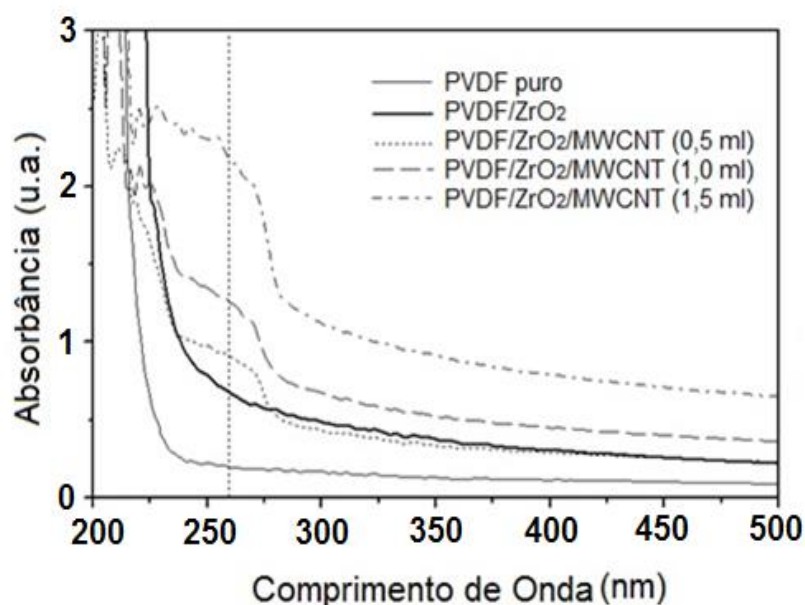
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho de pesquisa pode ser dividido em três etapas, sendo a primeira uma fase piloto, onde foram sintetizados nanocompósitos de PVDF, ZrO_2 e MWCNT em proporções variadas e com métodos de obtenção diferenciados, com o intuito de chegar-se a amostras padrões a serem trabalhadas. Na segunda fase as amostras padrões passaram por um processo de caracterização e irradiação, a fim de estudar-se as suas propriedades e sua aplicação em dosimetria gama de altas doses. A terceira fase foi a síntese de nanocompósitos com concentrações específicas de PVDF, ZrO_2 e MWCNT e PVDF, MWCNT para teste de blindagem de radiação X.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO LOTE PILOTO

A espectroscopia UV-Vis foi utilizada para examinar a presença dos MWCNTs na matriz PVDF/ ZrO_2 , como mostra os espectros de absorção comparativos (FIGURA 4.1) das amostras piloto de PVDF puro, de PVDF/ ZrO_2 e de PVDF/ ZrO_2 -MWCNTs. Duas grandes bandas de absorção, atribuídas aos MWCNTs, aparecem em 235 nm e 255 nm^[129], mas devido à sua proximidade, estas apresentam-se como um único pico de absorção.

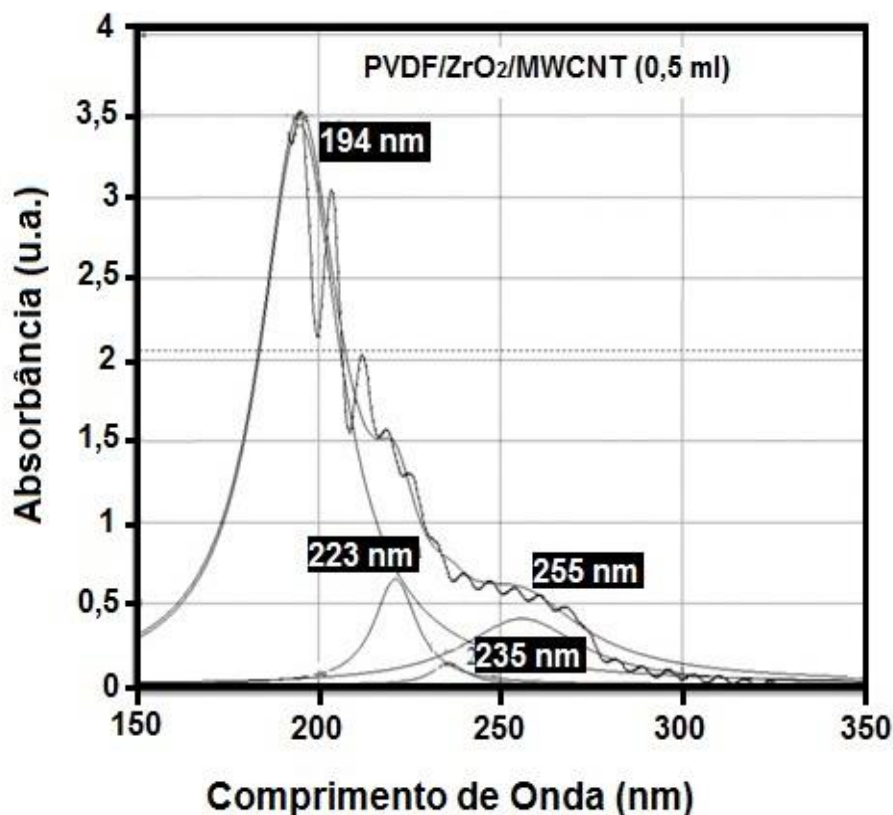
FIGURA 4.1- Espectros UV-Vis comparativo das amostras contendo PVDF puro, PVDF/ ZrO_2 e PVDF/ ZrO_2 -MWCNTs com 0,5, 1,0 e 1,5 ml de MWCNTs.



Nos espectros das amostras que continham MWCNT, foi possível ver a aparição de um pico largo, começando em torno de 220 nm e terminando em 275 nm, o que está de acordo com os dados relatados na literatura^[130]. Nota-se que as intensidades do pico aumentam com o aumento das concentrações de MWCNT.

Foram utilizadas as curvas Lorentzianas para ajustar os picos ao espectro de uma amostra do nanocompósito com 0,5 ml de MWCNT, onde os picos individuais explicam melhor o espectro experimental (FIGURA 4.2). De fato, os picos de absorção atribuídos às ligações C=C conjugadas que aparecem a 194 nm e 223 nm foram relatados como correspondendo a simpletos e dupletos de ligações C=C conjugadas, respectivamente, em defeitos na polimerização das cadeias do PVDF^[131].

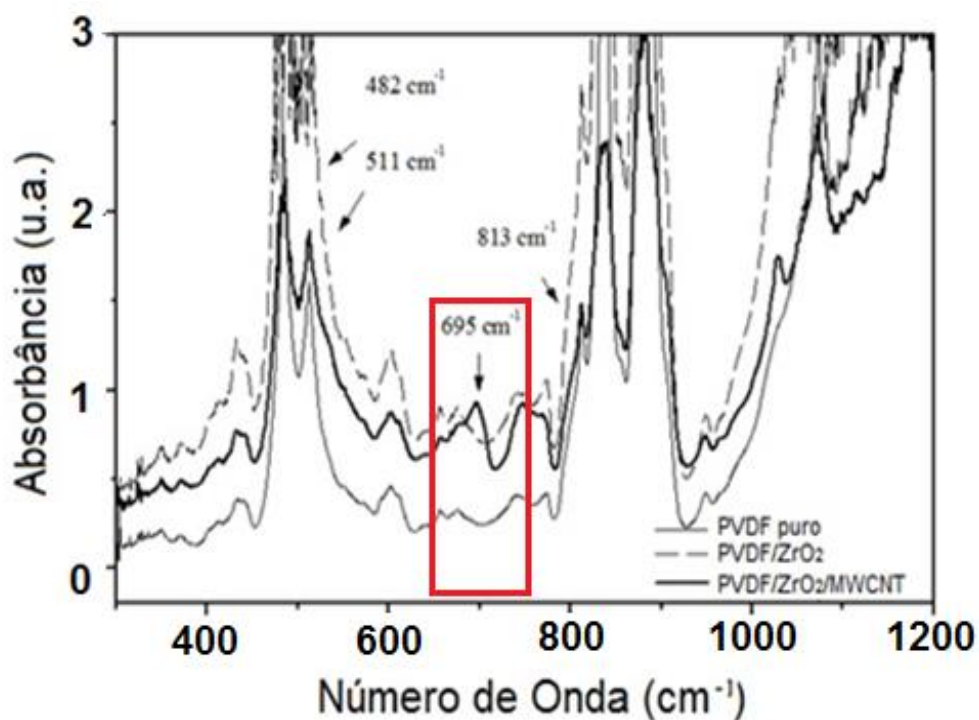
FIGURA 4.2–Deconvolução do espectro de UV-Vis da amostra de PVDF/ZrO₂/0,5ml de MWCNTs, mostrando os picos de absorção em 194, 223, 235 e 255 nm, obtidos após o ajuste do pico.



A caracterização por FTIR é considerada uma técnica eficiente para a identificação inequívoca da estrutura cristalina de PVDF.

Os espectros de FTIR das amostras piloto (FIGURA 4.3) compostas por PVDF puro, PVDF/ZrO₂ e PVDF/ZrO₂/1,0 ml de MWCNTs mostra as bandas em 532cm⁻¹, 615cm⁻¹, 764cm⁻¹, 796cm⁻¹, 855cm⁻¹, 876cm⁻¹, 976cm⁻¹e 1218 cm⁻¹ atribuídas à conformação da cadeia TG⁺ TG⁻ característica da fase α do PVDF, enquanto as bandas em 510cm⁻¹, 840cm⁻¹, 1274cm⁻¹e 1284 cm⁻¹ estão relacionadas com a sequência TT trans (fase β)^[17].

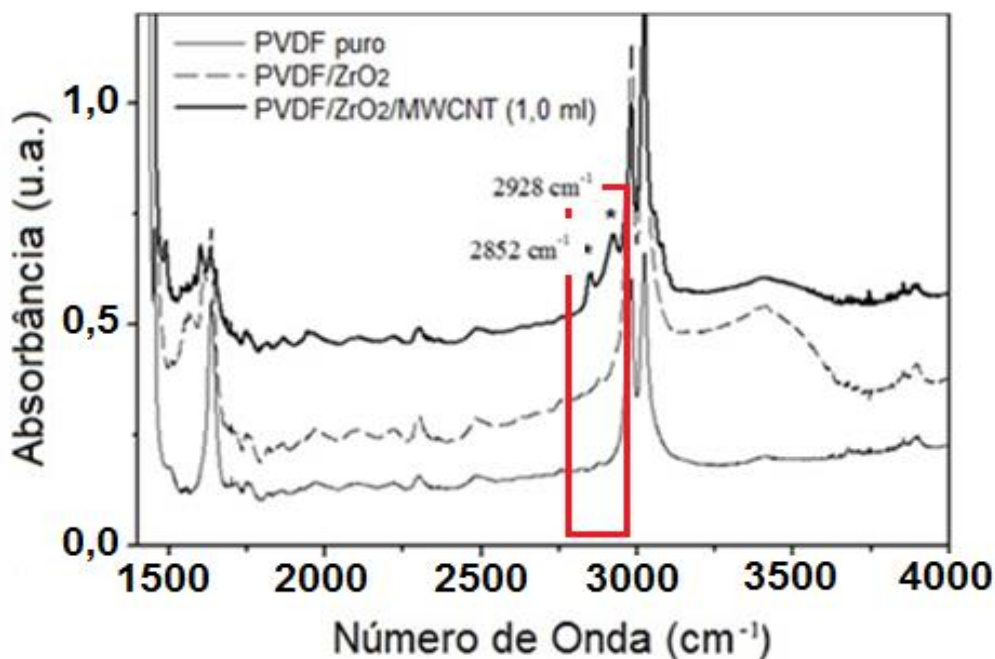
FIGURA 4.3 - Espectro de FTIR da amostra de PVDF puro, PVDF/ZrO₂ e PVDF/ZrO₂ /1,0 ml de MWCNTs não irradiadas, nos comprimentos de onda entre 400 a 1200 cm⁻¹, com destaque para o pico em 695 cm⁻¹.



Com a adição dos MWCNTs, a intensidade da banda em 695 cm⁻¹ torna-se mais forte. Considerando que na amostra pura de PVDF não se observa esta banda, pode-se atribuí-la à presença de grupos aldeídos, que neste caso são ligações -C-C-CHO^[132]. De fato, o primeiro cálculo vibracional dos modos ativos no infravermelho dos SWCNTs relatados na literatura inclui uma banda de absorção localizada a 682 cm⁻¹^[132]. Mas a banda na região de 690 cm⁻¹ também é atribuída às vibrações do Zr-O nos estudos de Jayakumar *et al.* (2014)^[133].

Novas bandas de absorção centradas em 2852 cm^{-1} e 2928 cm^{-1} podem ser observadas nas amostras contendo MWCNTs (FIGURA 4.4).

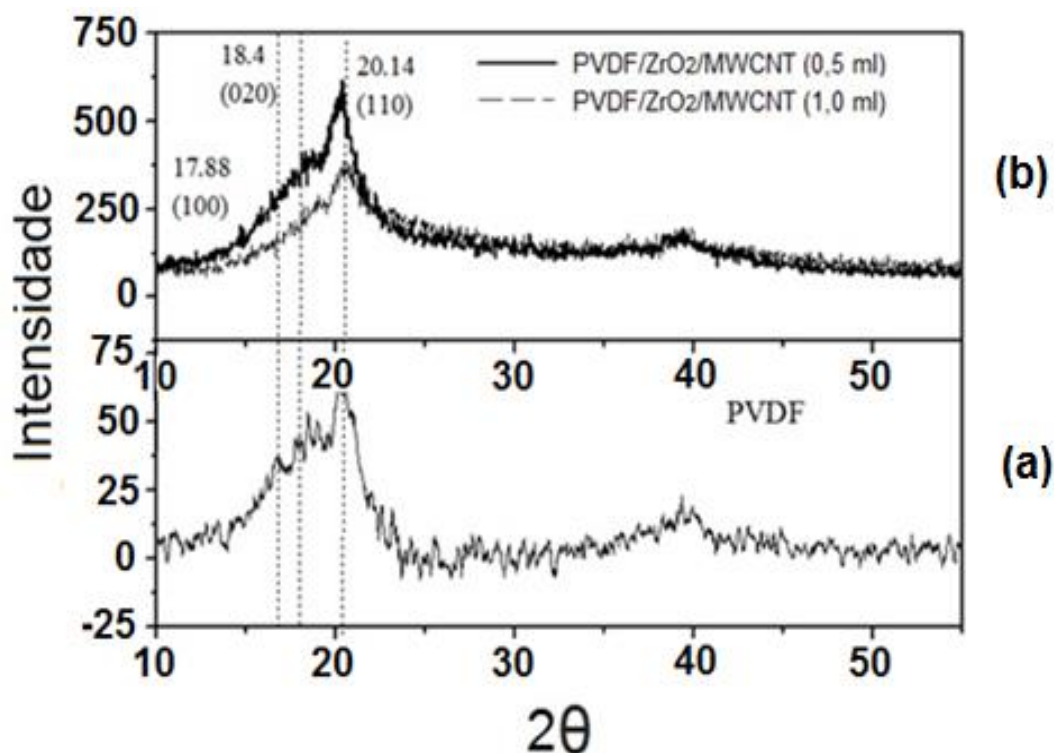
FIGURA 4.4 - Espectros de FTIR da amostra pura de PVDF, PVDF/ZrO₂ e PVDF/ZrO₂/1,0 ml de MWCNTs, mostrando o aparecimento de novas bandas de absorção.



Essas bandas são atribuídas aos modos de estiramento CH. Foram observadas por Zhang *et. al.* (2003) e relacionadas às vibrações de estiramento C-Hx de hidrogênio presentes em alguns filmes de carbono^[134]. Já as bandas em 2981 cm^{-1} e 3023 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento CH₂ simétricas e assimétricas características do PVDF.

Os difratogramas experimentais a seguir (FIGURA 4.5) mostram a amostra de PVDF puro (a) onde pode-se observar planos de reflexão em 110, 020 e 100 em 2Θ , correspondendo a $20,14^\circ$, $18,4^\circ$ e $17,88^\circ$, respectivamente, que são atribuídos a fase α . Além de um pequeno pico em torno de 40° , correspondente a mesma fase. Na DRX das amostras de PVDF/ZrO₂-MWCNT (0,5 ml e 1,0 ml) (b), observa-se que a porção cristalina é reduzida com o aumento da concentração de MWCNTs.

FIGURA 4.5 -Difratograma das amostras de PVDF puro (a), PVDF/ZrO₂/0.5 ml de MWCNTs, PVDF/ZrO₂/ 1,0 ml de MWCNTs (b) não irradiadas.

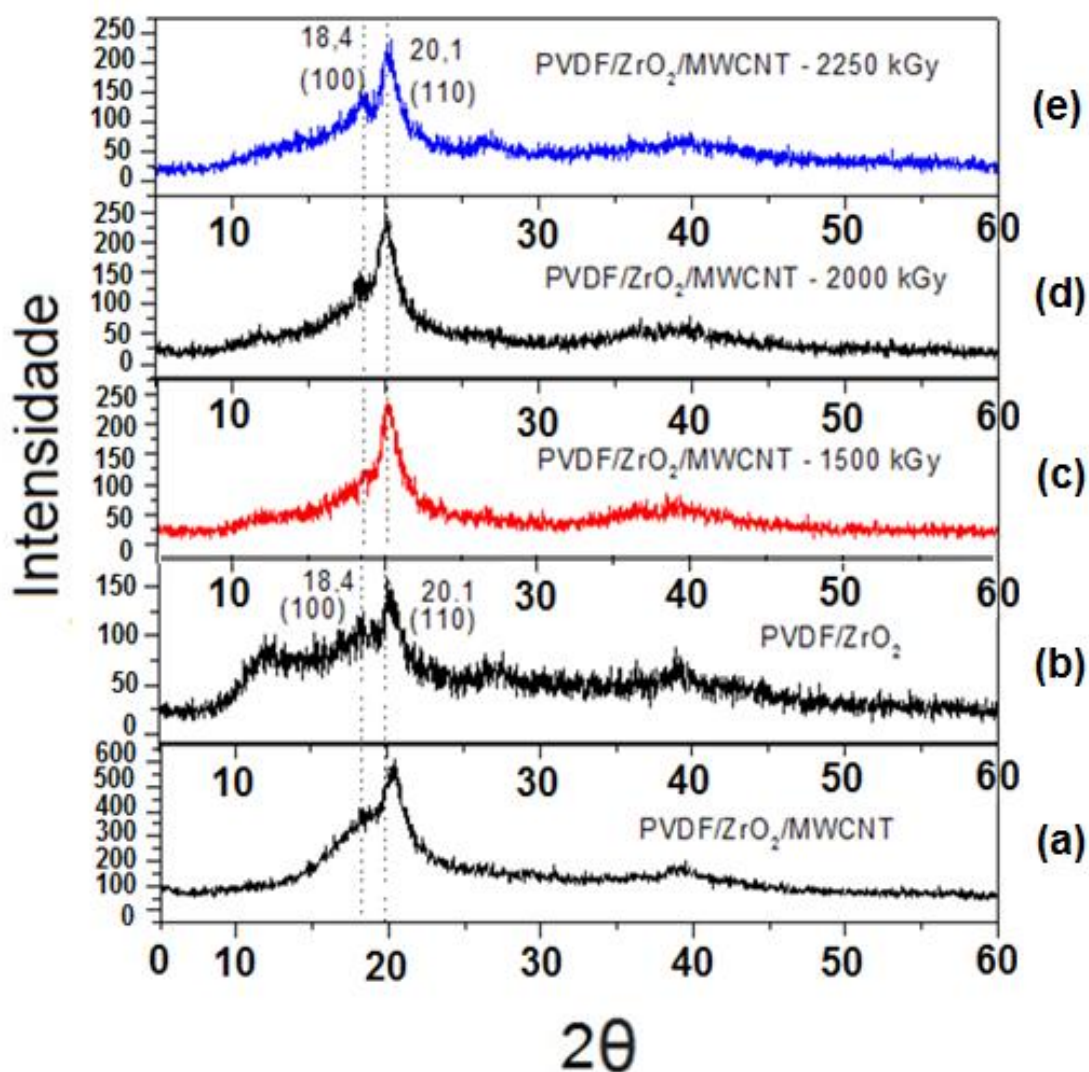


4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT AVALIAÇÃO QUANTO AO SEU USO EM DOSIMETRIA GAMA DE ALTAS DOSES

4.2.1 RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DRX

Nos difratogramas das amostras de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT (a) e de PVDF/0,05% ZrO₂ (b) não irradiadas e os difratogramas das amostras de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT irradiada com radiação gama equivalente a 1500 kGy (c), 2000 kGy (d) e 2250 kGy (e), (FIGURA 4.6), nota-se a reflexão no plano 110, fase alfa $2\theta = 20,1^\circ$ ou sua correspondente à mesma reflexão na fase γ . Nota-se também a presença do pico da fase alfa em $2\theta = 18,4^\circ$, porém a ausência do pico em $17,88^\circ$ referente à reflexão no plano 100, levando a uma configuração muito parecida com a fase γ apresentada por outros autores^[23,63].

FIGURA 4.6 – Difratogramas das amostras de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT (a) e de PVDF/0,05% ZrO₂ (b) não irradiadas e das amostras de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT irradiada com 1500 kGy (c), 2000 kGy (d) e 2250 kGy (e).



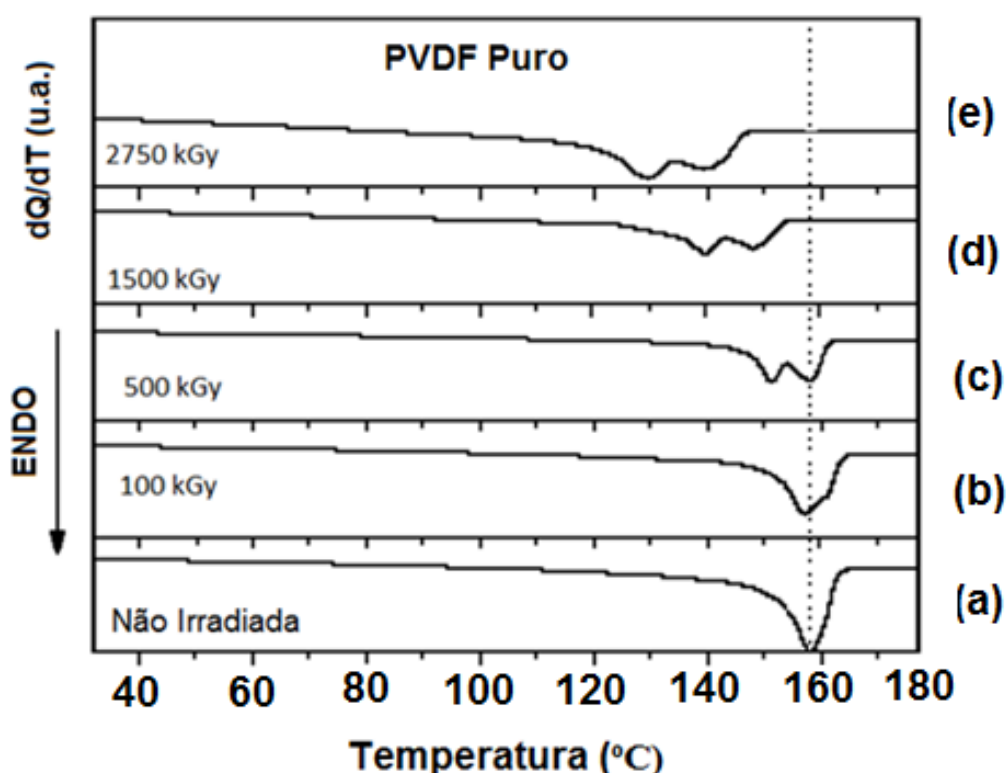
Devido as dificuldades de identificação da fase em que o polímero encontra-se a técnica de FTIR será utilizada para esta finalidade e os resultados serão apresentados posteriormente.

Os resultados da técnica são relacionados à matriz de PVDF, uma vez que as cargas dispersas de ZrO₂ e MWCNTs estão em concentrações abaixo da detectada pelo equipamento de DRX^[135].

4.2.2 RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DSC

Nos termogramas comparativos entre uma amostra de PVDF puro não irradiada (a) e amostras de PVDF puro irradiadas com 100 kGy (b), 500 kGy (c), 1500 kGy (d) e 2750 kGy (e), (FIGURA 4.7), observa-se que a amostra irradiada com 100 kGy apresenta apenas um pico de fusão cristalina. Por outro lado, os termogramas para as amostras irradiadas de 500 kGy a 2750 kGy apresentam dois picos distintos de fusão cristalina. Isto evidencia que as doses crescentes de radiação gama provocam a aparição de uma segunda região cristalina distinta, com uma temperatura de fusão diferente.

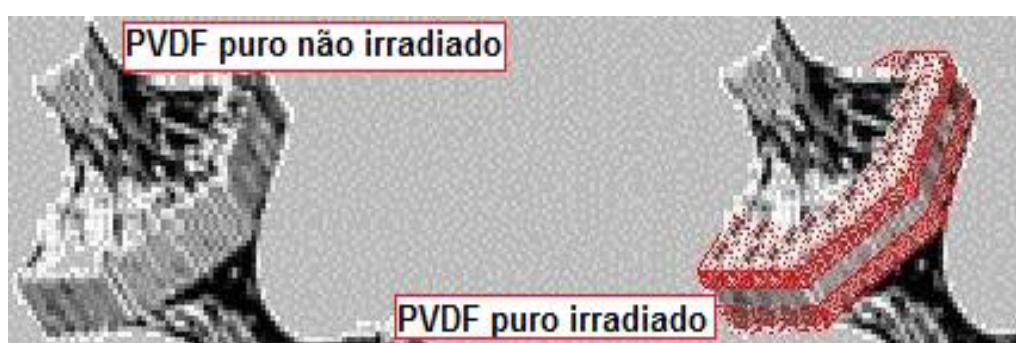
FIGURA 4.7 - Termogramas comparativos entre a amostras de PVDF puro não irradiada e amostras de PVDF puro irradiadas com doses entre 100 kGy e 2750 kGy de radiação gama.



Como previamente dito, a interação da radiação ionizante com um polímero é capaz de provocar cisões e reticulações em sua cadeia, tanto na parte amorfa como na parte cristalina. O PVDF é basicamente construído por lamelas alternadas de regiões amorfas e cristalinas. Particularmente, quando os danos de radiação estão

localizados nas lamelas cristalinas, são considerados como defeitos cristalinos, que por sua vez são removidos para a fase amorfa pelo aumento da dobra da cadeia^[17]. Este fenômeno resulta numa diminuição do volume cristalino original e no aparecimento de uma segunda região cristalina cheia de defeitos, entre a fase original e a fase amorfa (FIGURA 4.8).

FIGURA 4.8 - Representação do surgimento de duas fases cristalinas distintas na cadeia do PVDF, após o processo de irradiação.

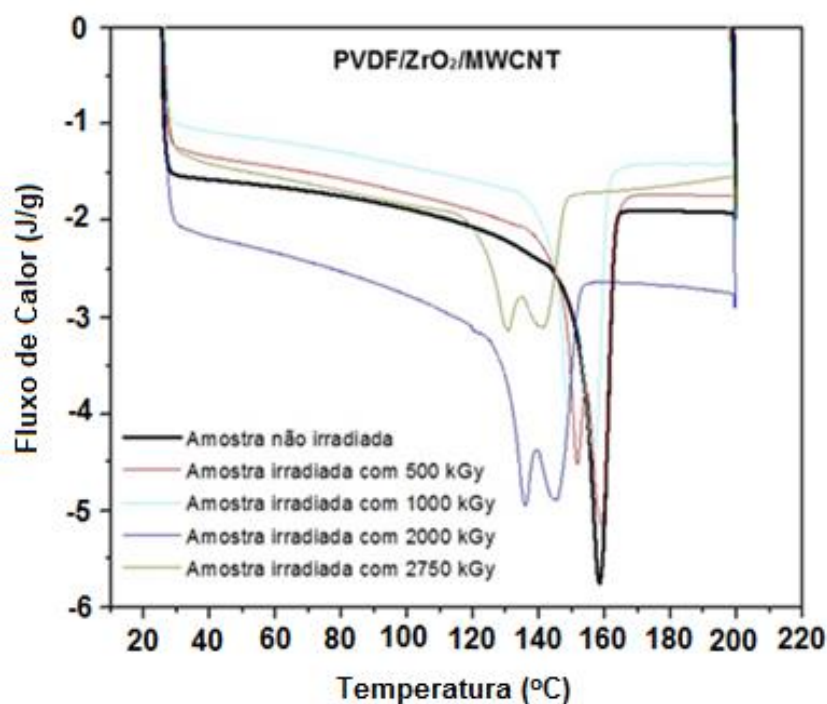


Fonte: Elaborada pela autora, 2016.

Assim, os dois picos de fusão cristalina observados nos termogramas das amostras irradiadas com doses acima de 100 kGy, estão correlacionados a estas duas fases cristalinas distintas que surgem no PVDF. Uma com elevada ordem cristalina e outra, a fase amorfa ancorada, com elevada quantidade de defeitos radio-induzidos, ou seja, ligações C=O e C=C.

O termograma a seguir (FIGURA 4.9) mostra essa anomalia endotérmica em aproximadamente 160° C, referente à fusão cristalina do PVDF, componente principal do nanocompósito. À medida que o material é irradiado nota-se o aparecimento de um segundo pico de fusão cristalina, em semelhança ao que ocorre com o PVDF puro irradiado^[17]. Além disso, nota-se uma redução da temperatura de fusão cristalina com o aumento da dose de radiação.

FIGURA 4.9 - Termograma dos nanocompósitos de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiados com doses entre 0 kGy e 2750 kGy.



Comparando-se os valores de calor latente de fusão cristalina entre as amostras de PVDF puro, PVDF/0,05% ZrO₂ e PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT não irradiadas notou-se que a amostra com MWCNTs em sua composição apresentou uma maior preservação de sua porção cristalina, como mostrado na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 – Dados comparativos dos termogramas de DSC.

| Amostras | Temperatura de Fusão Pico Principal (°C) | Calor Latente de Fusão (J/g) |
|--|--|------------------------------|
| PVDF Puro | 150,85 | 42,59 |
| PVDF/0,05% ZrO ₂ | 151,99 | 36,51 |
| PVDF/0,05% ZrO ₂ /0,08% MWCNT | 151,73 | 44,52 |

Fonte: Resultado da pesquisa.

Embora haja uma redução na temperatura de fusão cristalina do nanocompósito, observado na TABELA 4.2, esta redução é menos evidente do que quando a amostra pura é irradiada^[17].

TABELA 4.2 – Dados da temperatura de fusão cristalina do pico principal e secundário das amostras de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT irradiadas com doses entre 100 kGy e 2750 kGy.

| PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT | Temperatura de Fusão Pico Principal (°C) | Temperatura de Fusão Pico Secundário (°C) |
|---|---|--|
| Dose (kGy) | | |
| 100 | 151,92 | - |
| 200 | 149,49 | 160,00 |
| 300 | 149,79 | 159,00 |
| 500 | 146,74 | 158,09 |
| 600 | 147,42 | 158,09 |
| 700 | 145,88 | 158,00 |
| 900 | 141,95 | 155,00 |
| 1000 | 140,66 | 156,00 |
| 1250 | 139,66 | 153,00 |
| 1500 | 136,37 | 145,00 |
| 1750 | 135,55 | 150,00 |
| 2000 | 128,62 | 145,00 |
| 2250 | 131,38 | 147,00 |
| 2750 | 121,99 | 140,07 |

Fonte: Resultado da pesquisa.

Para avaliação da perda de fusão cristalina foi medido o calor latente de fusão das amostras irradiadas. Os dados foram então comparados com os obtidos por Batista (2012) e são apresentados na TABELA 4.3 a seguir.

TABELA 4.3 – Dados comparativos do calor latente de fusão entre amostras de PVDF puro e PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT irradiados nas mesmas condições.

| Dose (kGy) | Calor Latente de Fusão (J/g) | |
|-----------------------|---|---------------------------------|
| | PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT | PVDF puro^[17] |
| 100 | 48,50 | 41,39 |
| 500 | 42,09 | 29,96 |
| 1000 | 41,17 | 23,20 |
| 1250 | 46,02 | 21,37 |
| 1500 | 42,46 | 20,57 |
| 1750 | 44,98 | 18,21 |
| 2000 | 32,64 | 17,50 |
| 2250 | 39,28 | 15,39 |

Fonte: Resultado da pesquisa.

Nota-se que os valores do calor latente de fusão decrescem com o aumento da dose de radiação aplicada. Por outro lado, quando comparado a amostras de

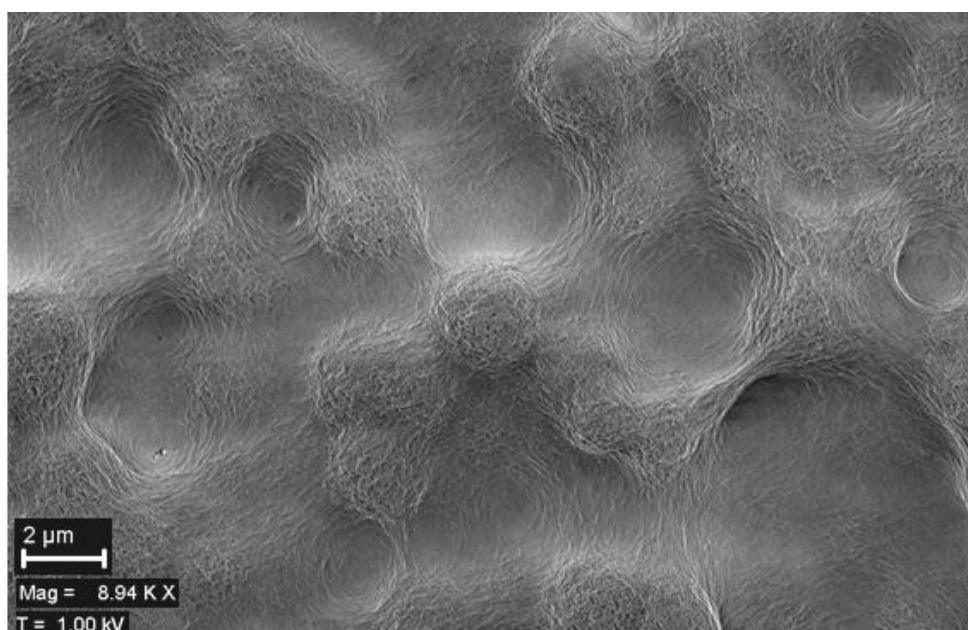
PVDF puro irradiados com os mesmos parâmetros, percebe-se que esta redução no calor latente de fusão é muito inferior. Isto sugere que a presença das nanoestruturas na matriz polimérica faz com que a mesma mantenha uma maior integridade estrutural de sua porção cristalina, quando exposta a altas doses de radiação. Estes resultados serão novamente discutidos juntamente com os resultados de MEV.

4.2.3 RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MEV

Assim sendo, nas análises das imagens de MEV foram utilizadas magnificações que proporcionassem uma boa visualização de estruturas deste mesmo tamanho, considerando ainda a necessidade de visualização dos MWCNT, que também foi pensado no momento da obtenção das imagens.

Para efeito comparativo, a imagem de MEV de amostras de PVDF puro não irradiado e irradiado com doses de 100 kGy e 2250 kGy serão apresentadas a seguir. A imagem de MEV (FIGURA 4.10) de uma amostra de PVDF puro não irradiado, em uma porção com 2 μm de tamanho, mostra a distribuição das esferulitas no polímero.

FIGURA 4.10 - MEV do PVDF puro não irradiado.



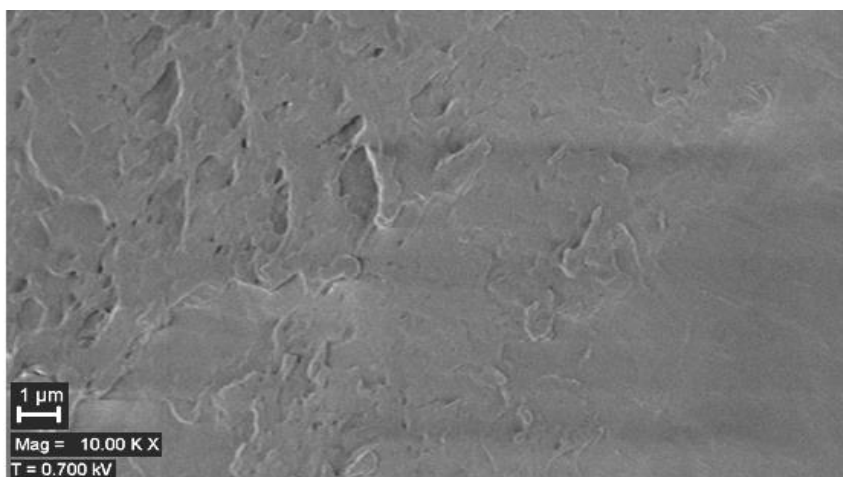
No entanto, após o processo de irradiação dessa mesma amostra com dose equivalente a 100 kGy observa-se o desaparecimento total dessas esferulitas (FIGURA 4.11). Supõe-se que isso ocorra em decorrência da destruição gerada como dano provocado pela interação da radiação gama com as cadeias do polímero. Estes danos não permitem um rearranjo pós-irradiação em suas esferulitas.

FIGURA 4.11 - MEV do PVDF puro irradiado com 100 kGy.



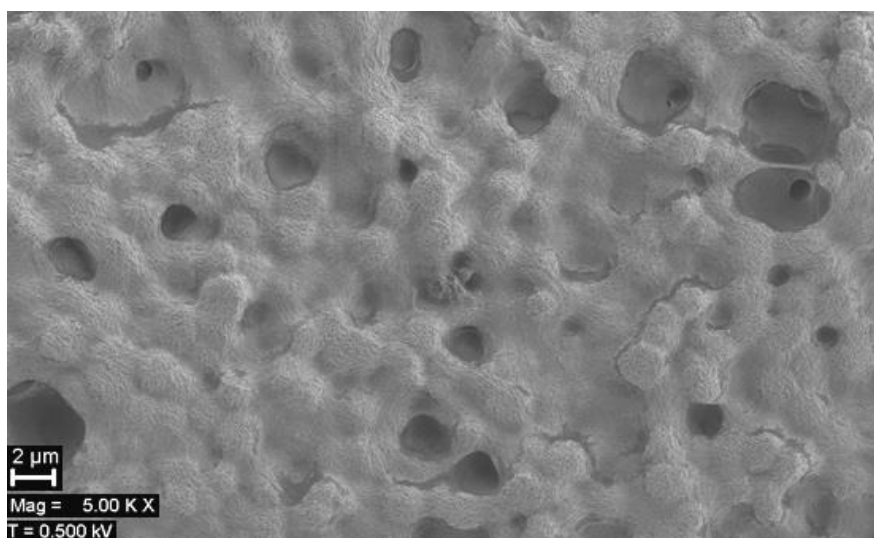
Para que não houvesse dúvidas, uma amostra do PVDF puro foi irradiado com uma dose correspondente a 2250 kGy e foi feita uma caracterização através da técnica de MEV (FIGURA 4.12), que, como previsto, não demonstrou a presença das esferulitas, indicando que o dano na fase cristalina do polímero é mesmo decorrente do processo de irradiação.

FIGURA 4.12 - MEV do PVDF puro irradiado com 2250 kGy.



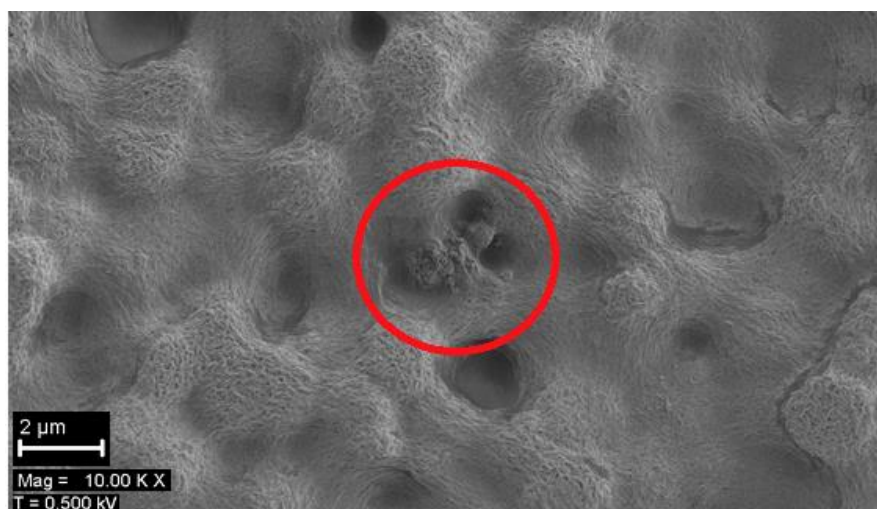
Quando a MEV é realizada nas amostras padrão do nanocompósito de PVDF/0,05% ZrO_2 /0,08% MWCNT irradiadas com 250 kGy ainda é possível visualizar-se as esferulitas da matriz polimérica (FIGURA 4.13).

FIGURA 4.13 - MEV amostra de PVDF/0,05% ZrO_2 /0,08% MWCNT, irradiada com 250 kGy.



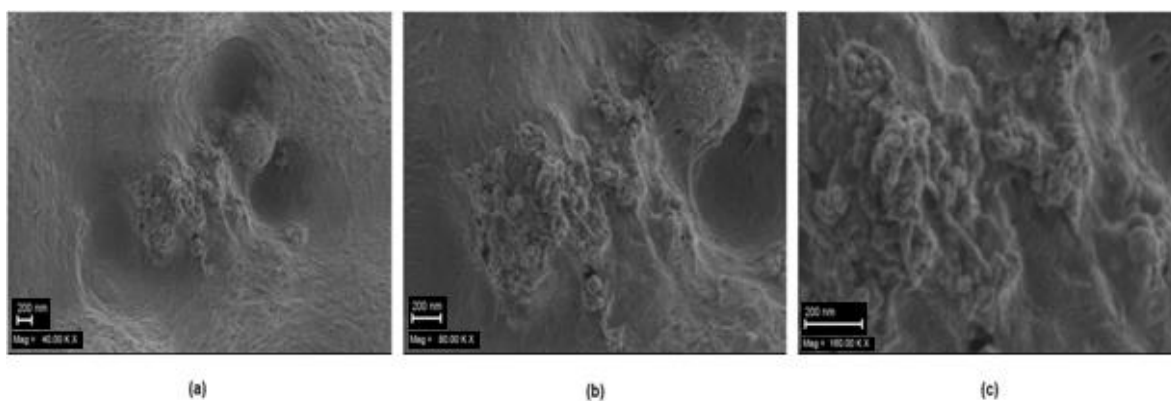
Quando uma magnificação de 10.00 K X (vezes) é aplicada na mesma área da FIGURA 4.13 é possível a identificação de um emaranhado de MWCNTs nas cadeias da matriz polimérica (FIGURA 4.14).

FIGURA 4.14 -MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO_2 /0,08% MWCNT, irradiada com 250 kGy, com magnificação mostrando o emaranhado de MWCNTs.



Estudando uma área correspondente 200 nm desta mesma amostra, observa-se o emaranhado de MWCNTs melhor delineado (FIGURA 4.15), utilizando magnificações de 40.00 K X (a), de 80.00 K X (b) e de 160.00 K X (c). Imagens semelhantes podem ser observadas no trabalho descrito por Huang (2009)^[80].

FIGURA 4.15 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 250 kGy, com uma área de 200 nm, onde (a) possui uma magnificação de 40.000 K X, (b) possui uma magnificação de 80.000 K X e (c) possui uma magnificação de 160.000 K X.



O nanocompósito irradiado com 500 kGy ainda apresenta as esferulitas da matriz polimérica preservadas (FIGURAS 4.16,4.17 e 4.18).

FIGURA 4.16. MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 500 kGy, com área equivalente a 2 µm.

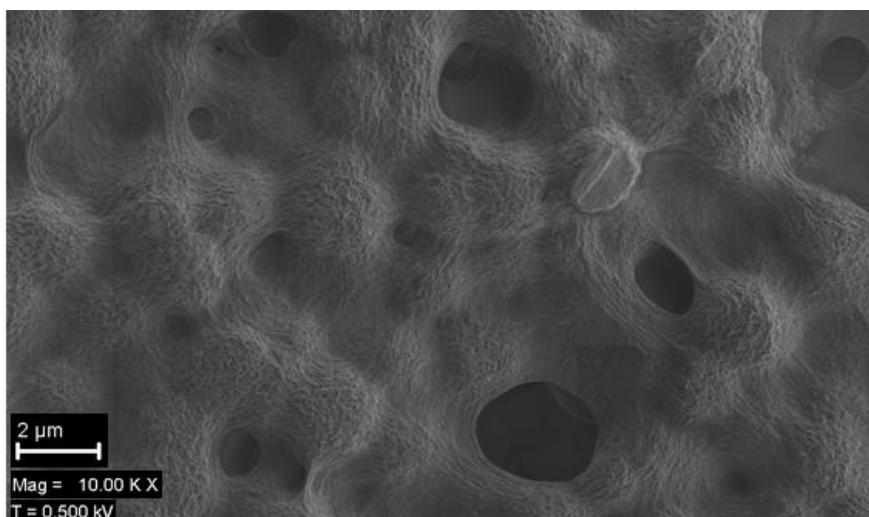


FIGURA 4.17 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 500 kGy, com área equivalente a 1 μm.

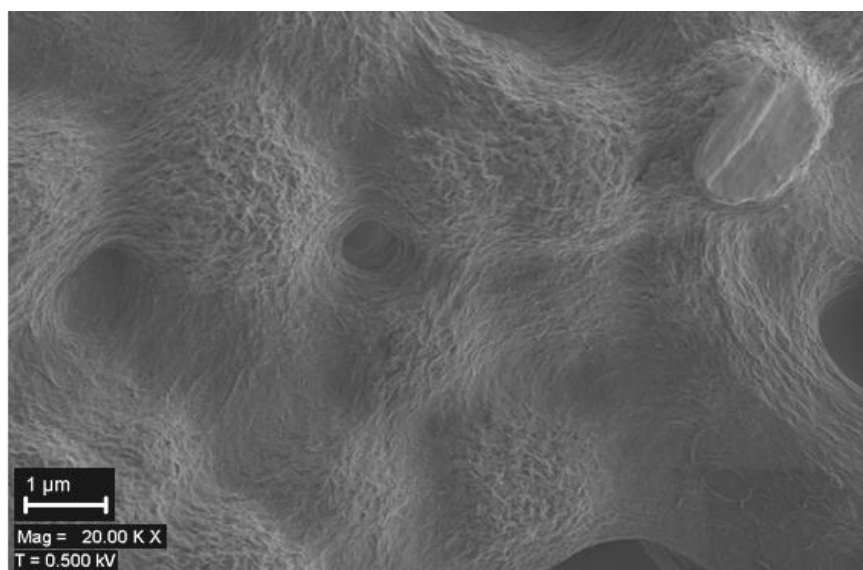
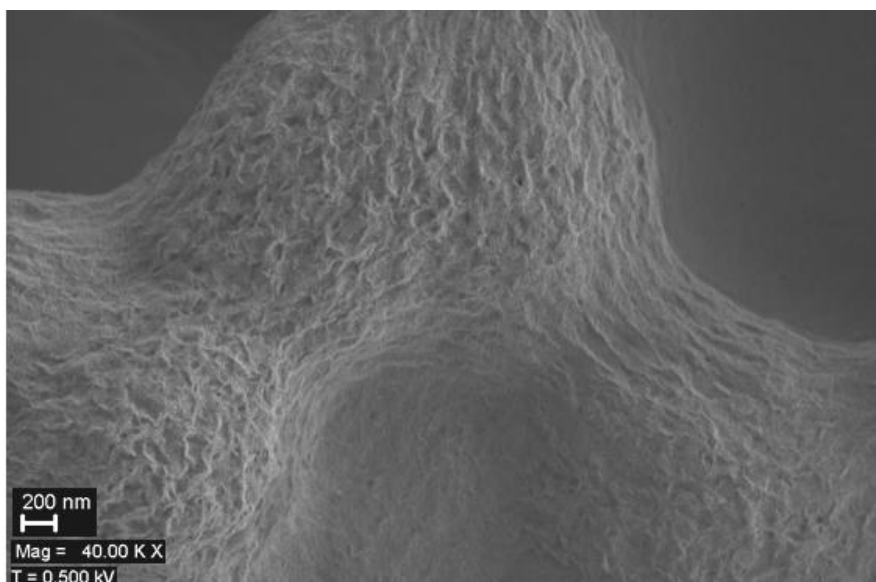


FIGURA 4.18 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 500 kGy, com área equivalente a 2 μm e magnificação de 40.00 K X.



As imagens de MEV das amostras do nanocompósito sintetizado irradiado com uma dose de 750 kGy (FIGURAS 4.19, 4.20 e 4.21) além de mostrar as esferulitas preservadas mostra também a presença do MWCNTs na matriz polimérica.

FIGURA 4.19 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 750 kGy, com área equivalente a 1 μm.

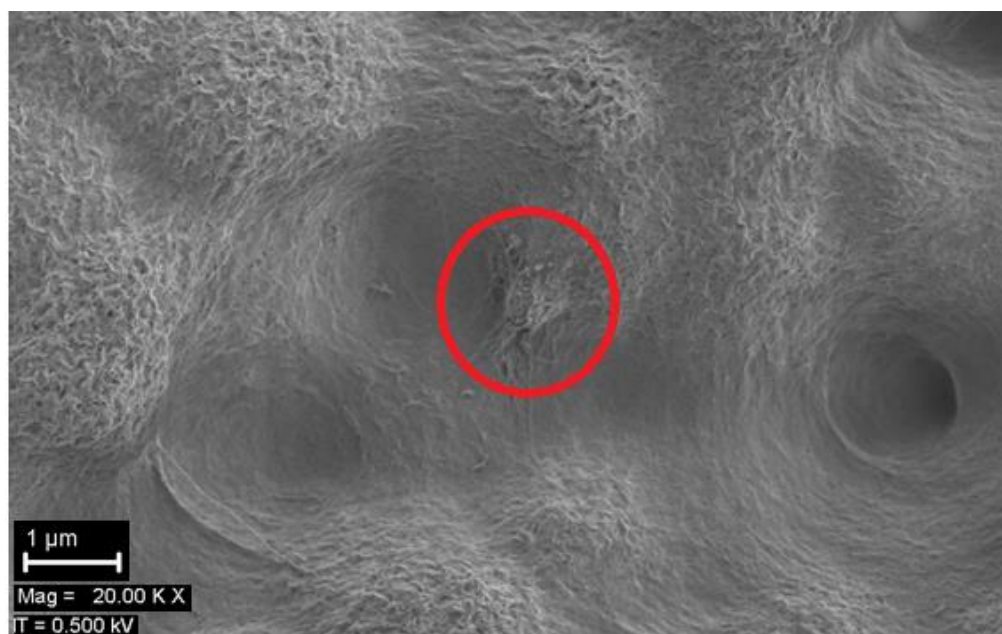


FIGURA 4.20 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 750 kGy, com área equivalente a 200nm.

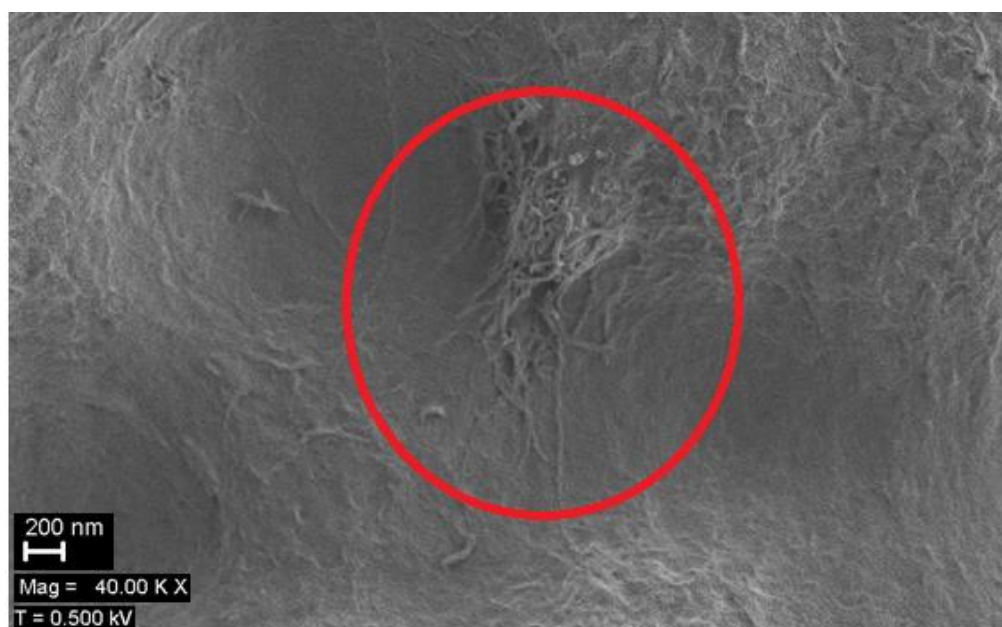
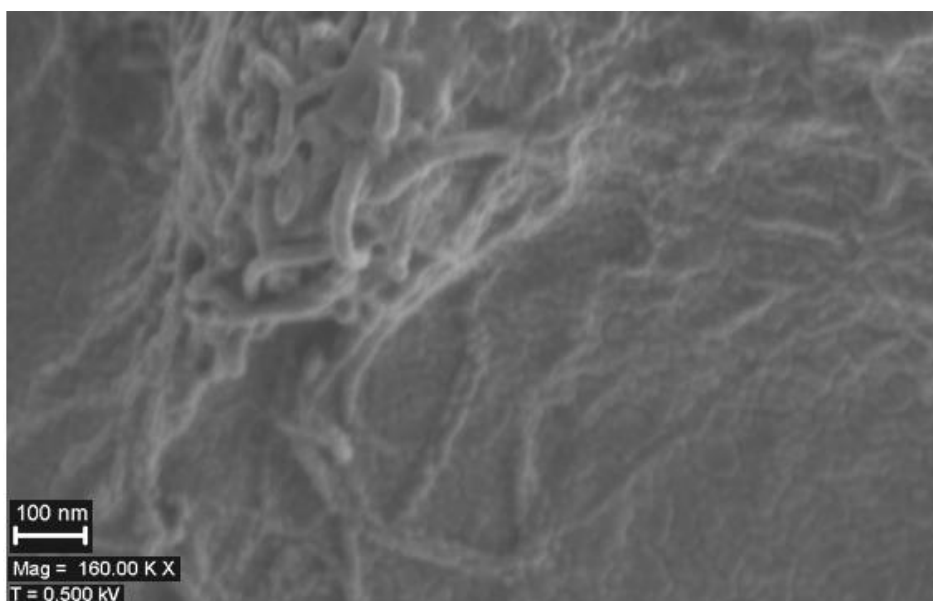


FIGURA 4.21 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 750 kGy, com área equivalente a 100 nm.



A micrografia das amostras do nanocompósito irradiado com 1250 kGy (FIGURAS 4.22 e 4.23) apresenta as esferulitas preservadas, porém, devido a sua proporção em relação à amostra, os MWCNTs não são vistos.

FIGURA 4.22 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 1250 kGy, com área equivalente a 1 μm, mostrando as esferulitas do PVDF preservadas.

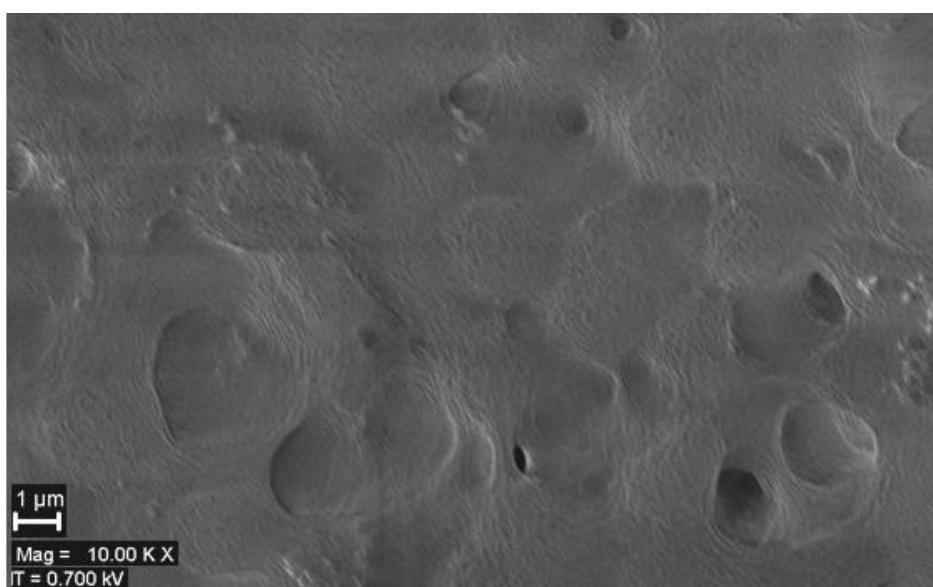
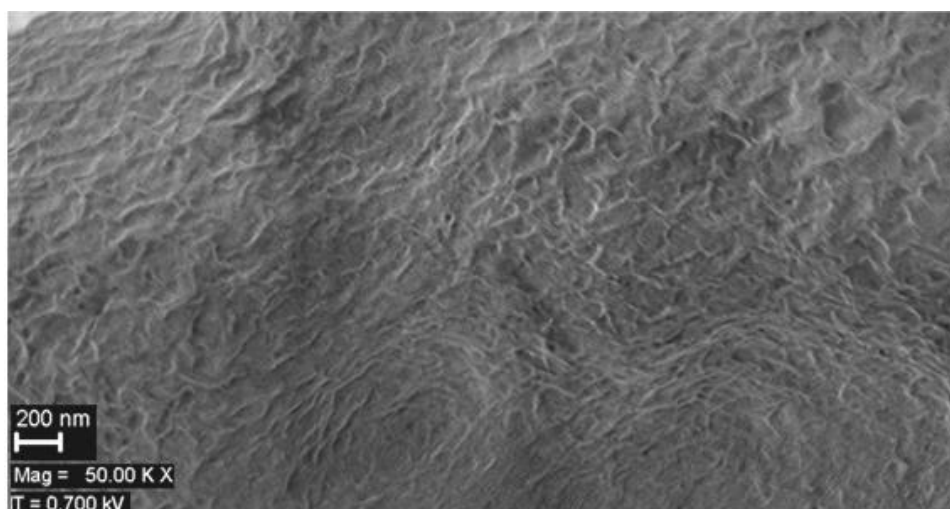
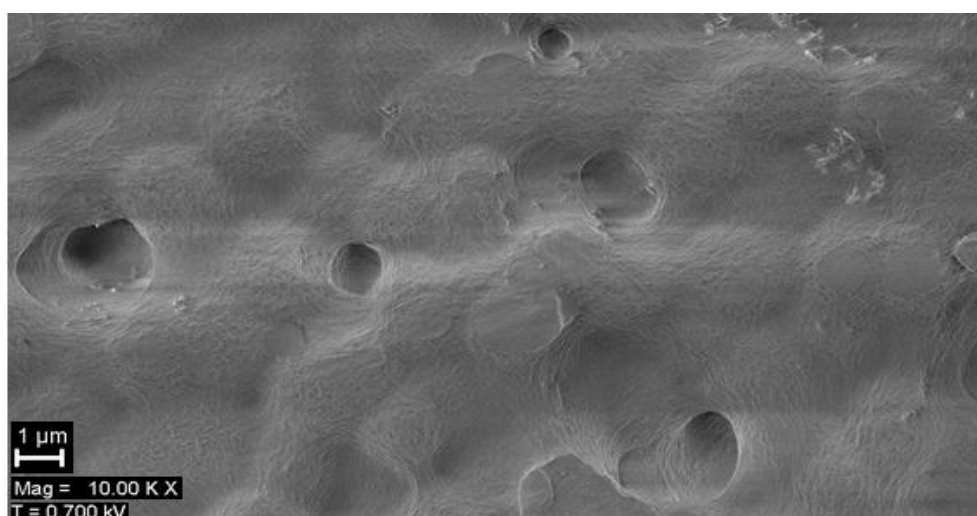


FIGURA 4.23 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 1250 kGy, com área equivalente a 200 nm.



Em uma amostra do nanocompósito irradiado com 2000 kGy (FIGURA 4.24), mesmo sendo uma dose elevada, ainda há visualização dos esferulitas da matriz polimérica, o que quando comparado ao polímero puro irradiado com 2250 kGy (FIGURA 4.12) não é possível. Isso também é um indicativo de que a adição das nanopartículas à matriz de PVDF fornece à mesma uma maior preservação de sua estrutura cristalina quando a mesma é exposta a altas doses de radiação.

FIGURA 4.24 - MEV da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 2000 kGy, com área equivalente a 1 μm, mostrando as esferulitas do PVDF preservadas.



A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi utilizada para identificar e quantificar os elementos presentes no nanocompósito sintetizado. A amostra irradiada com 900 kGy (FIGURA 4.25) mantém suas esferulitas preservadas e contém os elementos descritos na TABELA 4.4.

FIGURA 4.25 - EDS da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 900 kGy, com área equivalente a 1 µm.

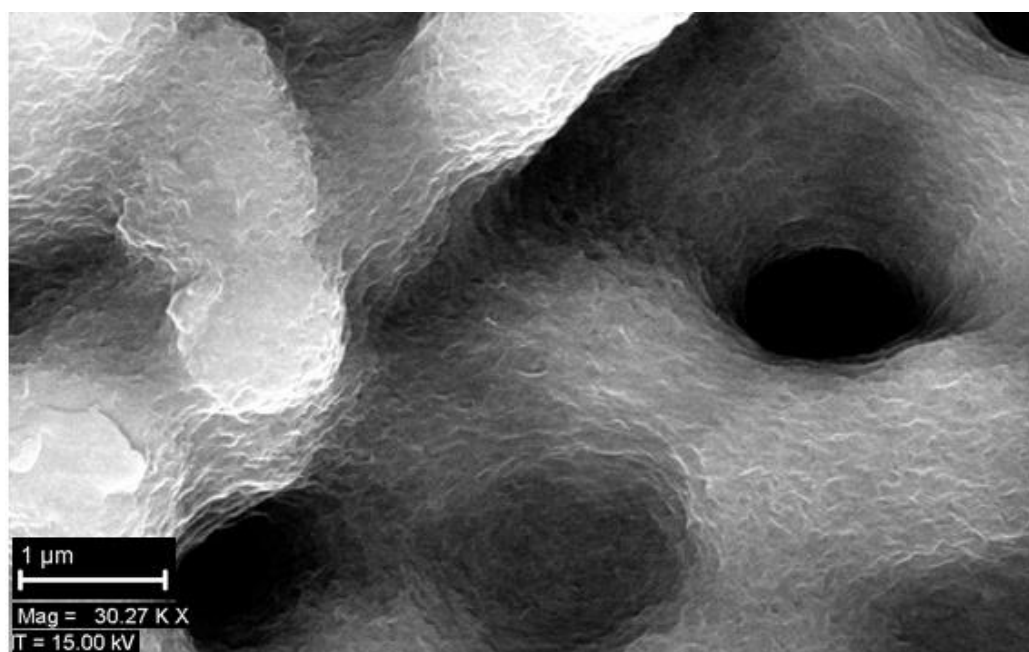


TABELA 4.4 – Dados obtidos através do EDS.

| Elemento | Contagem normalizada (Peso %) | Contagem Atômica (Átomo %) | Erro (3 Sigma) |
|------------|-------------------------------|----------------------------|----------------|
| Carbono | 58,91 | 68,49 | 18,36 |
| Flúor | 25,41 | 18,68 | 8,11 |
| Nitrogênio | 9,67 | 9,64 | 3,55 |
| Oxigênio | 3,45 | 3,01 | 1,32 |
| Ouro | 2,54 | 0,18 | 0,36 |
| Zircônio | 0,01 | 0,00 | 0,08 |

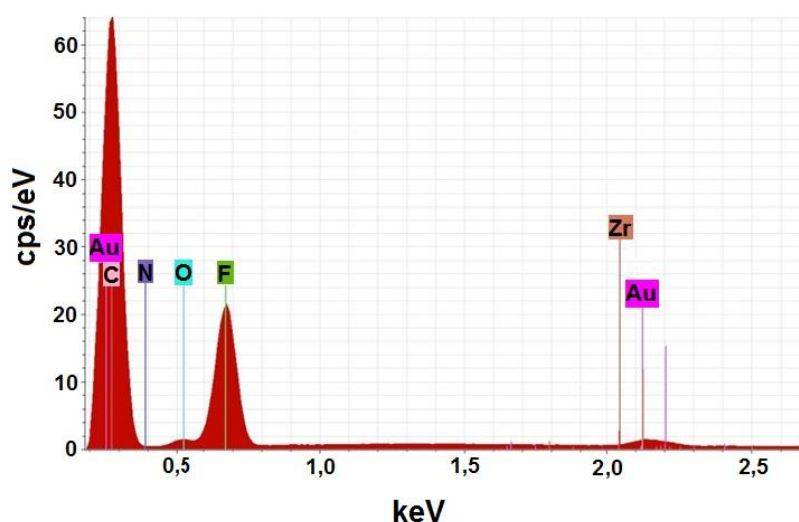
Fonte: Resultado da pesquisa.

Na TABELA 4.4 observa-se que a maior parte dos componentes da amostra são carbono e flúor, afinal estes estão presentes no PVDF (carbono e flúor) e no

MWCNT (carbono). A presença do nitrogênio e do oxigênio dá-se devido ao processo de irradiação, que é realizada no ar. O elemento ouro corresponde ao preparo da amostra para a técnica de MEV (metalização), enquanto, a pequena quantidade de zircônio já era esperada, uma vez que sua proporção em relação ao conteúdo total da amostra é inferior a 1%.

O mapa químico a seguir (FIGURA 4.26) mostra graficamente os resultados obtidos pela técnica de EDS.

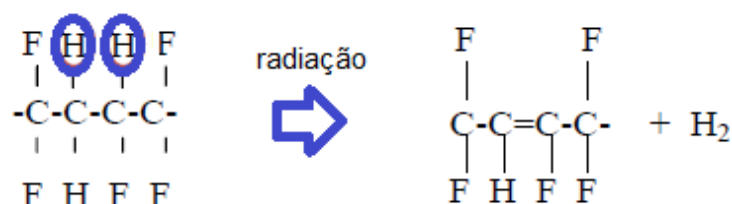
FIGURA 4.26 - Mapa químico gerado a partir da técnica de EDS.



4.2.4 RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE UV-Vis

Ao interagir com o polímero, a radiação pode gerar o rompimento de uma ligação C-H (FIGURA 4.27), levando a uma formação dupla de carbono (C=C) e, conseqüentemente, a formação de um simpleto.

FIGURA 4.27 – Interação da radiação com a cadeia polimérica, levando a formação de um simpleto.



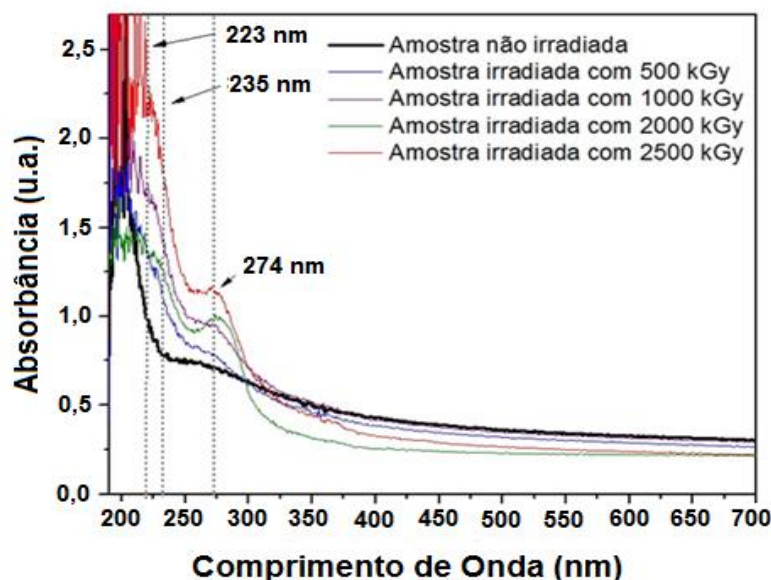
Esta reação pode ser chamada de reação de eliminação e é auto-catalítica, ou seja, se propaga ao longo da cadeia polimérica, uma vez que torna enfraquecida a ligação C-H subsequente^[136].

A cadeia polimérica inicialmente era composta por átomos de carbono ligados a outros dois átomos de carbono (carbono secundário). Com a formação da ligação dupla C=C o carbono terá seus três elétrons de valência ligados a outros átomos de carbono (carbono terciário). Isso implica no enfraquecimento dessas ligações, levando a um rompimento com maior facilidade^[137].

De acordo com a formação do conjugado de ligação C=C é possível o acompanhamento dos picos de absorção em dados comprimentos de onda, através da técnica de UV-Vis. Simpletos podem ser vistos em 194 nm, dupletos em 223 nm e tripletos em 274 nm, o que permite o estudo do incremento nesses picos com a interação da radiação com o nanocompósito^[17].

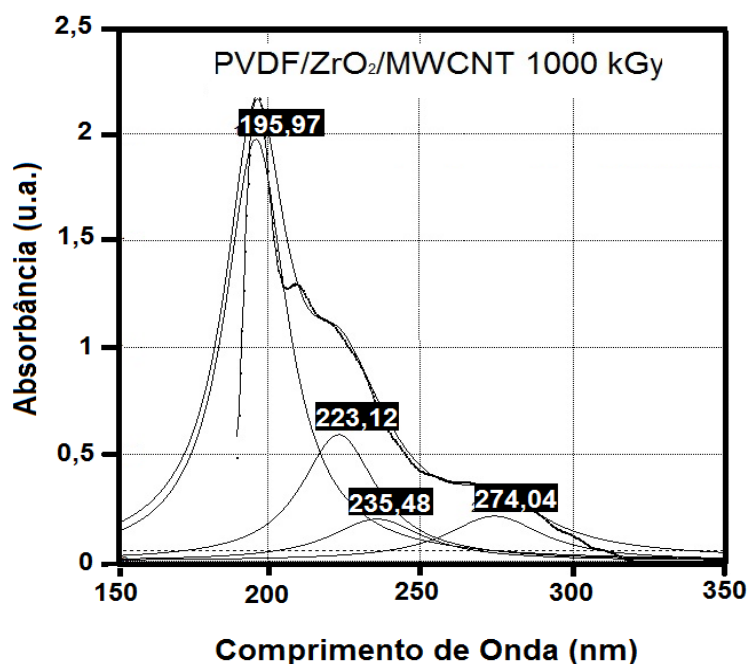
Observa-se através dos espectros de UV-Vis (FIGURA 4.28) um incremento na absorbância nos comprimentos de ondas equivalentes a 223 nm e 274 nm, relacionados à formação de ligações C=C, dupletos e tripletos, respectivamente, com o aumento da dose de radiação aplicada. Pode ser observado também o incremento no pico de absorção em 235 nm, já relatado por outros autores por estar relacionado aos MWCNTs^[129].

FIGURA 4.28 – Espectros comparativos de UV-Vis de uma amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT não irradiada e irradiada com 500, 1000, 2000 e 2250 kGy.



Para uma melhor visualização dos picos foi feita uma deconvolução dos mesmos via *Peak Fit* (FIGURA 4.29), na semelhança como foi feito nas amostras do lote piloto.

FIGURA 4.29 – Espectro de UV-Vis de uma amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 1000 kGy, demonstrando os picos de absorção em 194, 223, 235 e 274 nm, obtidos após o ajuste do pico.



A deconvolução realizada no espectro de UV-Vis de uma amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiada com 1000 kGy, (FIGURA 4.29) permite que seja feita a diferenciação entre os picos de absorção e visualização do simpleto (194 nm), duplete (223 nm) e tripleto (274 nm) de ligações C=C e o pico referente ao MWCNT (235 nm).

4.2.5 RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FTIR

4.2.5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FASE CRISTALINA DO PVDF NO NANOCOMPÓSITO

Como previamente dito, a técnica de FTIR pode ser utilizada para identificação da fase cristalina de um polímero, observando as intensidades de absorção características de cada fase^[138-140]. No PVDF, observa-se diferenças de

picos de absorção conforme a fase do polímero na região entre 400 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , como pode ser visto na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 – Modos ativos no infravermelho das fases do PVDF

(continua)

| Fase α | | Fase γ | | Fase β | |
|--|--|--|--|--|--|
| Banda de Absorção (cm^{-1}) | Tipo de Vibração | Banda de Absorção (cm^{-1}) | Tipo de Vibração | Banda de Absorção (cm^{-1}) | Tipo de Vibração |
| 3026 | $\nu_a(\text{CH}_2)$ | 3023 | $\nu_a(\text{CH}_2)$ | 3020 | $\nu_a(\text{CH}_2)$ |
| 2986 | $\nu_a(\text{CH}_2)$ | 2981 | $\nu_a(\text{CH}_2)$ | 2978 | $\nu_a(\text{CH}_2)$ |
| 1425 | $\delta(\text{CH}_2)$ - w (CH_2) | 1431 | $\delta(\text{CH}_2)$ w (CH_2)- | 1430 | $\delta(\text{CH}_2)$ |
| 1404 | $\delta(\text{CH}_2)$ + w (CH_2) | 1406 | $\delta(\text{CH}_2)$ - w (CH_2) | 1400 | w (CH_2)- $\nu_a(\text{CC})$ |
| 1385 | $\delta(\text{CH}_2)$ + w (CH_2) | - | - | - | - |
| 1294 | $\nu_a(\text{CF}_2)$ - r (CF_2) | - | - | - | - |
| 1213 | $\nu_a(\text{CF}_2)$ + w (CH_2) | 1234 | $\nu_a(\text{CF}_2)$ + w (CH_2) | - | - |
| 1185 | $\nu_s(\text{CF}_2)$ + t (CH_2) | 1176 | $\nu_s(\text{CF}_2)$ + l (CH_2) | 1180 | $\nu(\text{CF}_2)$ - r(CF_2)+ r(CF_2) |
| 1150 | $\nu_a(\text{CC})$ - $\nu_s(\text{CF}_2)$ | 1140 | $\nu_a(\text{CC})$ - $\nu_s(\text{CF}_2)$ | - | - |
| 976 | t(CH_2) | - | - | - | - |
| 874 | $\nu_a(\text{CC})$ + $\nu_s(\text{CF}_2)$ | 880 | $\nu_a(\text{CC})$ + $\nu_s(\text{CF}_2)$ | 880 | $\nu_s(\text{CF}_2)$ + $\nu_a(\text{CC})$ |
| 855 | r(CH_2) | 836 | r(CH_2) | 840 | r(CH_2) - $\nu_a(\text{CF}_2)$ |
| - | - | 813 | r(CH_2) | - | - |
| 796 | r(CH_2) | 792 | r(CH_2) | - | - |
| 765 | $\delta(\text{CF}_2)$ + δ (CCC) | 776 | $\delta(\text{CF}_2)$ | - | - |
| - | - | 723 | $\delta(\text{CF}_2)$ | - | - |

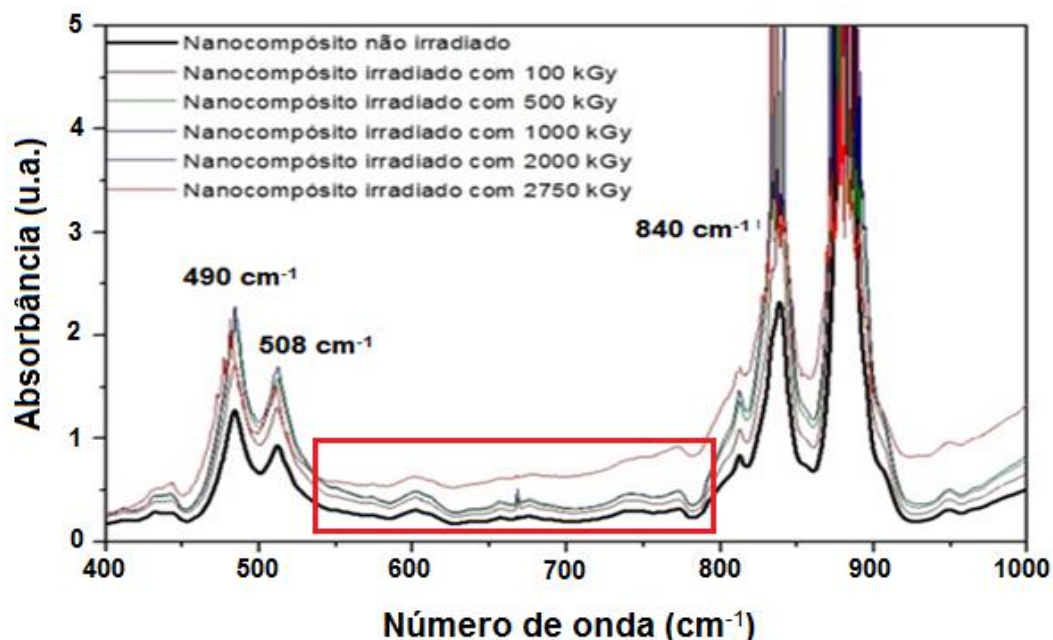
(conclusão)

| Fase α | | Fase γ | | Fase β | |
|---------------------------------------|--|---------------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| Banda de Absorção (cm ⁻¹) | Tipo de Vibração | Banda de Absorção (cm ⁻¹) | Tipo de Vibração | Banda de Absorção (cm ⁻¹) | Tipo de Vibração |
| - | - | 688 | δ (CF ₂) | - | - |
| 615 | δ (CF ₂) + δ (CCC) | 656 | δ (CF ₂) | - | - |
| - | - | 552 | δ (CF ₂) | - | - |
| 532 | δ (CF ₂) | 511 | δ (CF ₂) | - | - |
| 490 | δ (CF ₂) + w (CF ₂) | 482 | δ (CF ₂) + w (CF ₂) | 508 | δ (CF ₂) |
| 410 | R (CF ₂) | - | - | 490 | - |
| - | - | 430 | r (CF ₂) | 470 | w (CF ₂) |
| - | - | 400 | r (CF ₂) | 445 | r (CF ₂) + r (CF ₂) |
| 355 | t (CF ₂) + r (CF ₂) | 348 | t (CF ₂) + r (CF ₂) | - | - |
| 287 | t (CF ₂) + w (CF ₂) | 300 | t (CF ₂) + w (CF ₂) | - | - |

Fonte: PETZELT, *et al.*, 1988; ARMANGAUD, 1990; KOCHERVINSKII, 1996.

Os espectros da amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT não irradiada e irradiadas com doses entre 100 kGy e 2250 kGy (FIGURA 4.30), estão sinalizados os picos característicos da fase β em todos os espectros, ou seja, o polímero cristalizou-se nesta fase e assim manteve-se após o processo de irradiação.

FIGURA 4.30 – Espectrogramas comparativos de FTIR de uma amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT não irradiada e irradiada com doses distintas, demonstrando os picos de absorção em 490, 508 e 840 cm⁻¹.



4.2.5.2 ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS DO NANOCOMPÓSITO

Para o estudo das propriedades dosimétricas utilizando a técnica de FTIR irradiou-se as amostras de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT com doses entre 400 kGy e 2750 kGy. Observa-se um incremento de absorção proporcional a dose de radiação aplicada (FIGURA 4.31) na região entre 1600 cm⁻¹ a 1860 cm⁻¹. Nota-se também as absorções características do polímero nos números de ondas equivalentes a 2981 cm⁻¹ e 3023 cm⁻¹, referentes aos estiramentos CH₂ simétricos e assimétricos. Um esquema baseado nos estudos de Boullier *et al.* (2003), que irradiou o copolímero do P(VDF-HFP) demonstra os defeitos radioinduzidos no monômero de PVDF^[141] (FIGURA 4.32). Este esquema apresenta apenas as principais rotas de degradação, uma vez que o processo de radiólise ocorre aleatoriamente, tornando a previsão do mecanismo de degradação e da rota desencadeada incerta.

FIGURA 4.31 – Espectrogramas comparativos de FTIR de uma amostra de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT não irradiada e irradiada com doses de 700, 1000 e 2250 kGy, para estudo dosimétrico.

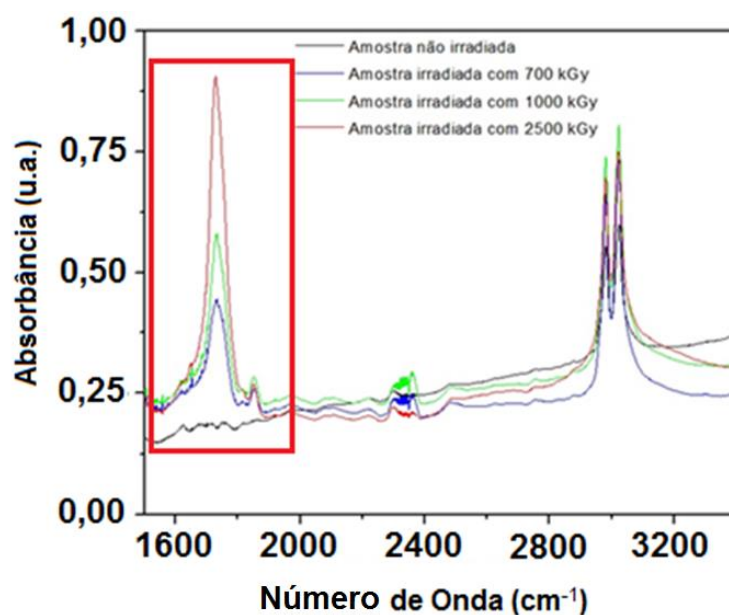
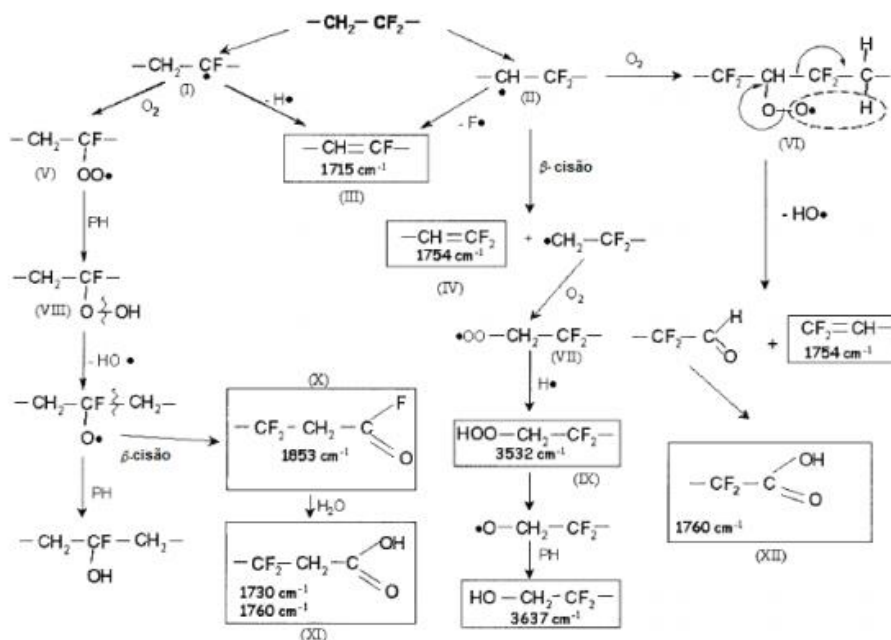


FIGURA 4.32 – Principais mecanismos de degradação do monômero do PVDF, isto é CH₂-CF₂ em uma cadeia de P(VDF-HFP).



Fonte: BOULLIER *et al.*, 2003.

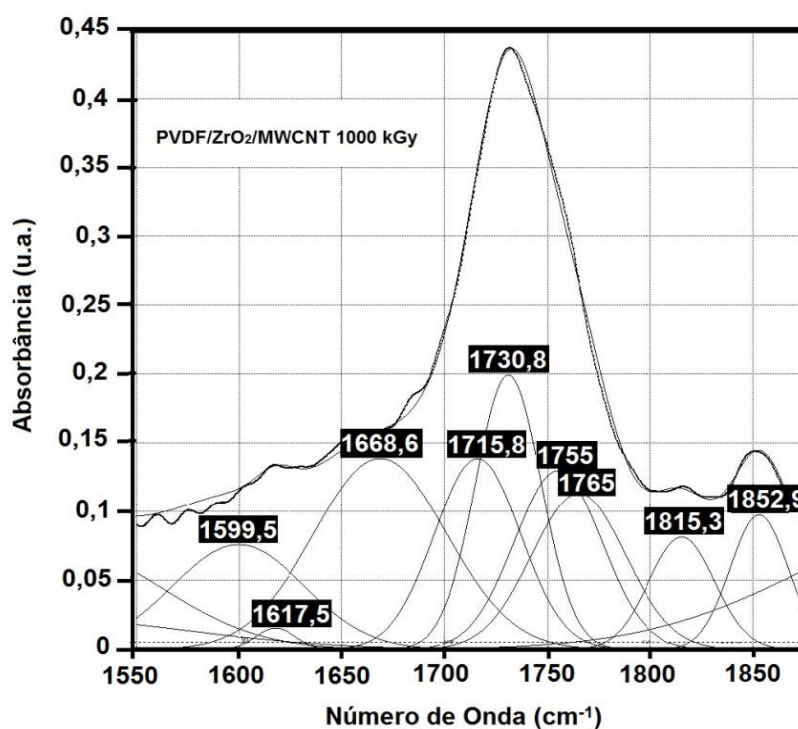
O primeiro estágio envolve a formação de radicais hidroxilas (–OH), devido à perda de hidrogênio e flúor pela interação com o oxigênio atmosférico, o que pode gerar uma recombinação ou uma difusão desses radicais na massa polimérica.

Caso não haja a recombinação desses radicais, a propagação da reação, com formação de insaturações C=C, é favorecida (absorções em 1715 cm^{-1} e 1754 cm^{-1}). Assim, a reação radicalar pode se propagar ou pode haver recombinação intra ou intermolecular dos radicais livres, levando à formação de ligações C=C na cadeia polimérica ou reticulação, respectivamente.

Devido à interação com o ar durante o processo de irradiação, o homopolímero pode sofrer o processo de oxidação, com formação de insaturações C=O. Este tipo de reação é auto-catalítica, ou seja, uma vez iniciada tende a se propagar, principalmente na superfície do polímero por haver maior disponibilidade de oxigênio. Pode ser facilmente identificada através do acompanhamento da evolução das bandas de absorção em 1853 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} e 1760 cm^{-1} [141].

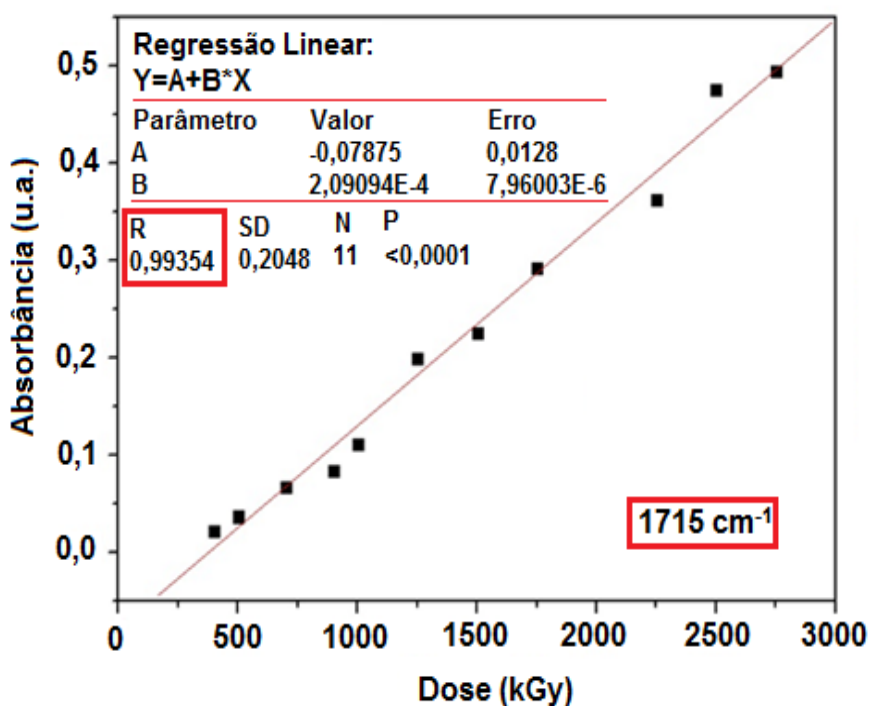
Utilizando esse esquema procurou-se identificar uma relação proporcional entre a dose aplicada e a evolução de algum desses picos radioinduzidos. Realizou-se assim, uma deconvolução de picos na região entre 1600 cm^{-1} a 1860 cm^{-1} , de uma amostra de PVDF/0,05% ZrO_2 /0,08% MWCNT irradiada com 1000 kGy (FIGURA 4.33).

FIGURA 4.33 – Deconvolução de um espectro de FTIR de uma amostra padrão irradiada com 1000 kGy, mostrando a diferenciação dos picos equivalentes aos mecanismos de degradação do polímero.



Todo o espectro de FTIR foi analisado, verificando-se os picos de absorção que possuíam uma relação linear entre dose absorvida e absorbância, sendo viável assim para a finalidade dosimétrica. Através da deconvolução dos picos certificou-se que duas bandas de absorção apresentaram linearidade entre absorção e dose: estas bandas estão em 1715 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} (FIGURAS 4.34 e 4.35). De acordo com a FIGURA 4.32 estas bandas correspondem, respectivamente, as ligações C=C e C=O decorrentes do processo de cisão das cadeias, com subsequente rearranjo em insaturações.

FIGURA 4.34 – Relação dose x absorbância na banda equivalente a 1715 cm^{-1} .

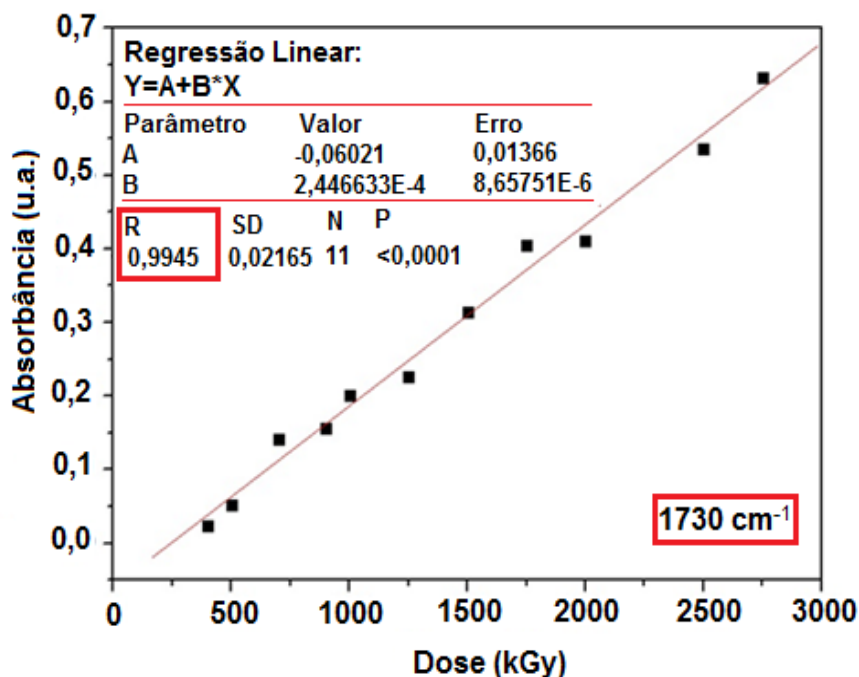


Os gráficos apresentados (FIGURAS 4.34 e 4.35) são baseados em uma análise de regressão linear simples e possuem coeficientes de correlação equivalentes a 0,99354%, na banda em 1715 cm^{-1} e 0,9945%, na banda em 1730 cm^{-1} , indicando uma forte correlação positiva entre dose e absorbância.

Embora a simplicidade da equação de regressão linear simples seja uma característica ideal para dosímetros de altas doses de radiação gama, é importante também verificar a reprodutibilidade deste resultado, assim como o tempo de desvanecimento do sinal utilizado para correlacionar dose absorvida. Assim, foram

selecionadas amostras irradiadas com 1250 kGy e 2000 kGy, para estudo do desvanecimento e reprodutibilidade, respectivamente.

FIGURA 4.35 – Relação dose x absorvância na banda equivalente a 1730 cm^{-1} .



4.2.5.3 REPRODUTIBILIDADE, DESVANECIMENTO DO SINAL E DEPENDÊNCIA DA TAXA DE DOSE

Para verificação da reprodutibilidade e desvanecimento dos efeitos pós-irradiação no material estudado, em conformidade com sua utilização como dosímetro, foram escolhidas amostras irradiadas com 1250 kGy e 2000 kGy. Estas amostras foram selecionadas para o estudo por serem doses intermediárias aos limites de detecção do nanocompósito e encontravam-se acondicionadas em envelopes de papel, à temperatura ambiente, após o processo de irradiação. Na TABELA 4.6 estão relacionados os valores de absorção de duas amostras irradiadas com 1250 kGy (amostras A e B), nos picos em 1715 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} medidos logo após a irradiação e trinta dias após.

TABELA 4.6 – Desvanecimento nos valores de absorção de duas amostras de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiadas com 1250 kGy.

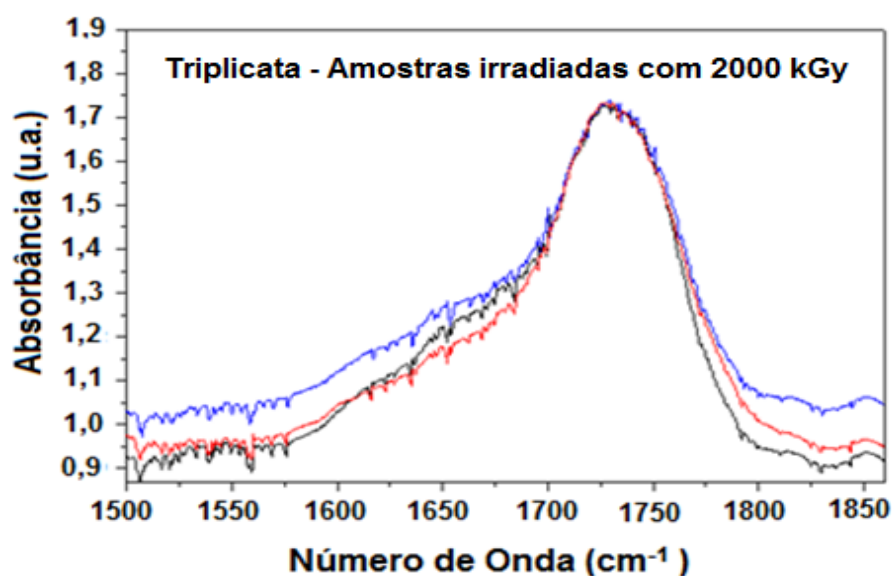
| Bandas de absorção no FTIR (cm ⁻¹) | Absorção logo após a irradiação (u.a.) | Absorção 30 dias após a irradiação (u.a.) | Desvanecimento nos valores de absorção – variação percentual (%) |
|--|--|---|--|
| 1715 cm ⁻¹ (Amostra A) | 0,20012798 | 0,15078903 | 24,65 |
| 1730 cm ⁻¹ (Amostra A) | 0,22580021 | 0,20770272 | 8,01 |
| 1715 cm ⁻¹ (Amostra B) | 0,27472794 | 0,22609961 | 17,7 |
| 1730 cm ⁻¹ (Amostra B) | 0,25166017 | 0,24120629 | 4,15 |

Fonte: Resultado da pesquisa.

Como pode ser observado na TABELA 4.6 o pico de absorção em 1730 cm⁻¹ possui uma variação percentual, em um mês após a irradiação, menor do que o pico em 1715 cm⁻¹, sendo, neste sentido, o pico mais promissor para ser correlacionada a dose absorvida, com finalidade dosimétrica.

Para estudo da reprodutibilidade dos resultados obtidos foram realizadas irradiações em três amostras simultaneamente (amostras C, D e E) na dose em 2000 kGy. Na FIGURA 4.36 observamos o espectro das três amostras nas bandas entre 1500 cm⁻¹ a 1860 cm⁻¹.

FIGURA 4.36 – Estudo da reprodutibilidade utilizando amostras de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT, irradiadas com 2000 kGy.



A TABELA 4.7 apresenta os valores de absorção para os picos em 1715 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} após a realização da deconvolução desses picos. A variação percentual dos valores de absorbância foram calculadas com base no valor de absorbância da amostra C, que compõe a curva de calibração (FIGURAS 4.34 e 4.35).

TABELA 4.7 – Absorção no FTIR das bandas em 1715 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} de três amostras irradiadas com 2000 kGy.

| Bandas de absorção no FTIR (cm^{-1}) | Absorbância (u.a) | Varição percentual em referência a amostra 1 (%) |
|---|-------------------|--|
| 1715 cm^{-1} (Amostra C) | 0,21725 | - |
| 1730 cm^{-1} (Amostra C) | 0,40128 | - |
| 1715 cm^{-1} (Amostra D) | 0,19127 | 11,95 |
| 1730 cm^{-1} (Amostra D) | 0,38253 | 4,67 |
| 1715 cm^{-1} (Amostra E) | 0,19819 | 8,77 |
| 1730 cm^{-1} (Amostra E) | 0,43012 | 7,19 |

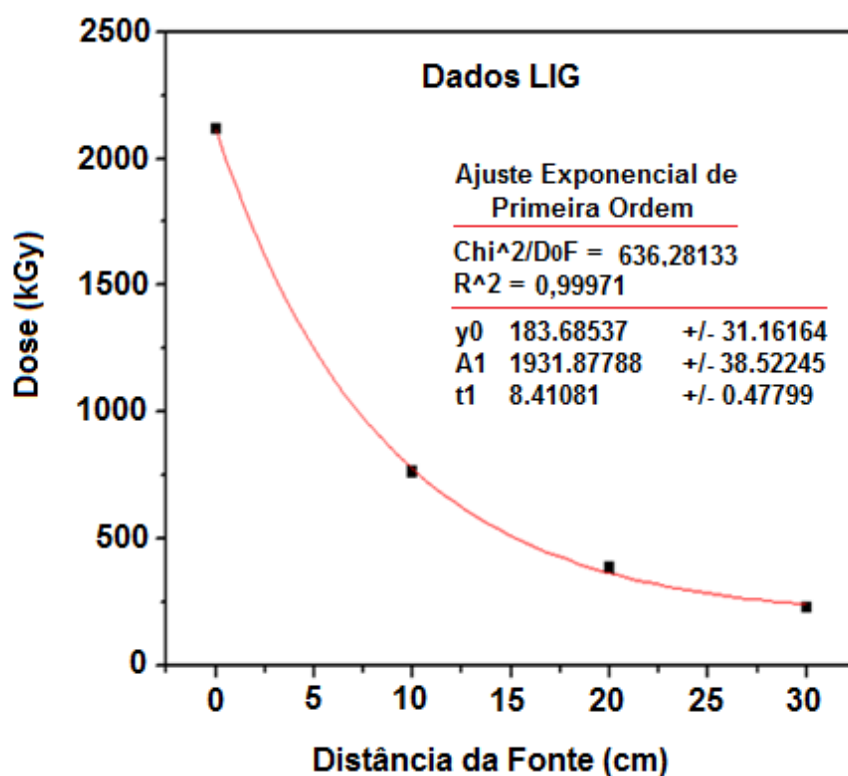
Fonte: Resultado da pesquisa.

Observando a TABELA 4.7 percebe-se, mais uma vez, que o pico em 1730 cm^{-1} apresenta-se com melhores características dosimétricas, uma vez que sua absorção em triplicada possui menor variação que para o pico em 1715 cm^{-1} .

Para a avaliação da dependência da resposta em absorbância em relação à taxa de dose foram utilizadas quatro amostras em quatro diferentes posições (próximo à fonte, 10 cm de distância, 20 cm de distância e 30 cm de distância da fonte), onde a irradiação ocorreu simultaneamente e com o mesmo tempo de exposição. Foi medida então, a relação entre a intensidade da radiação e a distância, segundo a Lei do Inverso do Quadrado da Distância.

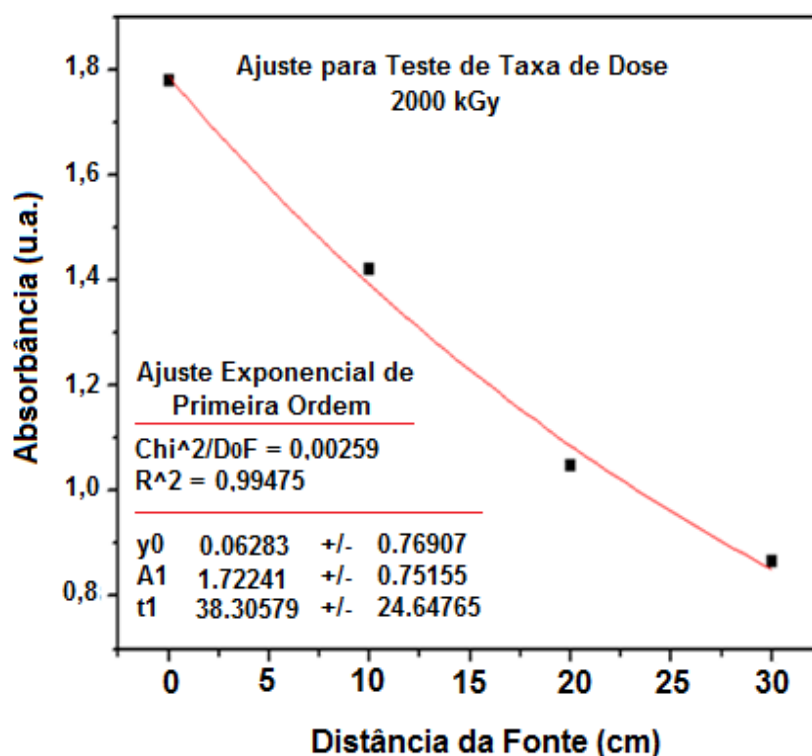
Os dados de calibração fornecidos pelo LIG (FIGURA 4.37) mostram a variação da dose conforme a distância da fonte varia de maneira exponencial, como previsto pela lei do inverso do quadrado da distância em função das diferentes taxas de dose.

FIGURA 4.37 – Curva de calibração plotada através de dados fornecidos pelo LIG – CDTN.



Uma deconvolução dos espectros de FTIR foi realizada e o gráfico obtido a partir da absorvância obtida da banda de absorção em 1730 cm^{-1} (FIGURA 4.38). De acordo com os dados obtidos de forma experimental foi possível realizar um ajuste exponencial de primeira ordem que demonstra pequena dependência da taxa de dose na resposta do dosímetro proposto.

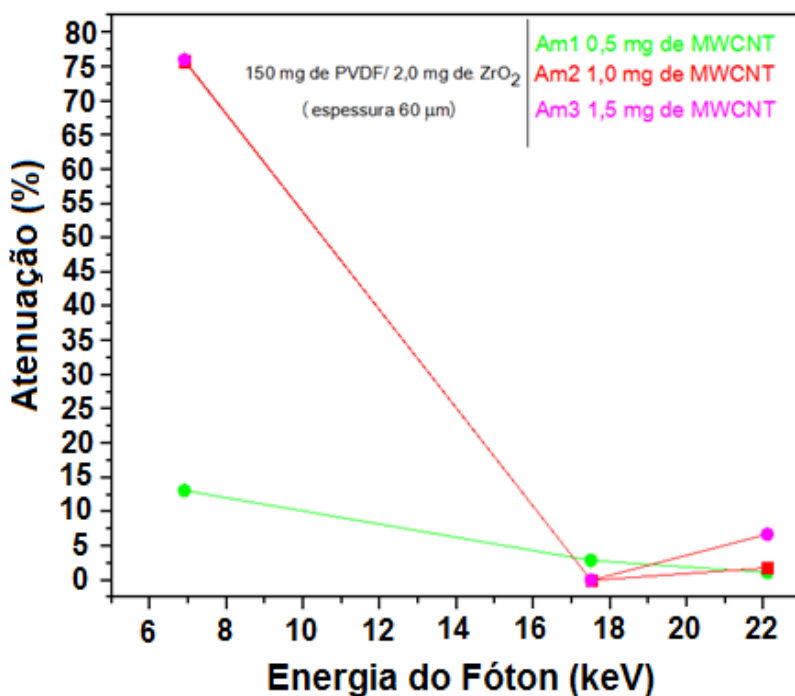
FIGURA 4.38 – Curva de calibração plotada através de dados experimentais levantados através da irradiação das amostras de PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT no LIG – CDTN.



4.3 RESULTADOS DOS TESTES DE BLINDAGEM AOS RAIOS X

Os filmes produzidos foram submetidos a feixes monocromáticos de energias equivalentes a 6,5 keV, 17,5 keV e 22,1 keV, correspondendo respectivamente às fontes de cobalto, molibdênio e prata. A fração da intensidade do feixe incidente foi medida após atravessar as amostras e os valores foram então associados à atenuação sofrida pelo feixe (FIGURA 4.39).

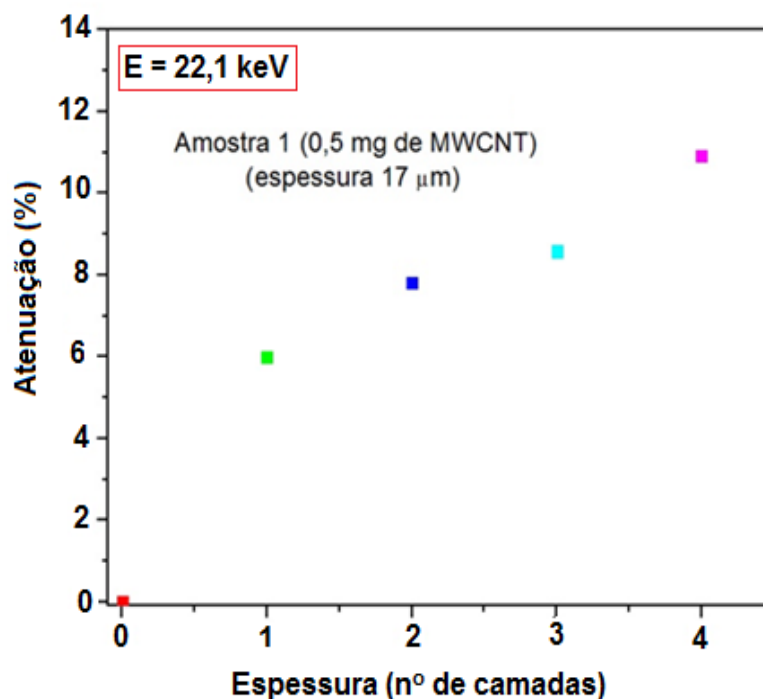
FIGURA 4.39 – Percentagem de atenuação do feixe incidente em amostras de PVDF/ZrO₂/MWCNT em três proporções distintas de MWCNT, com feixes de energia de 6,5 keV, 17,5 keV e 22,1 keV.



Nota-se que o percentual de atenuação para um feixe com energia de 6,5 keV é maior para amostras contendo 1,0 mg e 1,5 mg de MWCNT (76,2%), em comparação com a amostra contendo 0,5 mg de MWCNT (12,9%). Para feixes com energias de 17,5 keV e 22,1 keV este percentual é semelhante entre as amostras, porém inferior ao feixe menos energético. É interessante observar que embora o feixe de energia do molibdênio (17,5 keV) seja inferior ao feixe de energia da prata (22,1 keV) o percentual de atenuação observado nas amostras com maiores proporções de MWCNT é maior para a o feixe de energia em 22,1 keV. Isso pode ser devido à proximidade do valor de energia da camada k do elemento zircônio (18 keV) ao valor da energia emitida pela prata (25,5 keV), que favoreceria a ocorrência de efeito fotoelétrico, absorvendo assim, parte da energia do feixe.

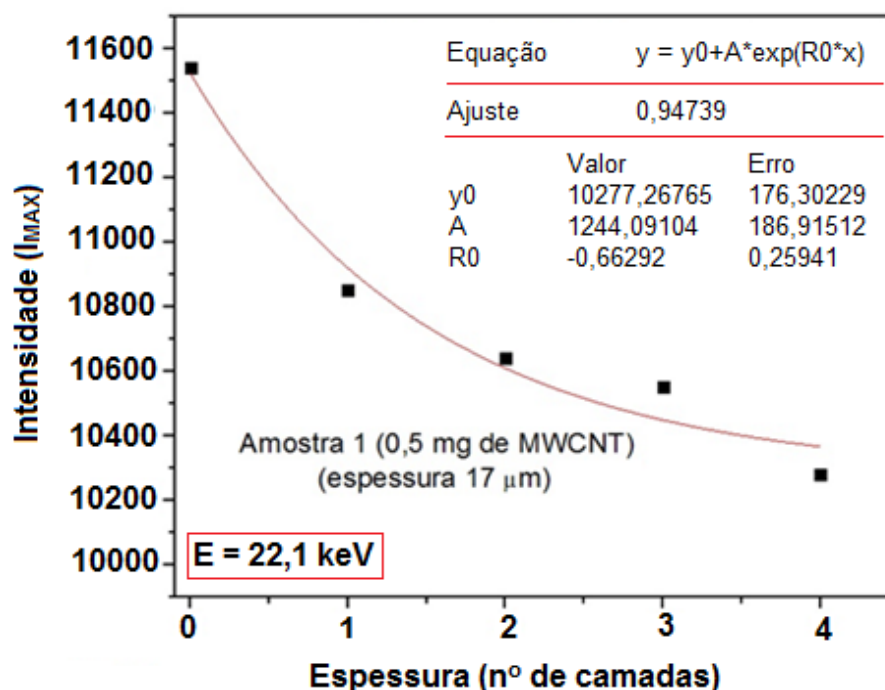
Como dito previamente, há uma relação entre a atenuação, a espessura e a densidade do material atenuador, por essa razão foi realizado um teste em que variou-se o número de camadas da amostra 1 (FIGURA 4.40), demonstrando que a medida em que se aumenta a espessura da amostra o percentual de atenuação aumenta, como esperado.

FIGURA 4.40 – Percentagem de atenuação do feixe incidente em amostras com variação do número de camadas de PVDF/ZrO₂/0,5 mg de MWCNT, expostas a um feixe de energia equivalente a 22,1 keV.



A atenuação (FIGURA 4.40) é calculada através da medida da intensidade do pico de radiação incidente após atravessar a amostra. Assim como observa-se um aumento da atenuação com o aumento da espessura, há um decréscimo nos valores de intensidade máxima (FIGURA 4.41), uma vez que um número maior de camadas atenua um maior número de fótons para uma mesma energia e um mesmo material atenuador.

FIGURA 4.41 – Intensidade máxima do pico de difração em amostras com variação do número de camadas de PVDF/ZrO₂/0,5 mg de MWCNT, expostas a um feixe de energia equivalente a 22,1 keV.



Extrapolando-se os valores da espessura para a Amostra 3 (1,5 mg de MWCNT) em comparação com dados catalogados^[142] do elemento alumínio, quando expostos a energia equivalente a 6,5 keV, observa-se que o nanocompósito tem uma percentagem de atenuação menor do feixe incidente (FIGURA 4.42).

Por outro lado, este mesmo nanocompósito necessitaria de menor espessura para alcançar seu valor de camada semi-redutora (CSR) que o alumínio, quando exposto a um feixe de radiação de energia equivalente a 17,5 keV (FIGURA 4.43).

FIGURA 4.42 – Cálculo da percentagem de atenuação do feixe incidente com energia de 6,5 keV para aAmostra3 (PVDF/ZrO₂/1,5 mg de MWCNT), com espessuras variando de 0 μm a 300 μm.

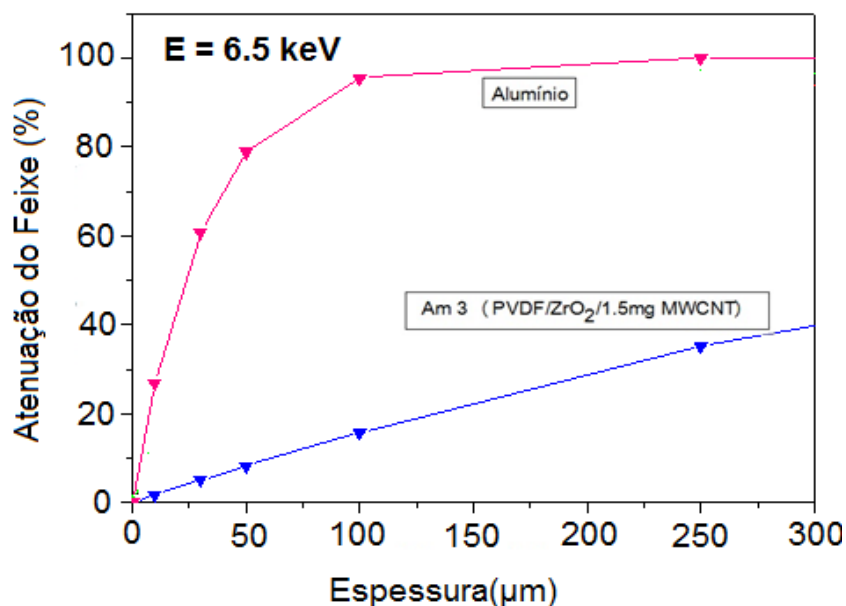
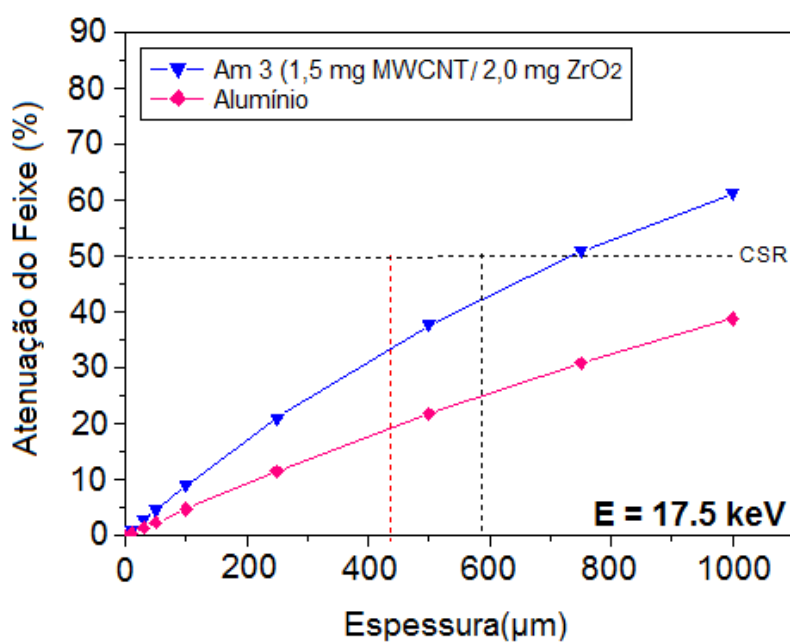


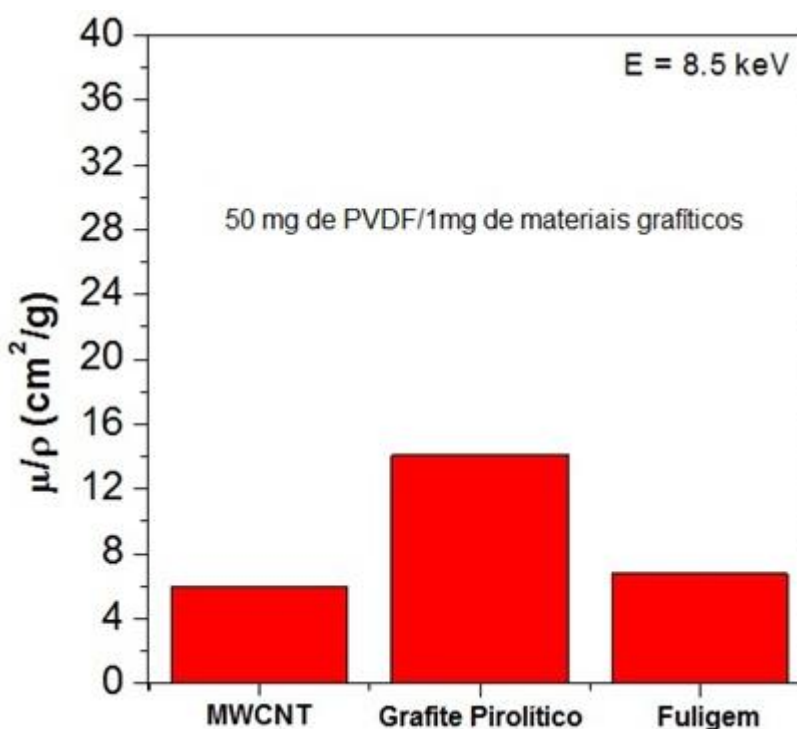
FIGURA 4.43 – Cálculo da percentagem de atenuação do feixe incidente com energia de 17,5 keV para aAmostra3 (PVDF/ZrO₂/1,5 mg de MWCNT), com espessuras variando de 0 μm a 1000 μm.



Para efeito comparativo com outros materiais gráfiticos foram produzidas amostras contendo: 50 mg de PVDF e 1 mg de MWCNT, 50 mg de PVDF e 1 mg de

Grafite Pirolítico e 50 mg de PVDF e 1 mg de Fuligem. Nesta proporção e energia de 8,5 keV, nota-se que a amostra contendo MWCNT obteve um valor de coeficiente de atenuação de massa inferior aos demais (FIGURA 4.44).

FIGURA 4.44 – Variação do coeficiente de atenuação de massa para as amostras de 50 mg de PVDF e 1 mg de MWCNT, 50 mg de PVDF e 1 mg de Grafite Pirolítico e 50 mg de PVDF e 1 mg de Fuligem, expostas a um feixe de energia equivalentes a 8,5 keV.



Fonte: Resultado da pesquisa.

Trabalhos futuros podem ser realizados, no intuito de produzir amostras mais espessas, tomando como base os resultados de dados extrapolados. Posteriormente energias superiores podem ser testadas, além da variação das proporções de óxidos metálicos atenuadores, tais como bário e bismuto, por serem conhecidamente materiais blindantes para raios X.

5. CONCLUSÕES

As proporções dos compósitos do material sintetizado (PVDF/0,05% ZrO₂/0,08% MWCNT) e a metodologia da síntese (em forma de solução com posterior evaporação do solvente, obtendo-se um filme fino) foram estabelecidas após análises macroscópicas e com o auxílio da DRX, obtendo-se um nanocompósito reproduzível a partir de uma técnica simplificada.

As análises espectrofotométricas de UV-Vis e FTIR permitiram a observação da formação de insaturações nas cadeias poliméricas, C=C e C=O, após o processo de irradiação.

A técnica de FTIR sugere que o polímero não teve sua fase cristalina alterada pós-irradiação, permanecendo o mesmo na fase β .

A micrografia mostra a preservação das esferulitas do polímero após exposição a todas as doses testadas, demonstrando uma preservação de sua estrutura cristalina quando o mesmo é exposto a altas doses de radiação, o que também é evidenciado pela técnica de DSC, uma vez que a redução nos valores de temperatura de fusão cristalina com o aumento da dose de radiação é menor quando comparado com amostras do polímero puro irradiado nas mesmas doses, o que pode ser atribuído a presença dos CNTs no compósito.

O potencial para dosimetria gama de altas doses do nanocompósito foi demonstrado pela técnica de FTIR, utilizando os picos referentes a 1715 cm⁻¹ e 1730 cm⁻¹, em doses variando entre 400 kGy a 2750 kGy.

O teste de desvanecimento do sinal demonstrou que o pico em 1730 cm⁻¹ possui uma variação percentual menor que o pico em 1715 cm⁻¹, sendo então mais promissor para ser correlacionado à dose absorvida, com finalidade dosimétrica. Da mesma forma o teste de reprodutibilidade mostra o pico em 1730 cm⁻¹ com melhores características dosimétricas, uma vez que sua absorção em triplicada possui menor variação percentual.

Os valores de coeficiente de atenuação da radiação para as amostras com 1,0 mg e 1,5 mg de MWCNT apresentaram valores semelhantes, 76,2%, entre si e superior a amostra com 0,5 mg de MWCNT (12,9%), para fótons com energia de 6,5 keV.

REFERÊNCIAS

- [1] - KOCH, C. 2007. Structural nanocrystalline materials: an overview, **Journal of Materials Science**, v.42, p. 1403-1414.
- [2] - ZARBIN, A. J. G. 2007. Química de (nano) materiais, **Química Nova**, v. 30, p. 1469-1479.
- [3] - JOSÉ, N. M., PRADO, L. A. S. A. 2005. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações, **Química Nova**, v. 28, p. 281-288.
- [4] - ARAKI K. 2007. Estratégia supramolecular para a nanotecnologia, **Química Nova**, v.30, p.1484-1490.
- [5] - ESTEVES, A.C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. 2004. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química nova**, v.27, p. 798-806.
- [6] - NETO, F. L.; PARDINI, L.C. 2006. Compósitos Estruturais. Ciência e Tecnologia, **Edgard Blücher**, 1 ed., São Paulo.
- [7] - YEE, W.A.; KOTAKI, M.; LIU, Y.; LU, X.H. 2007. Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers, **Polymer**, v.48, p.512-521.
- [8] - FUAN, H., SIENTING, L., HELEN, L. C.; JINTU, F. 2009. High Dielectric Permittivity and Low Percolation Threshold in Nanocomposites Based on Poly(vinylidene fluoride) and Exfoliated Graphite Nanoplates. **Advanced Materials**, v.21, p. 710-715.
- [9] - IIJIMA, S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v.354, p. 56-58.
- [10] - PAL, K.; KANG, D.J.; ZHANG, Z.X.; KIM, J.K. 2010. Synergistic Effects of Zirconia-Coated Carbon Nanotube on Crystalline Structure of Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites: Electrical Properties and Flame-Retardant Behavior, **Langmuir**, v.26 (5), p. 3609-3614.
- [11] - SHANOV, V.; YUN, Y-H.; SCHULTZ, M. J. 2006. Synthesis and characterization of carbon nanotube material (review), **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v.41 (4), p. 377-390.
- [12] - MOISALA, A.; NASIBULIN, A. G.; BROWN, D. P.; JIANG, H. 2006. Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor, **Chemical Engineering Science**, v.61, p. 4393-4402.

- [13] - ODOM, T. W.; HUANG, J-L.; KIM, P.; LIEBER, M. 2000. Structure and electronic Properties of Carbon Nanotubes, **Journal Physics Chemistry B**, v.104, p. 2794-2809.
- [14] - COX, B. J.; HILL, J. M. 2008. Geometric structure of ultra-small carbon nanotubes, **Carbon**, v.46, p. 706-720.
- [15] - MEDEIROS, A.S., GUAL, M.R., PEREIRA, C., FARIA, L.O. 2013. Absorbed dose/melting heat dependence studies for the PVDF homopolymer. In: **International Nuclear Atlantic Conference**, Recife, Brasil.
- [16] - MEDEIROS, A.S.; FARIA, L.O. 2011. FTIR and UV-Vis studies of PVDF homopolymer applied to high dose dosimetry. In: **2011 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference**, Valencia, Spain.
- [17] - 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 preparação de nanocompósitos com nanotubos de carbono e óxido de grafeno**. Tese de doutorado - Departamento de Engenharia Nuclear. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.
- [18] - BUSHONG, S. C. 2010. Ciência Radiológica para Tecnólogos: física, biologia e proteção; **Elsevier**, Rio de Janeiro.
- [19] - TAUHATA, L., SALATI, I. P. A., DI PRINZIO, R., DI PRINZIO, M. A. R. R. Radioproteção e Dosimetria: fundamentos. **IRD/CNEN**, v. 9, 2013.
- [20] - KARTHIK, K., SHIVRAM, B., 2007. Protection of Communication System from Solar Flares, **22nd Annual AIAA/USUC Conference on Small Satellites, SSC08-XI-2**, USA.
- [21] - NALWA H. S. 1995. Ferroelectric Polymers, chemistry, physics and applications. **Marcel Dekker inc.** p. 63-67, New York, USA.
- [22] - HARPER C. A.; PETRI E. M. 2003. Plastics Materials and Processes, A Concise Encyclopedia, **Wiley-Interscience Publication**, p. 210-214, New York, USA.
- [23] - HE, L.; XU, Q.; HUA, C.; SONG, R. 2010. Effect of multi-walled carbon nanotubes on crystallization, thermal, and mechanical properties of poly (vinylidene fluoride). **Polymer Composites**. v. 31(5), p. 921-927.
- [24] - KIM, G. H.; HONG, S. M.; SEO, Y. 2009. Piezoelectric properties of poly (vinylidene fluoride) and carbon nanotube blends: β -phase

development. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11(44), p. 10506-10512.

- [25] - MILLER R. B. 2005. *Electronic Irradiation of Foods – An Introduction to the Technology*. **Springer Science**, New York.
- [26] - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY *Measurement Assurance in Dosimetry*. STI/PUB - 846, Vienna, 1987.
- [27] - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY *Manual of Food Irradiation Dosimetry*. Technical Reports Series - TRS - 178, Vienna, 1977.
- [28] - MILLER A. 1985. Status of electron and gamma-ray dosimetry. **Radiât. Phys.Chem.** v. 25 (4-6), p. 777-8.
- [29] - International organization for standardization / American Society for testing and materials. ISO/ASTM 51261. 2002. *Standard Guide for Selection and Calibration of Dosimetry Systems for Radiation Processing*.
- [30] - FUOCHI, P. G.; LAVALLE, M.; CORDA, U.; RECUPERO, S.; BOSETTO, A.; BASCHIERI, V.; KOVÁCS, A. 2004. In plant calibration and use of power transistor for process control of gamma and electron beam facilities. **Radiation Physics and Chemistry**, v.71, p.383-386.
- [31] - CHMIELEWSKI, A. G., HAJI-SAIED, M.; AHMED, S. 2005. Progress in radiation processing of polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v. 236, p. 44-54.
- [32] - DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P.C. 1996. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. **Academic Press**, p. 965.
- [33] - PUGNO, N. 2006. On the Strength of the Carbon Nanotube-Based Space Elevator Cable: From Nanomechanics to Megamechanics. **J. Phys.** C 18, S171.
- [34] - PINO, E. S.; GIOVEDI, C. Radiação ionizante e suas aplicações na indústria. *Revista UNILUS Ensino e Pesquisa*, v. 2, n. 2, p. 47-51, 2005.
- [35] - PASCHOAL AL. Estudo da viabilidade de aplicação do polímero piezelétrico fluoreto de polivinilideno (PVDF) entre osso cortical e placa de osteossíntese para estimulação de crescimento ósseo. São Carlos/SP. 2003 (Tese – Doutorado - Universidade de São Paulo).

- [36] - SILVA, A. L. B. B. 2009. **Estudo da Dinâmica Molecular em Copolímeros em Blocos Compostos de Poli(metacrilato de metila), Poli(ácido acrílico) e Poli(acrilato de chumbo) por Técnicas de Ressonância Magnética Nuclear e Análise Térmica.** Tese de Doutorado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [37] - FAEZ, R.; REZENDE, M.C.; MARTIN, I.M.; PAOLI, M. A. De. 2000. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, nº3, p. 130 – 137.
- [38] - FUJIMORI, T.; TSURUOKA, S.; FUGETSU, B.; MARUYAMA, S.; TANIOKA, A.; TERRORES, M.; DRESSSELHAUS, M.S.; ENDO, M.; KANEKO, K. Enhanced X – Ray Shielding Effects of Carbon Nanotubes. **Materials Express**, v. 1, n 4, 2011.
- [39] - SALVADOR, E.; USBERCO J. 2000. Química Orgânica 3, **Editora Saraiva**, São Paulo.
- [40] - CANEVAROLO, S. V. 2006. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição ed. **Câmara Brasileira do Livro**. São Paulo.
- [41] - ARTUR MARTOS. **Estrutura polimérica**. São Paulo: Slide Player, 2014. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/397268>>. Acesso em Jun. 2016.
- [42] - DE PAOLI, M.A. 2008. Degradação e Estabilização de Polímeros. 2ª versão on-line (revisada). Editada por João Carlos de Andrade.
- [43] - COLEPARMER. **Chemical Resistance of Fluoropolymers**. U.S.A: Cole-Parmer, 2016. Disponível em: <<http://coleparmer.com/tech-article/fluoropolymers-chemical-resistance>>. Acesso em Jul. 2016.
- [44] - NALWA H. S. 1991. Journal of Macromolecular Science-Reviews in **Macromolecular Chemistry and Physics**. V. C13 nº 4, p. 341.
- [45] - RINALDO, G. JR. 2006. Determination of the α , β and γ Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 3272–3279.
- [46] - WISNIEWSKI, C. **Caracterização de Polímeros Ferroelétricos: Metodologia e Resultados**. 1999. Tese de doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos.
- [47] - RAMOS, M. M. D.; CORREIA, H. M. G.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. 2005. Atomistic modelling of processes involved in poling of PVDF. **Computational Materials Science**. v. 33, p. 230–236.

- [48] - BERGMAN, J. G.; MCFEE, J. K., CRANE, G. R. 1971. Pyroelectricity and second Harmonic generation in Polivinylidene Fluoride Films. **Journal of Applied Physics**. v. 18, p. 203.
- [49] - MOHAJIR, B.E., HEYMANS, N. 2001.Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure.**Polymer**, v.42, p. 5661-5667.
- [50] - WISNIEWSKI, C; FERREIRA, G. F. L.; FARIA, R. M.; GIACOMETTI, J. A. 2002. Stable and metastable ferroelectric polarization analysed by the ramp voltage technique. **Proceedings of 11th International Symposium on Electrets. Melbourne: Piscatway**, p.215 – 218.
- [51] - MOURA, W. A. 2003.**Uso da técnica do Pulso Eletroacústico para o estudo de polietilenos e zirconato de chumbo (PZT)**. Tese de doutorado - IFSC-USP: São Carlos.
- [52] - FUKADA E. 2000. History e recent Progress in Piezoelectric Polymers. **IEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control**, v. 47, p. 1277-1290.
- [53] - CALLEGARI B. 2004. **Análise da interface formada entre o poli(fluoreto devinilideno), piezelétrico e não piezelétrico e o tecido muscular ósseo dos ratos**.Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Médicas, São Paulo.
- [54] - BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T. 1984. Physical basis for piezoelectricity in PVDF.**Ferroelectrics**, v. 60, p. 3-13.
- [55] - WADA, Y.; HAYAKAWA, R. 1976. Piezoelectricity and pyroelectricity of polymers. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 15(11), p. 2041.
- [56] - ZHU X. **Structures and phases of ferroelectric polymers**. U.S.A: Slideshare, 2016. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/XiaojingZhu/brief-introduction-59656821>>. Acesso em Mai. 2016.
- [57] - DROBNY J.G.2001.Technology of Fluoropolymers.**CRC Press**: Nova York, p 32.
- [58] - LOVINGER, A. J. 1983. Ferroelectric Polymers.**Science**,v.220, p. 1115-1121.

- [59] - SILVA, A. B. 2009. **Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do Poli(fluoreto de vinilideno)**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [60] - LOVINGER, A.L. 1892. Developments in Crystalline Polymers, D.C. Basset, Elsevier. **Applied Science**, London.
- [61] - GREGORIO, J.; CESTARI, M. 1994. Effect of crystallization on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Polym. Sci.** v. 32, p. 859.
- [62] - TASHIRO, K.; TADOKORO, H.; KOBAYASHI, M. 1981. Structure and piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride). **Ferroelectrics**, v.32, p.167-75.
- [63] - ADEM E.; RICKARDS J.; BURILLO G.; COTA L.; AVALOS-BORJA M. 1999. Changes in poly-vinylidene fluoride produced by electron irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 54, p. 637-641.
- [64] - KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. 1985. Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, 162.
- [65] - BAUGHMAN, R.H., ZAKHIDOV, A. A., HEER, W. A. 2002 Carbon Nanotubes- the Route Toward Applications, **Science**, v. 297, p. 787-792.
- [66] - CHEUNG, C.L., Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes. 2002. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 2429-2433.
- [67] - DAI, H. 2002. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties, **Accounts of Chemical Research**.v. 35, p. 1035-1044.
- [68] - CHOUDHARYV.; GUPTA A. **Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites**. Índia: Intechopen, 2011. Disponível em: <<http://intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>>. Acesso em Jun. 2016.
- [69] - BREUER, O.; SUNDARARAJ, U. 2004, Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites. **Polym. Compos.** v. 25, p. 630-645.
- [70] - KEARNS, J. C.; R. SHAMBAUGH, L. J. 2002. Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubos. **Appl. Polym. Sci.** v.86, p. 2079-2084.

- [71] - BARROS, E. B.; JORIO, A.; SAMSONIDZE, G. G.; CAPAZ, R. B.; SOUZA, A. G., MENDES J., DRESSELHAUS G.; DRESSELHAUS M. S. 2006. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 431, p. 261-302.
- [72] - TRINDADE J. F.; **Nanotubos de Carbono: Propriedades e Funcionalização**. São Paulo: Researchgate, 2011. Disponível em: <https://researchgate.net/figure/234004691_fig3_FIGURA-4-Nanotubos-de-carbono-com-angulos-quirais-de-0-150-30-99-e-19-126>. Acesso em Abr. 2016.
- [73] - O'CONNELL, M.J. 2006. Carbon Nanotubes: properties and applications, **CRC Taylor & Francis: Boca Raton**, Floryda, USA.
- [74] - CHEUNG, C.L. 2002. Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 2429-2433.
- [75] - COLOMER, J.F., STEPHAN C., LEFRANT, S., TENDELOO, G. V., WILLEMS, I., KONYA, Z., FONSECA, A., LAURENT, C., NAGY, J. B. 2000. Large-scale synthesis of singlewall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. **Chemical Physics Letters**, v. 317, p. 83-89.
- [76] - THOSTENSON, E. T.; REN, Z. F., CHOU, T. W. 2001. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Comp. Sci. Technol.** v. 61, p. 1899-1912.
- [77] - ALEKSANDR, V. E. 2007. Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials, **Physics-Uspexhi**, v. 50, p. 225.
- [78] - YAKOBSON, B.; AVOURIS, P. 2001. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. **Springer Berlin / Heidelberg**. p. 287-327.
- [79] - ZHANG, Q.; LIPPITS, D. R.; RASTOGI, S. 2006. Dispersion and rheological aspects of SWNTs in ultrahigh molecular weight polyethylene. **Macromolecules**, v. 39(2), p. 658-666.
- [80] - HUANG, W.; EDENZON, K.; FERNANDEZ, L.; RAZMPOUR, S.; WOODBURN, J.; CEBE, P. 2009. Nanocomposites of poly (vinylidene fluoride) with multiwalled carbon nanotubes. **Journal of applied polymer science**, v. 115(6), p. 3238-3248.
- [81] - KIM, J.K.; MAI, Y.W. 1998, Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites, 1 ed., **Elsevier Science**, Amsterdam.

- [82] - PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. 2008. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49(15), p. 3187-3204.
- [83] - JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. 2005. Experimental trends in polymer nanocomposites: a review. **Materials science and engineering: A**, v. 393(1), p. 1-11.
- [84] - ASHTON, H. C. 2008. The Incorporation of Nanomaterials into Polymer Media. In *Polymer Nanocomposites Handbook*, GUPTA, R. K.; KENNEL, E.; KIM, K.-J., **Eds. CRC Press: Boca Raton**.
- [85] - RODRIGUES, E. J. D. R.; NASCIMENTO, S. A.; TAVARES, M. I.; MERAT, P. P. 2012. Investigação da influência do processamento na dinâmica molecular de nanocompósitos de policarbonato e argila organofílica obtidos via intercalação por fusão. **Polímeros**, v. 22(5), p. 436-439.
- [86] - LIMA, A. M.; CASTRO, V. G. D.; BORGES, R. S.; SILVA, G. G. 2012. Electrical conductivity and thermal properties of functionalized carbon nanotubes/polyurethane composites. **Polímeros**, v. 22(2), p. 117-124.
- [87] - ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. 2011. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. **Polímeros**, v. 21(5), p. 443-452.
- [88] - GACITUA, W.; BALLERINI, A.; ZHANG, J. 2005. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 7(3), p. 159-178.
- [89] - BALAZS, A. C., EMRICK, T., & RUSSELL, T. P. 2006. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet. **Science**, v. 314(5802), p. 1107-1110.
- [90] - ZHANG, K.; PARK, B. J.; FANG, F. F.; CHOI, H. J. 2009. Sonochemical preparation of polymer nanocomposites. **Molecules**, v. 14(6), p. 2095-2110.
- [91] - ZHANG, W. D.; SHEN, L.; PHANG, I. Y.; LIU, T. 2004. Carbon nanotubes reinforced nylon-6 composite prepared by simple melt-compounding. **Macromolecules**, v. 37(2), p. 256-259.
- [92] - ZOU, Y.; FENG, Y.; WANG, L.; LIU, X. 2004. Processing and properties of MWNT/HDPE composites. **Carbon**, v. 42(2), p. 271-277.
- [93] - PEGEL, S.; PÖTSCHKE, P.; PETZOLD, G.; ALIG, I., DUDKIN, S. M.; LELLINGER, D. 2008. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. **Polymer**, v. 49(4), p. 974-984.

- [94] - OU, Y.; YANG, F.; YU, Z. Z. 1998. A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 36(5), p. 789-795.
- [95] - ASH, B. J.; SCHADLER, L. S.; SIEGEL, R. W. 2002. Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylatenanocomposites. **Materials Letters**, v. 55(1), p. 83-87.
- [96] - BROZA, G.; KWIATKOWSKA, M.; ROSLANIEC, Z.; SCHULTE, K. 2005. Processing and assessment of poly (butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon nanotubes. **Polymer**, v. 46(16), p. 5860-5867.
- [97] - YUEN, S. M.; MA, C. C. M.; CHIANG, C. L.; TENG, C. C.; YU, Y. H. 2008. Poly (vinyltriethoxysilane) modified MWCNT/polyimide nanocomposites—preparation, morphological, mechanical, and electrical properties. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46(3), p. 803-816.
- [98] - HSIUE, G. H.; KUO, W. J.; HUANG, Y. P.; JENG, R. J. 2000. Microstructural and morphological characteristics of PS–SiO₂ nanocomposites. **Polymer**, v. 41(8), p. 2813-2825.
- [99] - WANG, S.; WANG, M.; LEI, Y.; ZHANG, L. 1999. Anchor effect” in poly (styrene maleic anhydride)/TiO₂ nanocomposites. **Journal of materials science letters**, v. 18(24), p. 2009-2012.
- [100] - MAMUNYA, Y. P.; LEVCHENKO, V. V.; RYBAK, A., BOITEUX, G.; LEBEDEV, E. V.; ULANSKI, J.; & SEYTRE, G. 2010. Electrical and thermomechanical properties of segregated nanocomposites based on PVC and multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356(11), p. 635-641.
- [101] - BROZA, G.; PISZCZEK, K.; SCHULTE, K.; STERZYNSKI, T. 2007. Nanocomposites of poly (vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT). **Composites science and technology**, v. 67(5), p. 890-894.
- [102] - MUSUMECI, A. W.; SILVA, G. G.; LIU, J. W.; MARTENS, W. N.; WACLAWIK, E. R. 2007. Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly (3-hexylthiophene) composite films. **Polymer**, v. 48(6), p. 1667-1678.
- [103] - LEVI, N.; CZERW, R.; XING, S.; IYER, P.; CARROLL, D. L. 2004. Properties of polyvinylidenedifluoride-carbon nanotube blends. **Nano letters**, v. 4(7), p. 1267-1271.

- [104] - CHEN, G. X.; LI, Y.; SHIMIZU, H. 2007. Ultrahigh-shear processing for the preparation of polymer/carbon nanotube composites. **Carbon**, v. 45(12), p. 2334-2340.
- [105] - 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**, v. 42(22), p. 8870-8874.
- [106] - ELLIS, S. C. 1981. The provision of national standards of absorbed dose of radiation: processing role of NPL of United Kingdom. In **high dose Measurements in Industrial Radiation Processing**.
- [107] - PEREZ, H. E. B. 1994. **Desenvolvimento de um Sistema Calorimétrico para Dosimetria de Feixes de Elétrons em Processos por Radiação**. Tese de Doutorado - IPEN, São Paulo.
- [108] - MCLAUGHLIN, W.L. 1981. A national standarizationprogramme for high-dose measurements. In **High-Dose Measurements in Industrial Radiation Processing**.
- [109] - RELA P. R. 2001. Utilização da Radiação Ionizante na esterilização de produtos médicos e farmacêuticos. **Revista SBCC**.
- [110] - QUEZADA, V. A. C. 1997. **Estabelecimento de um sistema dosimétrico para altas doses utilizando vidros**. Dissertação de Mestrado – IPEN, São Paulo.
- [111] - ASTM. 1984. Method for using the Fricke Dosimeter to Measure Absorbed Dose in Water. **ASTM Standard E 1026**.
- [112] - ASTM. 2002. Standard practice for use the Ethanol – Chlorobenzene dosimetry system. Report E 1538-99 e1, **American Society for Testing and Materials**, Withdrawn, Pennsylvania, USA.
- [113] - ICRU. 2008. Dosimetry Systems for use in Radiation Processing. **Journal of the ICRU**. v. 8. No 2. Report 80.
- [114] - ATTIX, F. H. 1986. Gamma-and X-Ray Interactions in Matter. **Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry**, p. 124-159.
- [115] - SHUNG, K. K.; SMITH, M.; TSUI, B. M. 2012. Principles of medical imaging. **Academic Press**.

- [116] - VEGA M. L.; SILVA H. S. **FÍSICA EXPERIMENTAL IV**. Piauí: Docplayer, 2010. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/5984892-Ufpi-ccn-departamento-de-fisica-fisica-experimental-iv-creditos-0-2-0-periodo-2010-2-prof-a-maria-leticia-vega-prof-heurison-s-silva.html>>. Acesso em Out. 2016.
- [117] - MILLER, A.; BJERGBAKKE, E.; McLAUGHLIN, W. L. 1975. Some limitations in the use of plastic and dyed plastic dosimeters. **Int. Journal Applied Radiation Isotopes**, v. 26, p. 611 – 20,
- [118] - SALA, O. 1996. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, **Editora da Universidade Estadual Paulista**, São Paulo.
- [119] - Nanocyl SA web site. **NANOCYL**. Acessado em agosto de 2016. Disponível em: <<http://www.nanocyl.com/product/nc3100/>>.
- [120] - CONCEIÇÃO et al. (2010) CONCEIÇÃO, P.V.S; Faria, L.O; Santos, A.P; Furtado, C.A. 2003. Study of bare and functionalized Zircônia Nanoparticles filled polymer electrolytes based on a polyurethane. **Materials Research Society Symp. Proc.**, vol. 756.
- [121] - CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR. **Câmara de irradiação do LIG – CDTN**. Belo Horizonte: CDTN, 2012. Disponível em: <http://intranet.cdtm.br/instituicao/instituicao_frame.htm>. Acesso em Ago. 2016.
- [122] - 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 – Departamento de ciências na área de tecnologia nuclear – materiais. Brasil.
- [123] - CULLITY, B.D. 1978. Elements of X-ray diffraction. 2.ed. **Addison-Wesley Publishing Company**, p. 555.
- [124] - FONTAINHA, C. C. ; BAPTISTA NETO, A. T. ; FARIA, L. O. . Polymer-based Nanocomposites of P(VDF-TrFE)/Bi₂O₃ Applied to X-ray Shielding. Research&Reviews: **Journal of Material Science**, v. 4, p. 16-23, 2016.
- [125] - SKOOG D. A.; HOLLER F. J.; CROUCH S. R. 2009. Princípios de Análise Instrumental. 6ª ed. **Editora Bookman**, Porto Alegre
- [126] - STUART B. 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. **B. John Wiley e Sons**.
- [127] - FRANCO, A. P. 2009. **Caracterização estruturação e adsorção de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana in natura e impregnada com**

zeólita. Tese de doutorado - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

- [128] - SHIMADZU; 1994. **Manual de Operação do Espectrofotômetro ShimadzuUV-240 PC.**
- [129] - CHENG X.; ZHONG J.; MENG J.; YANG M.; JIA F.; ZHEN XU, KONG H.; XU H. 2011. Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes Dispersing in Water and Association with Biological Effects. **Journal of Nanomaterials**. V. 2011.
- [130] - HE L.; SUN J.; WANG X.; YAO L.; LI J.; SONGR.; HAO Y.; HE Y.; HUANG W. 2011. Enhancement of β -crystalline phase of poly(vinylidene fluoride) in the presence of hyperbranched copolymer wrapped multiwalled carbon nanotubos. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 122-128.
- [131] - MEDEIROS A. S.; FARIA L. O. 2010. High gamma dose response of poly(vinylidene fluoride) copolymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, Section B, Beam Interactions with Materials and Atomis, v. 268, p. 2740 – 2743.
- [132] - LEFRANT S.; BAIBARAC M.; BALTOG I. 2009. Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites. **Journal Materials Chemistry**, v. 19, p. 5690-5704.
- [133] - 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 nanocrystalline ZrO₂ synthesized via reactive plasma processing. School of Materials Science e Engg, Nanyang Technological University, 50 **Nanyang Avenue**, Singapore.
- [134] - ZHANG, M.; YUDASAKA, M.; BANDOW, S.; & IIJIMA, S. 2003. Thermogravimetric analysis for the array of C 60 molecules formed in single-wall carbon nanotube. **Chemical physics letters**, v. 369(5), p. 680-683.
- [135] - CAMPOS, K. S., E SILVA, G. F. L., NUNES, E. H., & VASCONCELOS, W. L. 2012. The influence of B 4 C and MgB 2 additions on the behavior of MgO–C bricks. **CeramicsInternational**, v.38(7), p. 5661-5667.
- [136] - ALLEN, N. S.; EDGE, M. 1992. Fundamentals of polymer degradation and stabilisation. London ; New York: **Elsevier Applied Science**, p.201.
- [137] - DE PAOLI, M. A. 2009. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: **Artliber**.

- [138] - PETZELT, J. LEGRAND, J. F.; PACESOVA, S.; KAMBA, S. 1988. Far infrared and submillimetre studies of the ferroelectric phase transition in (VF₂-F₃E) copolymers. **Phase Transition**, v. 12, p. 305.
- [139] - AEMANGAUD, A. 1990. Tese de doutorado - Montpellier University, France.
- [140] - KOCHERVINSKII, V.V. 1996. The structure and properties of block poly(vinylidene fluoride) and systems based on it. **Russian Chemical Reviews**, v. 65, p. 865-913.
- [141] - BOULLIER, I.; ESNOUF, S.; LE MOËL, A. 2003. Radiooxidation of Fluoropolymers: identification of oxidation products. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 41, p. 1509 – 1517.
- [142] - National Institute of Standards and Technology's web site. **NIST**. Last updated: February 25, 2015. Acessado em dezembro de 2016. Disponível em: <http://srdata.nist.gov/gateway/gateway?dblist=0>