

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DOS PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS AO DIOCTIL FTALATO NAS
PROPRIEDADES DE COMPOSTOS DE POLI (CLORETO DE VINILA)**

Mônica Mattana

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2017

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DOS PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS AO DIOCTIL FTALATO NAS
PROPRIEDADES DE COMPOSTOS DE POLI (CLORETO DE VINILA)**

Mônica Mattana

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2017

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dra. Rosane Angélica Ligabue – PUCRS _____

Prof. Dr. Douglas Alexandre Simon – IFRS _____

Dra. Fabiana Pires de Carvalho – Braskem _____

“O pessimista se queixa do vento, o otimista espera que ele mude e o realista ajusta as velas”.

DEDICATÓRIA

Para minha família, meu maior bem.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão pelas pessoas que contribuíram para a realização deste projeto.

À minha família, pela acolhida e em especial a meus pais, pela compreensão e amor incondicional.

A professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana e ao professor Dr. Edson Francisquetti pela oportunidade oferecida assim como pelos ensinamentos e orientação para o desenvolvimento deste trabalho. Ao professor Dr. Dimitrios Samios pela disponibilização de material (plastificante denominado DIMIT).

Aos meus amigos e ao meu namorado que contribuíram de maneira especial com apoio e companheirismo.

À Braskem S. A. por proporcionar a realização desse mestrado e ao Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem (CT&I) pelo apoio nas avaliações, em especial ao engenheiro Emerson Madaleno, pelas contribuições e discussões.

A empresa Grendene® e ao IFRS pela disponibilização para realização de algumas avaliações e a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na concretização deste projeto, minha imensa gratidão.

TRABALHOS PUBLICADOS

Mattana, M.; Santana, R.M.C.; Francisquetti, E.L. **Influência do tipo de plastificante e das condições de processamento na estabilidade térmica e processabilidade do poli(cloreto de vinila)** In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22 CBECIMAT), Natal – RN, Brasil, 2016 (trabalho completo).

Mattana, M.; Santana, R.M.C.; Francisquetti, E.L. **Influência do tipo de plastificante na estabilidade térmica do poli (cloreto de vinila)** In: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros (14 CBPol), Águas de Lindóia – SP, Brasil, 2017 (trabalho completo).

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo geral	3
2.2	Objetivos específicos	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	O poli(cloreto de vinila).....	4
3.1.1	História e atualidades do mercado.....	4
3.1.2	Processo industrial de produção do PVC via suspensão	9
3.1.3	Polimerização do MVC via suspensão.....	10
3.1.4	Propriedades do PVC.....	16
3.1.4.1	Cristalinidade	16
3.1.4.2	Massa Molar.....	17
3.1.4.3	Densidade aparente ou <i>Bulk Density</i> (BD).....	18
3.1.4.4	Distribuição granulométrica	18
3.1.4.5	Absorção de plastificante.....	18
3.1.4.6	Géis ou <i>Roll Fish Eyes</i> (RFE).....	18
3.1.5	Aditivos	19
3.1.5.1	Estabilizantes térmicos e estabilizantes UV	19
3.1.5.2	Modificadores de Impacto.....	20
3.1.5.3	Auxiliar de fluxo, lubrificantes, agentes anti-bloqueio e aditivos deslizantes..	21
3.1.5.4	Enchimentos e pigmentos	21
3.1.5.5	Retardantes de chama e supressores de fumaça.....	22
3.1.5.6	Agentes antiestáticos.....	22
3.1.5.7	Biocidas e prevenção de odor	22
3.1.5.8	Plastificantes.....	23
3.1.5.8.1	Plastificantes comerciais.....	26
3.1.6	Aplicações do PVC.....	30
3.1.7	Questões regulatórias	31
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Materiais	36
4.2	Preparação dos corpos de prova	37
4.3	Caracterização	40
4.3.1	Infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	40
4.3.2	Densidade.....	40
4.3.3	Determinação das propriedades de processamento e fluidez.....	40

4.3.3.1	Índice de Fluidez.....	40
4.3.3.2	Reometria rotacional com varredura de frequência	41
4.3.3.3	Gelificação e fusão	42
4.3.4	Cor	43
4.3.5	Brilho 45° opacidade e claridade.....	44
4.3.6	Dureza Shore A	45
4.3.7	Resiliência	45
4.3.8	Resistência a abrasão	46
4.3.9	Ensaio mecânico de tração	47
4.3.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
4.3.11	Absorção de plastificante pela resina PVC	48
4.3.12	Ensaio de exsudação	48
4.3.13	Degradação térmica	50
4.3.13.1	Análise termogravimétrica (TGA)	50
4.3.13.2	Estabilidade térmica estática	50
4.3.13.3	Estabilidade térmica dinâmica	52
4.3.14	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	53
4.3.1	Análise Dinâmica Mecânica (DMA).....	53
4.3.2	Envelhecimento e perda de massa.....	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Propriedades químicas e físicas	55
5.1.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) via reflexão total atenuada (ATR).....	55
5.1.2	Densidade.....	59
5.1.3	Índice de fluidez.....	61
5.1.4	Reometria rotacional	62
5.1.5	Gelificação e fusão	66
5.1.6	Cor dos plastificantes e das amostras processadas.....	68
5.1.7	Dureza Shore A	72
5.1.8	Resiliência	73
5.1.9	Resistência a abrasão	74
5.1.10	Tração.....	75
5.2	MEV	80
5.3	Avaliação de migração dos plastificantes	85
5.4	Propriedades térmicas.....	87
5.4.1	TGA.....	87
5.4.2	Metrastat.....	89
5.4.3	Estabilidade térmica dinâmica.....	90

5.4.4	DSC e DMA	91
5.4.5	Perda de massa.....	94
5.4.6	Envelhecimento em câmara UV	96
6.	COMPARATIVO GERAL	97
7.	CONCLUSÕES	100
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
10.	ANEXOS	110
10.1	Anexo I – Gráficos FTIR dos plastificantes e da resina PVC	110
10.1.1	Plastificante DOCH.....	110
10.1.2	Plastificante DOTP	110
10.1.3	Plastificante DINCH.....	111
10.1.4	Plastificante DOA	111
10.1.5	Plastificante DOP	112
10.1.6	Plastificante OSE.....	112
10.1.7	Plastificante DIMIT	113
10.1.8	Resina pura de PVC.....	113
10.1.9	FTIR dos compostos de PVC.....	114
10.2	Anexo II - Gráficos das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para cada formulação.....	116
10.3	Anexo III - Tabelas referentes aos ensaios de gelificação e fusão e estabilidade térmica dinâmica realizados na HAAKE	118
10.4	Anexo IV – Resultados dos parâmetros de cor L.a.b	119
10.4.1	Anexo V - Gráficos dos testes de tração realizados nos crepes dos compostos no CT&I Braskem.....	120
10.1	Anexo VI - Imagens dos testes de MEV no corte das amostras injetadas.....	122
10.2	Micrografias ópticas de grãos de PVC com os diferentes plastificante.....	125
10.3	Anexo VII – Gráficos de cor dos testes de avaliação térmica Metrastat	130
10.4	Anexo VIII - Resultados DMA.....	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Dados de mercado para os plásticos e para o PVC [13] (adaptado pela autora).	6
Figura 2 - Fluxograma do processo de produção do PVC (adaptado pela autora)[11].	7
Figura 3 - Representação esquemática do processo de polimerização em suspensão [19].....	10
Figura 4 - Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila).	11
Figura 5 - Etapa de iniciação do mecanismo de polimerização do MVC [6].	11
Figura 6 - Etapa de propagação do mecanismo de polimerização do MVC [6].	12
Figura 7 - Mecanismos de terminação via combinação (a) e desproporcionamento (b) na polimerização do MVC [6].	12
Figura 8 - Diagrama de fases da mistura PVC/MVC [17].	14
Figura 9 - Representação esquemática da polimerização do MVC em suspensão (adaptado pela autora) [22, 26].	15
Figura 10 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra de PVC polimerizado por suspensão [27]	15
Figura 11 - Modelo da morfologia do grão do PVC [26]	16
Figura 12 - Representação esquemática de um cristalito de PVC [12].	16
Figura 13 - Mecanismo de estabilização do cloreto lábil [33].	20
Figura 14 - (a) Esquema do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias do PVC. (b) Mecanismo de plastificação do PVC.	25
Figura 15 – Consumo global de plastificante (6,0 milhões de toneladas) em 2014 [6].	26
Figura 16 – (a) Consumo de PVC e aditivos para formulações de materiais flexíveis e rígidos ..	31
Figura 17 - Classificação dos plastificantes segundo o REACH [53].	33
Figura 18 - Dryblend e ilustração do composto PVC.	38
Figura 19 - (a) Extrusora, (b) injetora.	38
Figura 20 - Equipamento para calandragem.	39
Figura 21 - Fluxo de preparação dos corpos de prova e ensaios realizados no composto flexível de PVC.	39
Figura 22 - Plastômetro de IF Instron CEAST	41
Figura 23 - Reômetro Modular Compact MCR 102	42
Figura 24 - Equipamento reômetro de torque.	42
Figura 25 - Reograma ilustrativo da análise de gelificação e fusão [15].	43
Figura 26: Sistema CIELab para avaliação de cor.	44
Figura 27 – (a) Brilhômetro BYK-Gardner Micro-Gloss e (b) Equipamento BYK-Gardner modelo Haze-Garde Plus	45
Figura 28 - Durômetro,	45
Figura 29 - Equipamento para análise de resiliência da Maqtest.	46

Figura 30 - Abrasímetro de borracha	47
Figura 31 - Equipamento Dinamômetro	47
Figura 32 - Papel manteiga e corpo de prova envolto no papel para ensaio de exsudação.	49
Figura 33 - Amostras na estufa para teste de exsudação	49
Figura 34 - Curva de decomposição térmica de um material [61].	50
Figura 35 - Equipamento Metrastat.....	51
Figura 36 - Exemplo da alteração na coloração das amostras ao longo do tempo no teste via Metrastat [44].	52
Figura 37 - Relação Torque por tempo na avaliação da degradação dos compostos no reômetro Haake.....	53
Figura 38 - Câmara C-UV Comexim	54
Figura 39 - Espectros comparativos da resina de PVC pura e compostos de PVC com diferentes plastificantes.	55
Figura 40 - Densidade dos plastificantes e de seus compostos com PVC	59
Figura 41 - Representação esquemática da estrutura molecular do PVC flexível [70].....	60
Figura 42 - IF dos compostos de PVC em função do tipo de plastificante usado.....	61
Figura 43 - Viscosidade complexa	63
Figura 44 - Avaliação do comportamento elástico do fundido de cada amostra.	64
Figura 45 - Gráfico de reometria $\tan \delta$ x frequência angular.....	65
Figura 46 - Resultados dos testes de gelificação e fusão dos compostos.....	66
Figura 47 - Espectroscopia de UV-vis dos plastificantes testados.....	68
Figura 48 - Comparativo de cor via UV-vis das placas dos compostos de PVC com os diferentes plastificantes.	69
Figura 49 - Avaliação de cor nas peças injetadas – (a) Yellow e White Index, (b) L.a.b.....	70
Figura 50 - Resultados dos parâmetros de brilho, opacidade e claridade	71
Figura 51 - Indicação visual da transparência dos compostos de PVC.	72
Figura 52 - Dureza Shore A das amostras de PVC com diferentes plastificantes.....	72
Figura 53 - Resultados da avaliação de resiliência das formulações avaliadas.	74
Figura 54 - Resultados dos testes de desgaste por abrasão dos compostos de PVC.	75
Figura 55 - Ilustração das curvas comportamentais de tensão em função da deformação das formulações com os diferentes plastificantes.....	76
Figura 56 - Propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade das diferentes formulações.	77
Figura 57 - (a) Elongações avaliadas instantaneamente e após 48hrs da análise de tração	77
Figura 58 - (a) Correlação entre os ensaios que avaliam alongação das amostras (b) Correlação dos valores de tensão na ruptura de cada amostra entre os dois testes realizados.....	78
Figura 59 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DOP.	80
Figura 60 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DINCH.....	81

Figura 61 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante OSE.....	81
Figura 62 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DOA.	82
Figura 63 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DOCH.	82
Figura 64 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DIMIT.	83
Figura 65 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DOTP.	83
Figura 66 - Micrografia óptica de grãos de PVC imersos em diferentes plastificantes.....	84
Figura 67 - Resultados das amostras avaliadas no teste de exsudação segundo Perito [59].	85
Figura 68 - Resultados médios de exsudação semanais para o teste de migração realizados em duplicata.....	86
Figura 69 - Resultados finais médios de exsudação para o teste de migração segundo Quadro et al. [60].	86
Figura 70 - Curvas de TGA dos compostos de PVC com diferentes plastificantes.	88
Figura 71 - Reação de degradação do PVC.....	88
Figura 72 - Estabilidade térmica estática dos compostos de PVC com diferentes plastificantes.	89
Figura 73 - Curvas dos testes de estabilidade térmica dinâmica realizados na Haake.....	90
Figura 74 - (a) Curva completa da avaliação dos compostos via DSC (b) Detalhe do ciclo de resfriamento no DSC para os compostos de PVC com diferentes plastificantes.	92
Figura 75 - (a) Curvas $\tan \delta$ (b) Curvas G'' – DMA para composto de PVC com diferentes plastificantes.	93
Figura 76 - Tg para as amostras avaliadas via DMA.....	94
Figura 77 - % perda de massa dos compostos após tempo de envelhecimento de 24 e 168 horas.....	95
Figura 78- Avaliação visual antes e depois de 45 dias na câmara com ciclos de luz UV e condensação.....	96
Figura 79 - Segunda avaliação visual das amostras após periodo na câmara com ciclos de luz UV e condensação.....	97
Figura 80 - Comparação de todas as propriedades nas amostras avaliadas.	99
Figura 81 - Primeira avaliação de absorção de plastificacante (1 a 5 min).....	126
Figura 82 - Primeira avaliação de absorção de plastificacante (5 a 10 min).....	127
Figura 83 - Segunda avaliação de absorção de plastificacante (1 a 5 min).....	128
Figura 84 - Segunda avaliação de absorção de plastificacante (5 a 10 min).....	129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais plastificantes e suas aplicações.....	29
Tabela 2 - Características da resina PVC utilizada nos compostos.....	36
Tabela 3 - Características químicas dos plastificantes utilizados.	37
Tabela 4 - Composição dos compostos de PVC.	37
Tabela 5 - Principais grupos funcionais observados no espectro de FTIR de acordo com o plastificante utilizado na formulação.....	56
Tabela 6 - Valores de frequência FTIR para a carbonila antes e após plastificação com o PVC	58
Tabela 7 - Tempo para Gelificação e Plastificação das amostras	67
Tabela 8 - Valores médios e desvio padrão das propriedades mecânicas das amostras obtidas pelo ensaio de tração.	76
Tabela 9 - Resultados dos principais testes consolidados	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
ABS/ASA/SAN	Copolímeros baseados no estireno
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR	Reflexão total atenuada
BBP	Ftalato de benzil butila
BD	Densidade aparente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPE	Polietileno clorado
CPVC	PVC clorado
C-UV	Condensação e luz Ultra Violeta
DBP	Dibutil ftalato
DEHP	Di-2-etilhexil ftalato
Delta E	Escala de variação de cor na avaliação de estabilidade via Metrastat
DEP	Dietil ftalato
d_F	densidade do fluido
DIBP	Diisobutil ftalato
DIDP	Diisodecil ftalato
DIMIT	Plastificante de óleos vegetais (em processo de patente)
DINCH	Di-isononil ciclohexano-1,2-dicarboxilato
DINP	Diisononil ftalato
DMA	Análise dinâmico- mecânica
DMM	Distribuição de massa molar
DOA	Diocetil adipato
DOCH	Di(2-etilhexil) ciclohexanoato
DOP	Diocetil ftalato
DOTP	Diocetil tereftalato
DPHP	Di-2-propilheptilftalato
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDC	Dicloreto de etileno ou 1,2-dicloroetano
EFSA	Autoridade Europeia de Alimentação e Segurança
EPA	Agência de Proteção Ambiental
EVA	Etileno-acetato de vinilo
FDA	Administração de Alimentos e Medicamentos
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
G'	Módulo elástico ou de armazenamento
G''	Módulo viscoso ou de perda
G_c	Módulo de interseção entre as curvas $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$
GPC	Cromatografia de permeação em gel
H	Altura da amostra
HCl	Cloreto de hidrogênio
HDPE	Polietileno de alta densidade
HMW	Alta massa molar
IF	Índice de fluidez

IFRS	Instituto Federal do Rio Grande do Sul
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
L	Largura da amostra
LDPE	polietileno de baixa densidade
LLDPE	polietileno de baixa densidade linear
LME	Limite de migração específica
LMW	Baixa massa molar
MABS	Metacrilato-butadieno-estireno
m_{AP}	Massa aparente
MBS	Metacrilato de metilo-butadieno-estireno
m_C	Massa do corpo de prova
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de Fluidez do fundido
MM	Massa molar
MVC	Cloreto de vinila
NaCl	Cloreto de sódio
OSE	Óleo de soja epoxidado
OSHA	Administração de segurança e saúde no trabalho
PA	Poliamida
pcr	Partes por cem de resina
PE	Polietileno
PEMRG	Grupo de Pesquisa e Estatística de Mercado do Plástico na Europa
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno
PROP 65	Proposição 65 na legislação da Califórnia
PS/ EPS	poliestireno e poliestireno expandido
PUR	Poliuretano
PVA	Poli(alcool vinílico)
PVAc	Polivinil acetate
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVC-S	Poli(cloreto de vinila) em suspensão
R	Radical
REACH	Registro, avaliação, autorização de produtos químicos
RFE	Olho de peixe (géis ou infundidos)
RPM	Rotações por minuto
SVHC	Substância de grande preocupação
T_{eb}	Temperatura de ebulição
T_f	Temperatura final na análise de TGA
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T_i	Temperatura "onset" na análise de TGA
T_m	Temperatura de fusão
UV	Luz Ultravioleta
Valor K	Índice de massa molar
VK	Valor K

V	Volts
WI	Índice de brancura
X_f	Conversão
YI	Índice de amarelamento
η	Viscosidade complexa
ω	Frequência angular
W	Watt

RESUMO

O poli(cloreto de vinila) - PVC é considerado um polímero muito versátil devido à possibilidade deste ser formulado mediante a incorporação de aditivos, alterando suas características originais. Plastificantes a base de ftalatos, como o di(2-etilhexil) ftalato (DOP) são os mais utilizados, porém, existem regulamentações que estão restringindo a sua utilização, intensificando-se os estudos com possíveis alternativos. Desta forma, este trabalho visa avaliar a influência de plastificantes de diferentes naturezas nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e reológicas do PVC plastificado. Para formulação dos compostos foi utilizado a resina Norvic SP1000 produzida via suspensão, com VK65 e portanto, propícia para aplicações de materiais flexíveis, além disso, para cada composto utilizou-se uma dosagem de 60 pcr de sete diferentes plastificantes: DOP, considerado como referência para comparação dos resultados, diisononil ciclohexano (DINCH), di(2-etilhexil) ciclohexanoato (DOCH), di(2-etilhexil) adipato (DOA), di(2-etilhexil) tereftalato (DOTP), óleo de soja epoxidado (OSE) e plastificante de óleos vegetais (DIMIT). Neste estudo foram efetuadas avaliações nos compostos como, gelificação e fusão, reologia via reômetro de placas paralelas, densidade, índice de fluidez entre outras para compreender a influência de cada plastificante no processamento do composto e várias caracterizações no produto final como estabilidade térmica dos compostos via TGA, Metrastat, propriedades óticas, propriedades mecânicas como dureza Shore A, tração, resistência a abrasão, resiliência, envelhecimento em câmara UV assim como ensaios de exsudação dos plastificantes. Os resultados indicam comportamentos distintos do PVC em função da natureza química do plastificante utilizado. O plastificante DIMIT possui boa estabilidade térmica, porém os resultados de cor e parâmetros de processamento foram insatisfatórios quando comparados ao DOP, já os plastificantes OSE e DOA apresentaram bons resultados para as propriedades avaliadas. Conclui-se que dentre os plastificantes analisados não foi possível determinar qual seria o melhor para substituição direta do DOP considerando toda a gama de produtos flexíveis de PVC, contudo esse trabalho colabora para a avaliação e seleção do melhor plastificante com base nos requisitos de cada aplicação do produto.

Palavras-chave: *poli(cloreto de vinila), plastificantes, di(2-etilhexil) ftalato - DOP.*

ABSTRACT

The poly (vinyl chloride) - PVC is a very versatile polymer due to the possibility of being formulated by incorporating additives, which can change the resin characteristics. Plasticizers composed of phthalates, such as di(2-ethylhexyl) phthalate (DOP), are the most used, however, there are regulations restricting the use of this kind of plasticizers, intensifying studies with possible replacement alternatives. In this way, the objective of this work is to evaluate the influence of plasticizers from different sources in PVC, mainly physical, mechanical thermal stability, and rheological properties in the plasticized PVC. In the formulation of the compounds it was used the resin Norvic SP1000, product with VK65 and produced by suspension, suitable for flexible materials applications. In addition, it was used 60 phr of seven different plasticizers for each compound: DOP, considered as reference for all results, cyclohexane diisononyl (DINCH), di(2-ethylhexyl) cyclohexanoate (DOCH), di(2-ethylhexyl) adipate (DOA), di(2-ethylhexyl) terephthalate (DOTP), epoxidized soybean oil (OSE) and plasticizer produced from vegetable oils (DIMIT). In this study, the compounds were evaluated with many characterization analyzes, such as gelling and melting point in a torque rheometer, rheology by parallel plate rheometer, density, melt flow index in order to understand the influence of each plasticizer on the material processing. Some characterizations in the final product as thermal stability through TGA, Metrastat, optical and mechanical properties such as hardness Shore A, tensile strength, abrasion resistance, resilience, aging in UV chamber as well as exudation tests. The results indicate different behaviors of PVC depending on the chemical nature of the plasticizer used. Results indicate that the DIMIT plasticizer had good thermal stability, but the color and processability results were unsatisfactory when compared to the DOP. In the other hand, the OSE and DOA presented good results for the evaluated properties. It can be concluded that among the plasticizers analyzed it wasn't possible to determine the best for direct DOP replacement considering the entire range of flexible PVC products. However, this work contributes to the evaluation and selection of the best plasticizer based on the requirements of each application.

Keywords: *poly (vinyl chloride), plasticizers, di(2-ethylhexyl) phthalate - DOP.*

1. INTRODUÇÃO

Segundo Dietrich (2002), os polímeros são os materiais mais utilizados após o aço, aproximadamente 5×10^7 toneladas de materiais poliméricos são consumidos anualmente pela humanidade. Hidrocarbonetos poliméricos como o polietileno, polipropileno, poliestireno juntamente com o poli(cloreto de vinila) somam a maioria dos polímeros industriais. Contudo, para a utilização desses polímeros e transformação da resina em bens de consumo é necessário aditivá-los com outros compostos [1]. Dentre eles, os plastificantes sozinhos representam cerca de um terço do mercado mundial de aditivos para os plásticos, com inúmeras opções disponíveis no mercado e oferecendo uma gama de atributos que podem ser selecionados para diferentes aplicações. Esses aditivos são resinas ou líquidos de baixa massa molar que formam ligações secundárias às cadeias poliméricas, separando-as e proporcionando-as maior mobilidade para as macromoléculas, resultando numa massa facilmente deformável [2].

O poli(cloreto de vinila), conhecido simplesmente como PVC, é uma macromolécula formada pelos homopolímeros de cloreto de vinila. Geralmente, esta resina está na forma de pó ou grânulos brancos que são compostos com ingredientes auxiliares e convertidos em uma grande variedade de produtos finais através de diferentes processos [3]. Uma das contribuições mais significativas para o desenvolvimento do PVC como um plástico comercialmente importante foi a descoberta, por Waldo L. Semon em 1933, da flexibilização do polímero por meio de aquecimento na presença de certos ésteres, os quais posteriormente vieram a ser chamados de plastificantes [4]. Os ftalatos, substâncias químicas derivadas dos ácidos ftálicos, são os plastificantes mais utilizados para esse propósito e trabalham localizando-se entre as cadeias do polímero, espaçando-as e tornando-o mais macio [4].

Quando rígido, o PVC não plastificado, é amplamente utilizado em dutos e tubos ou aplicações onde são necessárias alta resistência à produtos químicos e excelentes propriedades mecânicas. Já o PVC plastificado é usado para produção de cabos, filmes, revestimentos de pisos, brinquedos, mangueiras e outras aplicações onde a flexibilidade é necessária [4, 5]. Em média, 80% do consumo de plastificantes do mundo é utilizado em aplicações com PVC [2]. Só na América do Norte os ftalatos constituem 70% de todos os plastificantes utilizados com esse polímero [6]. Apesar dessa porcentagem variar de acordo com cada país o emprego dos ftalatos ainda representa a maior parte dos plastificantes utilizados no mundo, sendo o di-2-etilhexil ftalato (DEHP) ou popularmente dioctil ftalato (DOP) o plastificante mais utilizado desde a década de 1930 [2]. Contudo, os ftalatos de baixa massa molecular (LMW *Phthalates*), como o DOP, estão listados como

substâncias perigosas pelo REACH (*Registration, Evaluation, Authorization Chemicals*), principal órgão regulador de produtos químicos da União Europeia [8]. No Brasil, por determinação da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) as concentrações dos ftalatos desse tipo são limitadas a no máximo 3% da matéria plástica para que seja possível seu contato com qualquer tipo de alimento [9]. Desta forma, o mercado atual de plastificantes está passando por uma grande mudança por questões regulatórias relacionadas à saúde e segurança. A primeira pesquisa científica, indicando uma possível interferência entre os plastificantes ftalatos e a saúde, foi em 1997. Na ocasião, não foi possível comprovar definitivamente se os plastificantes eram um adjuvante prejudicial à saúde. Contudo, estudos mais recentes em animais demonstraram que vários desses plastificantes são sim prejudiciais, embora os seus potenciais variem de acordo com o plastificante e a estrutura química [7].

Atualmente, existem muitos plastificantes alternativos ao DOP ou aos ftalatos de baixa massa molecular, como por exemplo os adipatos, benzoatos, citratos, óleos vegetais epoxidados, ésteres acetilados com glicerol, ésteres fosfatos, tereftalatos, trimelitados, entre outros [10]. Alguns deles, incluem inclusive um viés "mais ecológico" a esse setor, ou seja, com melhor biodegradabilidade e menos efeitos bioquímicos, quando utilizados com os polímeros, devido ao escrutínio rigoroso de organizações ambientais, como a EPA (Agência de Proteção Ambiental) [3]. Essa expansão das descobertas de compostos plastificantes, para enfrentar novos desafios materiais, tem contribuído para avanços técnicos significativos [2]. Por este motivo, o objetivo deste estudo é testar novas alternativas de plastificantes: DOA, DINCH, DOCH, DOTP, OSE OLVEX 51 e DIMIT que possam substituir o aditivo DOP no polímero de PVC. Avaliar as propriedades, os mecanismos de ação e o efeito sobre as propriedades finais desse material plastificado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o uso dos plastificantes DOA, DINCH, DOCH, DOTP, OSE OLVEK 51 e DIMIT, alternativos ao dioctil ftalato – DOP, principal plastificante aplicado à resina de PVC para produção de materiais flexíveis e que atualmente está restrito como substância perigosa pelos órgãos regulatórios, sobretudo as aplicações que entram em contato com o ser humano.

2.2 Objetivos específicos

Disseminar as informações (conceitos, propriedades chave, mercado e importância) da utilização de polímero PVC assim como seus aditivos;

Disseminar do uso de plastificantes, em especial os de fonte natural;

Avaliar as propriedades físicas, mecânicas, estabilidade térmica e processabilidade das alternativas ao plastificante DOP quando utilizados como aditivo nas formulações de composto de PVC.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo fazer uma breve apresentação do PVC, bem como o processo de produção dessa resina e algumas das suas propriedades e aplicações. Em seguida será realizado uma explanação sobre os principais aditivos utilizados no composto de PVC, abordando principalmente os plastificantes e o comportamento do PVC plastificado, que é o foco deste trabalho. Por fim, será apresentado o histórico e os principais dados e requisitos regulatórios para a utilização de plastificante.

3.1 O poli(cloreto de vinila)

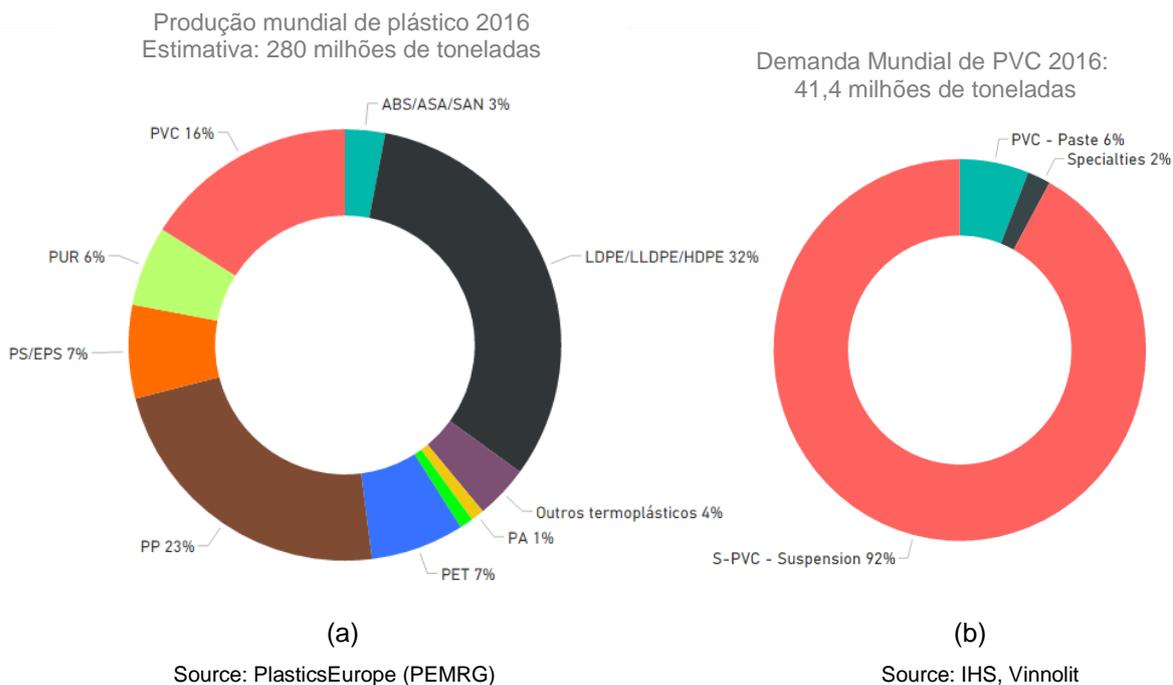
3.1.1 História e atualidades do mercado

O homem tem trabalhado duro desde os tempos mais antigos para desenvolver materiais sintéticos, alquimistas tentaram desenvolver novos materiais que oferecessem benefícios não encontrados nos produtos naturais em torno dele. O PVC é um dos mais antigos materiais sintéticos. Sua história inicial parte de descobertas acidentais em lugares diferentes e em momentos diferentes, bem como missões mal sucedidas para aplicação comercial. Primeiramente o físico e químico francês Henri Victor Regnault, em 1838, apresentou algumas descobertas, posteriormente, em 1872, o alemão Eugen Baumann. Em ambas as ocasiões, o polímero apareceu como um sólido branco dentro de balões do gás de cloreto de vinila recentemente descoberto que tinha sido deixado exposto à luz solar. O material era de difícil manuseio e ninguém dominava o desafio das aplicações comerciais. Foi apenas em 1913 que o inventor alemão Friedrich Heinrich August Klatte obteve uma patente com o uso de PVC através do método de polimerização do cloreto de vinila com a luz solar. Porém, a descoberta mais significativa ocorreu nos Estados Unidos quando a empresa B.F. Goodrich contratou o cientista industrial Waldo Semon para desenvolver uma substituição sintética para a borracha natural, cada vez mais onerosa, suas experiências produziram novamente o poli(cloreto de vinila). No entanto, o material foi ameaçado pela recessão na década de 1920 [11]. Finalmente em 1926, W. Semon descobriu nos Estados Unidos que, misturando o PVC com fosfato de tricresila ou DBP, hoje conhecidos como plastificantes, era possível processá-lo e torná-lo altamente flexível. O problema da baixa estabilidade ao calor foi posteriormente superado com o desenvolvimento de uma série de compostos organometálicos e sais baseados principalmente em chumbo, cádmio, bário, zinco, cálcio e estanho, com propriedades de estabilização dos intermediários responsáveis pelas reações de degradação térmica deste polímero. Com isso, deu-se início à produção comercial do PVC. Os alemães começaram

a produzi-lo nos anos 30, enquanto a produção britânica teve início nos anos 40. No Brasil, a produção comercial do PVC teve início em 1954 em uma planta construída mediante a associação da B.F. Goodrich e das Indústrias Químicas Matarazzo, utilizando tecnologia da primeira. Essa planta foi modernizada e é hoje uma das unidades industriais da Braskem [12].

As vendas descolaram rapidamente com uma gama de produtos em rápida expansão. Durante a década de 1950 muitas outras empresas começaram a produzir PVC e os volumes assim como suas aplicações continuaram aumentando durante a década de 60. Os produtos de PVC rapidamente se tornaram essenciais para a indústria da construção; a resistência do plástico à luz, aos produtos químicos e a corrosão fizeram dele a melhor opção para algumas aplicações. A melhoria da resistência do material a temperaturas extremas em relação a temperatura ambiente, permitiu que o PVC transportasse água para milhares de casas e indústrias [11]. Atualmente o PVC é um dos principais produtos da indústria química e é empregado principalmente na fabricação de tubos e perfis rígidos, laminados, embalagens, calçados, brinquedos e até equipamentos médico-hospitalares, por ser uma resina atóxica, inerte e que pode ser formulada mediante a incorporação dos mais variados aditivos [12].

Segundo os dados publicados em 2016 pelo grupo de pesquisa e estatística do mercado de plásticos da Europa, o PEMRG – *Plastics Europe's Market Research and Statistics Group*, apresentados na Figura 1, o PVC é o terceiro plástico *commodity* mais produzido no mundo, depois do polietileno (PE) e do polipropileno (PP). A demanda mundial desse produto no último ano foi de aproximadamente 41,4 milhões de toneladas. Desse consumo aproximadamente 92% trata-se de PVC produzido através do processo em suspensão, 6% via emulsão e outras rotas representam em torno de 2% do mercado [13]. As resinas feitas pelos processos de polimerização em emulsão são misturadas com plastificantes e outros aditivos para obter formulações de PVC conhecidas como "plastisóis" ou "pastas" utilizadas para algumas aplicações específicas. Outras rotas especiais incluem resinas de processamento de pó, resinas de ultra-alta massa molar, resinas de ultra-alta absorção, PVC clorado (CPVC) e copolímeros [6].



Legenda: PVC: poli(cloreto de vinila), PUR: poliuretano, PS/ EPS: poliestireno e poliestireno expandido, PP: polipropileno, PET: polietileno tereftalato, PA: poliamida, LDPE: polietileno de baixa densidade, LLDPE: polietileno de baixa densidade linear, HDPE: polietileno de alta densidade, ABS/ASA/SAN: copolímeros baseados no estireno

Figura 1 - Dados de mercado para os plásticos e para o PVC [13] (adaptado pela autora).

O consumo global de PVC é impulsionado principalmente pela indústria da construção que foi afetada significativamente desde do segundo semestre de 2011 após a desaceleração da economia mundial, a incerteza econômica nos Estados Unidos e a crise do euro. Neste contexto as exportações de produtos acabados de PVC dos países em desenvolvimento tiveram uma queda, enquanto o aperto das políticas monetárias na China e na Índia pressionaram severamente as indústrias da construção. Apesar deste cenário, o forte crescimento da demanda na América do Sul, Europa Oriental e Oriente Médio, resultou, ainda em 2011, um crescimento modesto de 2% no mercado de PVC [6]. A recente desaceleração seguiu a uma recuperação e atualmente projeta-se um grande potencial de crescimento do consumo de PVC graças a sua versatilidade, tanto nos diferentes tipos de processos de transformação (injeção, extrusão, calandragem, entre outros) como também no que se refere a sua utilização [12]. De acordo com as pesquisas realizadas pela consultoria de mercado Ceresana, espera-se que a demanda de PVC aumente 3,2% ao ano até 2021 [14].

O PVC é o único material plástico, dentre os mais comuns, que não é completamente derivado do petróleo e tem por principal matéria-prima um recurso natural, o sal marinho (57% da massa do PVC é cloro) [11]. A Figura 2, apresenta o fluxograma do processo de produção do PVC até ele se tornar um bem de consumo. O PVC tem sua

origem em duas matérias-primas de origem natural, o sal comum, cloreto de sódio (NaCl) e o petróleo. O cloro é obtido por eletrólise de uma solução salina de NaCl (Salmoura) tendo também como co-produtos a soda cáustica e o hidrogênio gasoso. O etileno, por sua vez, é obtido por pirólise (quebra de ligações químicas por calor) da fração nafta obtida do refino do petróleo ou de frações líquidas do gás natural. O etileno em contato com o cloro, por meio da reação conhecida como cloração direta, origina um novo gás, o di-cloro etileno (EDC). Este gás ao sofrer pirólise, produz o monômero cloreto de vinila (MVC) e libera cloreto de hidrogênio (HCl) como subproduto. Este cloreto de hidrogênio liberado sofre nova reação com o dicloroetano em meio ao oxigênio, por um processo conhecido por oxicloração, e forma MVC e água como subproduto, tornando o balanço estequiométrico com praticamente 100% de aproveitamento das matérias primas originais (cloro e etileno) [15]. Na etapa seguinte, o MVC através de uma reação de polimerização formará o PVC. Este, por sua vez, será convertido em diversos produtos finais através da aditivação e processamento.

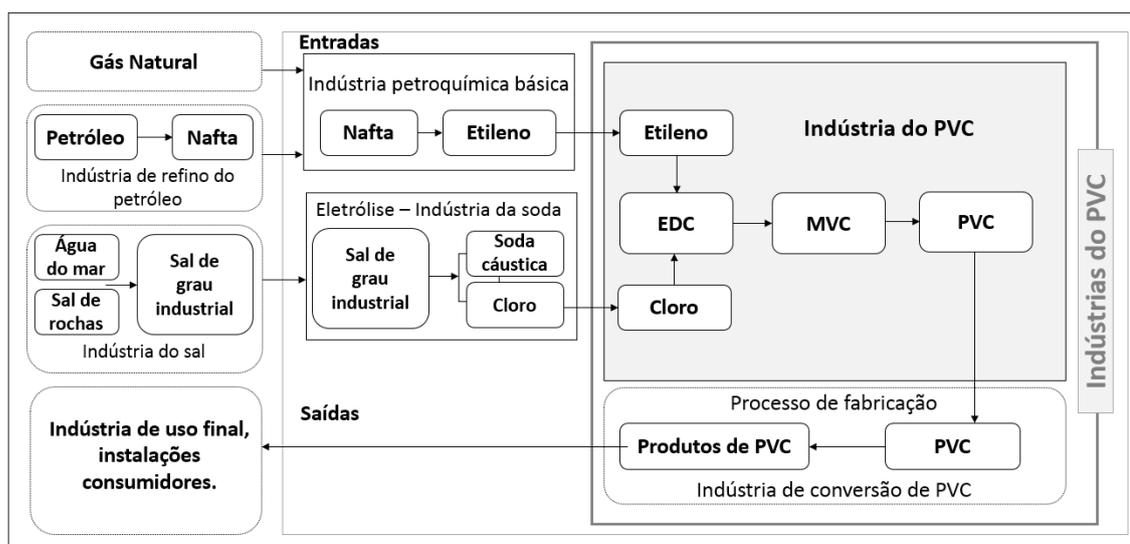


Figura 2 - Fluxograma do processo de produção do PVC (adaptado pela autora)[11].

A indústria petroquímica transforma subprodutos de petróleo bruto, em insumos industriais utilizados para diversas finalidades. Os produtores de primeira geração do Brasil, denominados “craqueadores” fracionam ou “craqueiam” a nafta, seu principal insumo, em petroquímicos básicos, dentre eles o etileno. Essas unidades de craqueamento compram nafta, que é subproduto do processo de refino de petróleo, principalmente da Petrobras, bem como de outros fornecedores localizados fora do Brasil [16]. Já as indústrias de soda cáustica que produzirão o cloro estão localizadas junto a esses complexos petroquímicos ou perto de depósitos de sal. Para a obtenção do cloro, destacam-se o sal marinho produzido em escala industrial na região do Rio Grande do

Norte e no Rio de Janeiro, e o sal-gema cujas reservas se concentram em grandes faixas litorâneas, seguindo da Bahia a Alagoas. Fica assim assegurada a autossuficiência do Brasil na produção de cloro e conseqüentemente PVC já que este país está entre os países detentores de reservas de matérias-primas para produzir este polímero [17].

A produção do monômero MVC é realizada por meio de duas rotas principais: a rota do etileno/cloro ou processo balanceado, que é a mais utilizada, e a rota do acetileno, que teve importância até meados da década de 1960, principalmente na Europa Ocidental. Apesar de a rota do acetileno apresentar a vantagem de menor custo de instalação da planta de produção, o custo do acetileno derivado do petróleo é maior que o do etileno, o que torna essa rota pouco viável economicamente [12]. Posteriormente, a polimerização do monômero em PVC pode ser realizada através de três processos principais: o da polimerização em suspensão (incluindo micro-suspensão), o da emulsão ou em massa e o processo de polimerização em solução que é empregado de maneira bastante limitada para o PVC. Existe, ainda, uma técnica alternativa denominada de polimerização não aquosa, na qual é utilizado n-butano ou hexano como meio reacional [18]. Hoje a maior parte do PVC consumido no mundo é produzido por meio da polimerização do MVC em suspensão [13]. A vantagem da polimerização em suspensão é sua alta produtividade, flexibilidade quanto à composição do polímero e características das partículas. Além disso, a produção do PVC com a polimerização em suspensão proporciona uma variedade de produtos, cada qual com diferentes adequabilidades para certas operações [18].

A resina de PVC *in natura* tem pouquíssima utilidade devido a propriedades físicas e processabilidade deficientes. Por conseguinte, antes que o PVC possa ser transformado em produtos acabados, quase sempre requer a conversão num composto pela incorporação de aditivos tais como estabilizadores de calor, estabilizadores de UV, lubrificantes, plastificantes, auxiliares de processamento, modificadores de impacto, modificadores térmicos, biocidas, supressores de fumaça, e, opcionalmente, pigmentos. Estes aditivos podem influenciar ou determinar uma série de propriedades dos produtos, dependendo dos requisitos específicos de cada aplicação. Desta forma, as propriedades originais do PVC e a capacidade desta resina ser composta com esses diferentes aditivos torna-o um termoplástico versátil com aplicações que vão desde tubos rígidos usados na construção a uma fina película cristalina e flexível usada em embalagens. Além disso, do ponto de vista econômico, o PVC é favorável em comparação com a maioria dos materiais tradicionais, como vidro, metal, madeira, concreto e outros plásticos [6].

3.1.2 Processo industrial de produção do PVC via suspensão

No processo de polimerização em suspensão o monômero cloreto de vinila é disperso na forma de gotas de diâmetro entre 30 e 150 μm , em meio a uma fase aquosa contínua, por agitação vigorosa e na presença do agente de suspensão. Utiliza-se ainda, um iniciador, do tipo peróxido, solúvel no monômero fazendo com que a reação ocorra dentro das gotas em suspensão, por um mecanismo de reação em cadeia do tipo radical livre. Essa reação é extremamente exotérmica [15].

O processo industrial desse tipo de polimerização consiste basicamente na utilização de reatores em batelada. [12]. O carregamento dos reatores é iniciado com água desmineralizada, aditivos de polimerização, dispersantes (álcool polivinílico na forma de solução) e os iniciadores. Os reatores são então selados, e é utilizado alto vácuo para eliminar ao máximo o oxigênio do meio reacional, já que há efeitos adversos desse composto no processo de polimerização. Processado o vácuo no reator, faz-se a carga do MVC liquefeito e o aquecimento da camisa do reator com vapor sob pressão, para início da reação. Uma vez que a reação é iniciada, o reator deixa de ser aquecido e passa a ser resfriado, pois a reação é exotérmica (1531 kJ/kg de MVC), sendo a temperatura reativa o principal parâmetro para definição da massa molecular da resina. Assim, temperaturas de reação mais elevadas promovem polímeros de baixa massa molecular e temperaturas de funcionamento mais baixas promovem polímeros de cadeia mais longa, ou seja, massa molecular elevada [6].

Atingida a conversão da reação, geralmente na faixa entre 75 e 95%, a reação é encerrada, e o monômero remanescente é recuperado. O polímero obtido na forma de lama (suspensão) passa então por um processo de *stripping*, no qual o MVC remanescente é extraído por meio de aplicação de vácuo e aumento de temperatura, tanto em reatores comuns quanto em torres, onde a lama é contatada com o vapor d'água em contracorrente. A lama passa, a seguir, por um processo de concentração via centrifugação, e o material úmido resultante é seco em secadores de leito fluidizado. A resina seca é, então, peneirada para retenção de partículas extremamente grosseiras e armazenada em silos, para posterior acondicionamento nos diferentes sistemas de distribuição, tais como sacaria de 25 kg, grandes sacos de 1,2 toneladas ou mais e, até mesmo, em caminhões-silo [12]. A Figura 3, a seguir, mostra um esquema simplificado do processo industrial de polimerização em suspensão descrito previamente.

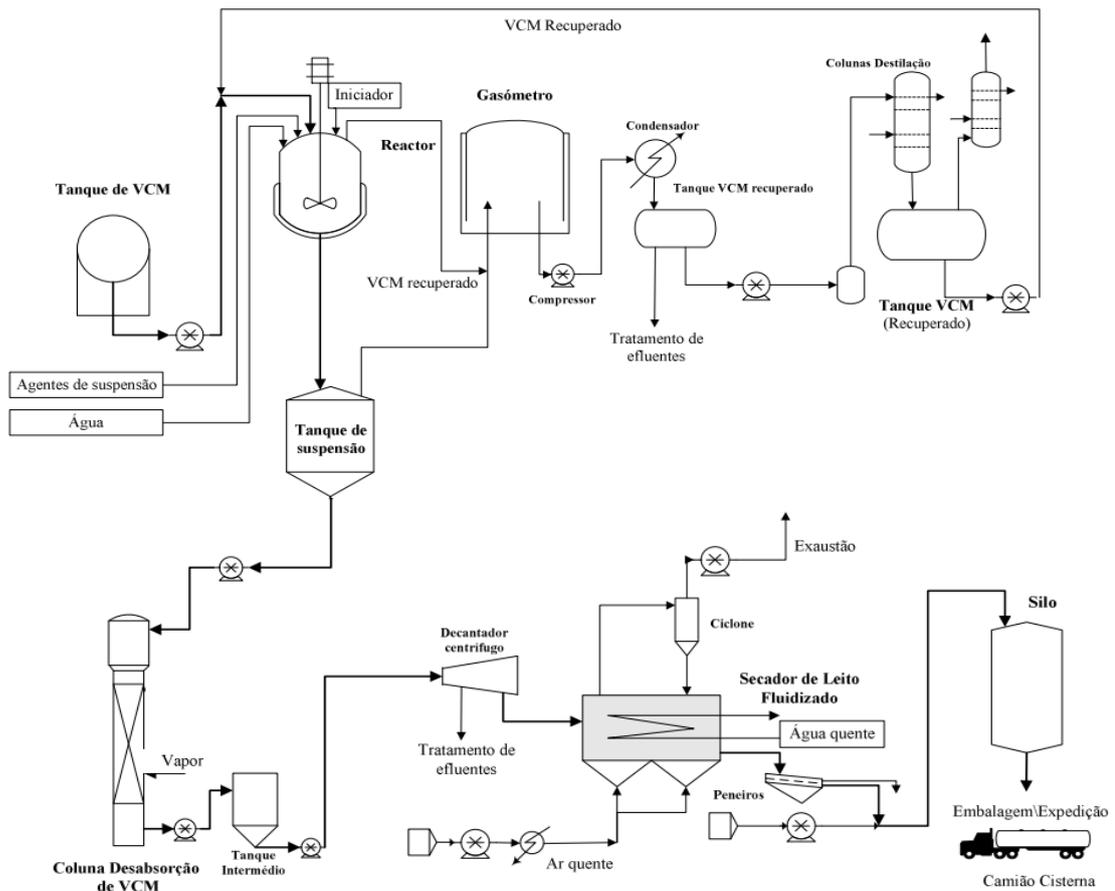


Figura 3 - Representação esquemática do processo de polimerização em suspensão [19].

A pureza do MVC é crítica para a taxa de reação, e as propriedades do produto são afetadas adversamente pela presença de quaisquer contaminantes não saturados. A água desmineralizada tem de ser rigorosamente especificada, após utilizada uma vez esta é enviada para tratamento de resíduos ou purificada e reciclada de volta para o reator de polimerização [6].

3.1.3 Polimerização do MVC via suspensão

A polimerização via radicais livres do cloreto de vinila produz um polímero de coloração branca, com alta massa molar, rígido e quebradiço. A Figura 4 mostra esquematicamente o mecanismo de polimerização do monômero cloreto de vinila e a estrutura básica do polímero, onde n é o número médio de unidades de monômero e pode variar entre 700 a 1.500 unidades [6], todavia, a combinação de oito meros de cloreto de vinila já é suficiente para a precipitação do PVC na solução do monômero e o mesmo continua crescendo como um sólido de morfologia variável, a depender dos demais aditivos incorporados ao processo [15].

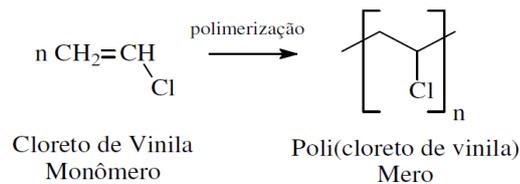


Figura 4 - Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila).

A presença do átomo de cloro no PVC torna-o um polímero com excelente resistência à propagação de chama. Além disso, devido à sua estereoquímica e ao grande momento dipolar da ligação entre o cloro e o carbono, a molécula de PVC é relativamente polar, o que permite a sua mistura com uma gama de aditivos muito maiores do que qualquer outro termoplástico o que possibilita a preparação de formulações com propriedades e características adequadas às diferentes aplicações [12, 20, 21]. Por outro lado, a presença de cloro na cadeia do polímero resulta em uma baixa estabilidade térmica desta resina. O PVC se decompõe acima de 100°C liberando cloreto de hidrogênio e causando degradação à sua estrutura, bem como problemas de corrosão. Assim, se faz necessário adicionar aditivos e estabilizadores para limitar estas reações de degradação [6].

A polimerização típica em um processo de formação de PVC é uma reação via radicais livres e seu mecanismo consiste de quatro etapas elementares: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia [21, 22]. A reação de polimerização começa quando o iniciador, normalmente peróxidos derivados de ácidos graxos, (R-R') se decompõe termicamente para formar dois radicais livres (R• + R'•) para cada molécula de iniciador. Os radicais podem abstrair átomos de hidrogênio do MVC, do polímero ou do solvente, no entanto, o iniciador e as condições operacionais são ajustados de modo que, o que ocorre é a reação de um dos radicais iniciadores (R•) com uma molécula do monômero MVC, abrindo assim a dupla ligação e produzindo um radical monômero reativo [6, 21]. Essa etapa denominada de iniciação está representada na equação da Figura 5 a seguir:

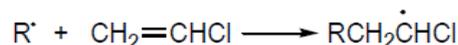


Figura 5 - Etapa de iniciação do mecanismo de polimerização do MVC [6].

Idealmente, a concentração do iniciador residual na resina de PVC deve ser tão baixa quanto possível, uma vez que os resíduos de iniciador causam variação nas propriedades da resina e degradação do polímero [6]. A propagação é a etapa de crescimento através da adição de moléculas do monômero ao radical da cadeia. Os radicais de monômeros formados pelo iniciador combinam-se com outros monômeros de

cloreto de vinila e este processo continua a crescer (se propagar) [6]. Os mecanismos de propagação estão ilustrados na Figura 6:

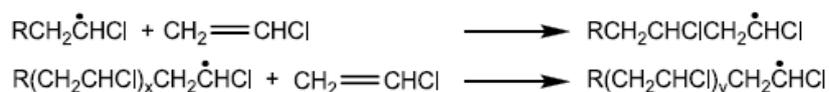


Figura 6 - Etapa de propagação do mecanismo de polimerização do MVC [6].

O controle do processo nas fases de iniciação e propagação é primordial para assegurar um produto final com uniformidade e morfologia adequadas. A mistura no reator deve ser uniformemente dispersa e a taxa de polimerização controlada para obter a porosidade desejada, densidade aparente, distribuição de tamanho de partícula, viscosidade e distribuição da massa molecular, evitando a formação de géis, uma partícula dura de resina que não se fundirá quando a massa plástica é submetida a condições de processamento. Assim, para se alcançar a qualidade desejada do produto, o nível de agitação, as condições de temperatura e pressão, adição de aditivos específicos e procedimentos de carga são todos precisamente definidos e monitorados [6]. A terminação da reação acontece através da introdução de um agente de terminação de cadeia tal como butadieno. Nesta etapa ocorre à estabilização dos macro-radicaís e a formação do polímero, reduzindo a concentração de radicaís livres através de reações de combinação ou de desproporção. A combinação é o acoplamento de duas cadeias ativas para formar uma cadeia com uma massa molecular igual à soma das duas cadeias originais. Já o desproporcionamento ocorre devido à troca de um íon hidrogênio formando duas cadeias de polímero, uma cadeia saturada e uma cadeia insaturada com os mesmos tamanhos dos dois radicaís poliméricos [6]. No caso da polimerização do MVC, há evidências experimentais de que a terminação por desproporcionamento é responsável por cerca de 75% dos eventos de terminação, sendo 25% via terminação por combinação [17, 22]. Os mecanismos de terminação via combinação (a) e desproporcionamento (b) estão apresentados Figura 7 abaixo:

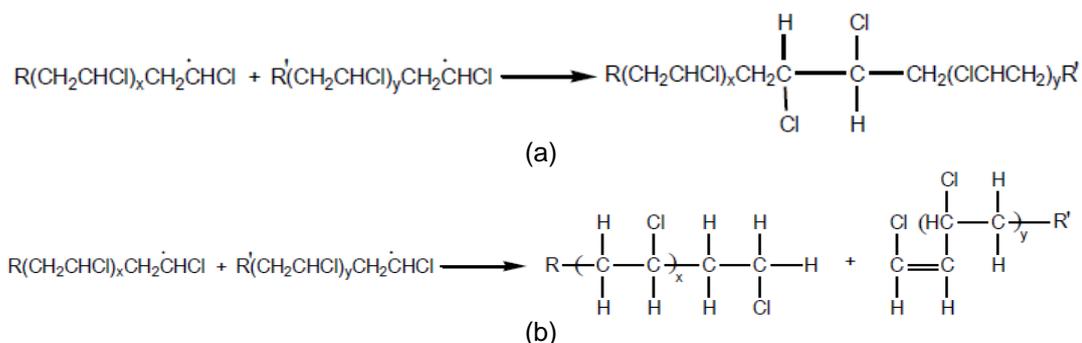


Figura 7 - Mecanismos de terminação via combinação (a) e desproporcionamento (b) na polimerização do MVC [6].

As reações de transferência de cadeia para polímero (abstração de hidrogênio) e de transferência de cadeia intramolecular são responsáveis pela formação de ramificações, porém este fato não interfere no número total de cadeias de polímeros e, portanto, a taxa de polimerização não é afetada [23].

Os processos de polimerização podem ser classificados ainda como homogêneos ou heterogêneos [24], o que os diferencia é o fato de os primeiros serem realizados em uma única fase. A polimerização em suspensão é uma polimerização heterogênea, sendo que os monômeros, insolúveis no meio aquoso, ficam dispersos em forma de pequenas gotas, juntamente com o iniciador, com o auxílio de agentes de dispersão que agem de forma a diminuir a tensão interfacial entre as gotas do monômero e a água. Estes agentes formam uma fina camada ao serem adsorvidos na superfície das gotas, evitando a coalescência entre elas que poderia levar à desestabilização da suspensão. Agindo desta maneira, eles auxiliam no controle da dimensão e da estrutura das partículas durante a reação [25]. Com o progresso da reação, as gotas transformam-se em partículas “pegajosas” e viscosas para enfim ficarem mais rígidas com o aumento da conversão [24]. Por isso um sistema de polimerização via suspensão irá influenciar principalmente as propriedades de tamanho de partícula e a porosidade do produto polimérico.

Conforme mencionado anteriormente, os sistemas de suspensão utilizam álcool polivinílico como agente dispersante. Normalmente utilizam-se dois tipos, um primário, que tem a função de controlar o tamanho do grão e outras propriedades morfológicas. Os álcoois polivinílicos parcialmente hidrolisados (PVA) ou materiais à base de polivinil acetatos (PVAc) são os mais comuns com grau de hidrólise acima de 70% para ter solubilidade em água suficiente para estabilizar adequadamente as gotículas de MVC. Já o agente coloidal secundário é normalmente uma polivinil acetato de baixa hidrólise. Esta segunda opção é responsável pela porosidade dos grãos e foi introduzido nas formulações devido a necessidade de reduzir a quantidade de MVC residual das partículas e de realizar uma melhor absorção do plastificante durante o processamento da resina [6].

No processo via suspensão o resfriamento necessário ao controle da taxa de liberação de calor na reação é feito, em parte, pelo próprio meio dispersante (água). Contudo, a agitação é um importante fator a ser controlado durante a polimerização pois além de facilitar a dissipação do calor do reator para a camisa de resfriamento, também ajuda a evitar a coalescência das gotas, fato este que pode interferir na característica do produto final [17]. Por fim o dimensionamento dos equipamentos incluindo trocadores

térmicos e camisas de resfriamento ajudam no processo de troca térmica durante a reação.

Como o polímero formado não é completamente miscível com o respectivo monômero, sob condições típicas de polimerização formam-se duas fases dentro da gota: uma fase rica em polímero, contendo monômero dissolvido, e uma fase rica em monômero, com praticamente nenhum polímero nela dissolvido. O diagrama de fases da mistura PVC/MVC, apresentado na Figura 8, ilustra a existência destas duas fases e os valores das composições das fases em equilíbrio. Partindo-se de monômero puro (conversão 0%) a polimerização se inicia em uma única fase (rica em monômero), mas após uma conversão de 0,1% passa a existir uma segunda fase rica em polímero, cuja composição é fixa até a conversão X_f que é quando aproximadamente 80% do monômero foi convertido em polímero. Para conversões acima de X_f , o sistema volta a ter apenas uma fase, rica em polímero [17].

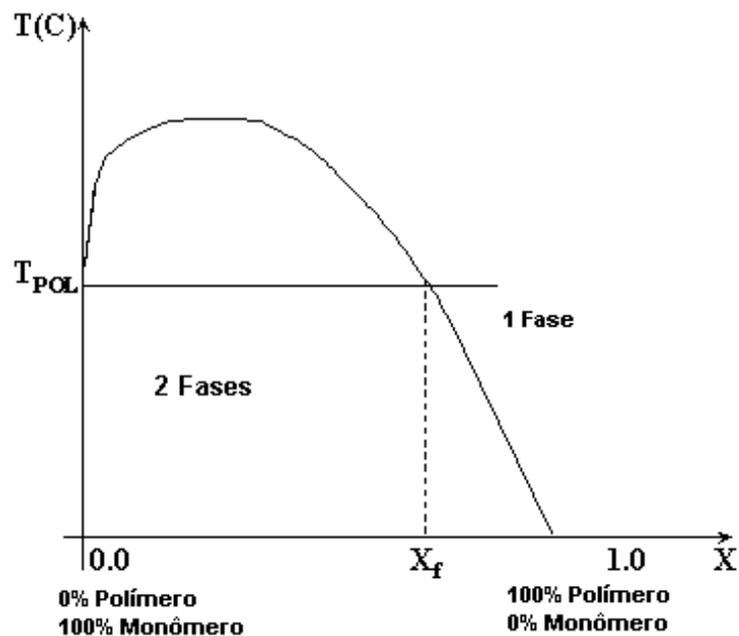


Figura 8 - Diagrama de fases da mistura PVC/MVC [17].

Allsopp (1981), explica o crescimento da partícula do PVC através de uma série de passos de agregação, conforme apresentado na Figura 9 [26].

Etapa	Descrição	Tamanho (µm)	Conversão (%)	Esquema
Macro-radicais	Crescimento e precipitação das cadeias de polímero		< 0,01	
Micro-domínio	Agregação dos macro-radicais e macro-moléculas precipitados	0,01 – 0,02	< 0,1	
Domínio	Agregação de micro-domínios (Núcleo da partícula primária)	0,1 – 0,2	< 1 > 5 - 10	
Partícula Primária	Formada pelo crescimento contínuo dos domínios	0,6 – 0,8	> 5 > 15 – 30	
Aglomerado	Coalescência das partículas primárias	1 - 2	> 50 - 70	
Junção de Aglomerados	Junção gradual de partículas primárias	2 – 10	>70	
Grão	Partícula Final	50 - 250		

Figura 9 - Representação esquemática da polimerização do MVC em suspensão (adaptado pela autora) [22, 26].

A estrutura interna das partículas é bastante complexa. Se essa partícula é cortada de modo a revelar sua estrutura interna, tal como mostrado na micrografia da Figura 10, observa-se que seu interior é formado de aglomerados de pequenas partículas com diâmetro na faixa de 1 µm, chamadas de partículas primárias. A partícula primária é uma unidade pequena que forma o tamanho do grão e a sua porosidade, conforme esquematizado na Figura 11 [26,27].

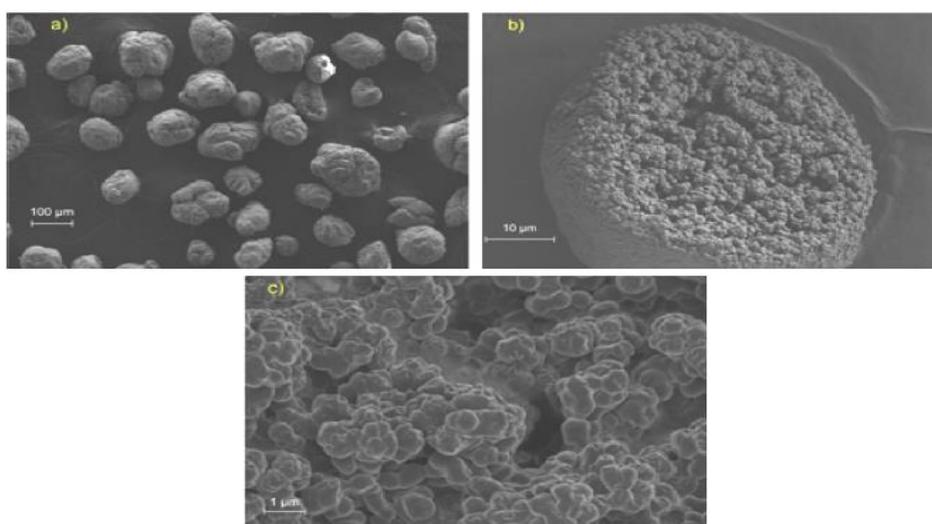


Figura 10 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra de PVC polimerizado por suspensão [27]

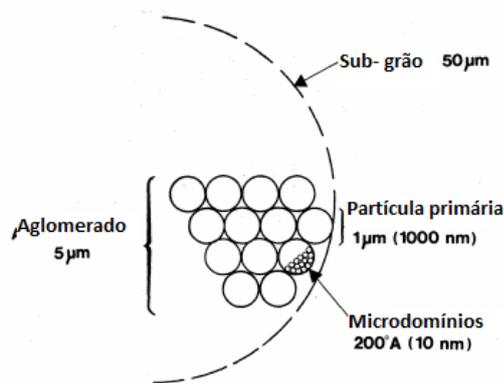


Figura 11 - Modelo da morfologia do grão do PVC [26]

Pode-se observar, nas figuras apresentadas, que o volume entre essas partículas primárias é o responsável pela porosidade da resina, característica essa que torna possível o processo de incorporação de aditivos ao PVC, por meio da ocupação desse volume livre [12, 28].

3.1.4 Propriedades do PVC

3.1.4.1 Cristalinidade

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, atribuída a ocorrência irregular do volumoso átomo de cloro, sendo que essa propriedade varia conforme as condições de polimerização. Os cristalitos do PVC são pequenos, em média com 0,7 nm (3 unidades repetitivas) na direção da cadeia, e são empacotados lateralmente em dimensões relativamente maiores, da ordem de 4,1nm [12]. A Figura 12 fornece uma idéia dessa micro-estrutura.

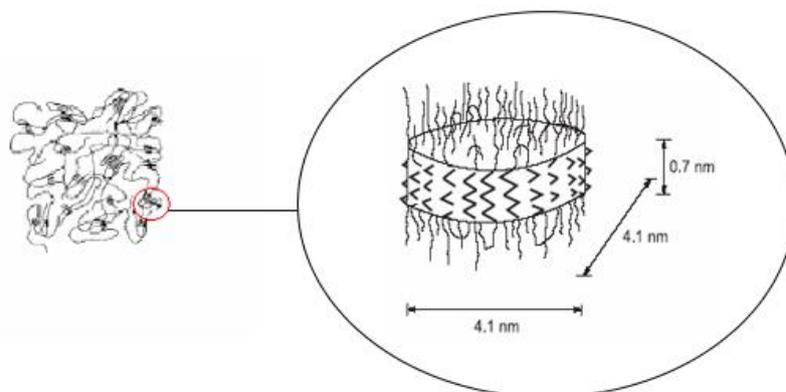


Figura 12 - Representação esquemática de um cristalito de PVC [12]

A estrutura cristalina dos polímeros está relacionada com a organização das longas cadeias poliméricas. Por isso o processo de cristalização de polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais. Os cristalitos são muito menores, contêm muito mais imperfeições e estão interconectados com as regiões amorfas [20].

Polímeros cristalizáveis típicos são os que possuem cadeias lineares; se tiverem ramificações ou grupos laterais, estes devem ser suficientemente pequenos ou dispostos regular e simetricamente ao longo das cadeias. A cristalização pode ser favorecida também, pela existência de grupos que promovam fortes ligações intermoleculares secundárias, tais como grupos polares ou que permitam a formação de ligações hidrogênio entre as moléculas [20, 29, 30]. Polímeros estéreo-regulares (isotáticos ou sindiotáticos), por apresentarem uma ordem na disposição do grupo lateral e, portanto, uma regularidade, tendem a apresentar cristalinidade elevada, já os polímeros atáticos são normalmente amorfos [31]. Quanto maior a cristalinidade do polímero, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, resistência à abrasão, temperatura de fusão (T_m) etc. Desta forma, a natureza amorfa do PVC confere uma temperatura de transição vítrea (T_g) relativamente elevada, entre 82°C a 87°C, a T_m fica na faixa de 200°C a 212°C, contudo a sua predominância amorfa torna difícil a caracterizar a T_g por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) [27].

3.1.4.2 Massa Molar

A massa molar (MM) é uma das propriedades mais importantes da resina de PVC, uma vez que determina os parâmetros de processamento e as características do produto final. O Fikentscher K-Value, ou simplesmente VK, é frequentemente usado na especificação dos grades desse produto. Na prática, uma medida da massa molar é obtida a partir da viscosidade relativa de soluções de polímero diluído em comparação com o solvente puro. Os valores comerciais do VK variam tipicamente entre 35 e 80, mas podem ser superiores a 100, esse valor é maior quanto maior a massa molar da resina. Quanto maior VK, melhores são as propriedades mecânicas do polímero, o que é útil para aplicações flexíveis, mas um VK muito elevado pode também provocar dificuldades de processamento. Resinas com VKs inferiores têm propriedades de cor melhores, mas podem romper ou colapsar. Essa propriedade é controlada pela temperatura de polimerização e tempo de reação. Para moldagem por injeção, sopro e calandragem, são tipicamente utilizadas resinas com VK na gama de 55 a 62. A extrusão de filmes geralmente usa resinas com VK de 62 a 66, enquanto que VKs de 66 a 68 são apropriados para tubos, chapas e perfis de janelas [6].

3.1.4.3 Densidade aparente ou *Bulk Density* (BD)

A densidade aparente é outra propriedade fundamental da resina de PVC. A densidade aparente de resinas de PVC comerciais varia na faixa entre 0,45, resinas porosas para utilização em aplicações flexíveis e 0,60 g/cm³, resinas para aplicações em produtos rígidos transformados diretamente a partir do pó [12].

3.1.4.4 Distribuição granulométrica

As resinas de PVC obtidas pelos processos de polimerização em suspensão consistem de partículas com diâmetro normalmente na faixa de 50 a 200 µm. Não só atingindo o tamanho de resina de PVC desejado, a distribuição de tamanho do grão de polímero é igualmente importante. É importante que os produtores de resinas poliméricas assegurem que a distribuição do tamanho da resina seja tão estreita quanto possível para evitar problemas de remoção do MVC e perda de rendimento de produção resultante de uma perda de partículas finas pelos efluentes do processo.

A estrutura física do grânulo de PVC determinada durante a polimerização afetará mais tarde as velocidades com que o MVC residual pode ser removido, a facilidade de incorporação dos plastificantes e de outros aditivos e a gelificação (fusão) durante o processamento dos compostos [6]. A distribuição de tamanho das partículas é avaliada pela análise granulométrica, o método mais simples ocorre com o peneiramento da resina em malhas previamente selecionadas que classificam o percentual de partículas de 500 a 63µm de uma amostra representativa. Para garantir resultados mais confiáveis, o conjunto de peneiras e o recipiente coletor são montados em um dispositivo de agitação do sistema por batimento ou vibração intensa [12].

3.1.4.5 Absorção de plastificante

A capacidade de absorver o plastificante depende da área superficial (tamanho de partícula, distribuição e forma) e absorvidade, este último é uma função da porosidade da resina e características de superfície. As resinas altamente absorventes minimizam o tempo de ciclo da mistura durante a formação do composto, o que contribui para um maior rendimento do processo [6].

3.1.4.6 Géis ou *Roll Fish Eyes* (RFE)

Géis, comumente chamados de olho de peixe, são grandes partículas de resina que não foram completamente fundidas durante o processamento. A causa pode ser de

elevada massa molar, reticulação, absorção insuficiente do plastificante ou baixa temperatura de processamento, resultando num aspecto pouco atraente. Olhos de peixe podem resultar em propriedades físicas mais baixas e atuar como centros de degradação do estabilizador e descoloração da resina [6].

3.1.5 Aditivos

Devido a fracas propriedades físicas de processabilidade, a resina de PVC não modificada requer processamento adicional incorporando vários aditivos para atender às especificações dos usuários finais. Na formulação para qualquer aplicação de PVC, três fatores devem ser considerados: adequação para aplicação, adequação para equipamentos de processamento e economia [6].

Os aditivos essenciais para todos os materiais de PVC são estabilizantes e lubrificantes, no entanto, para aplicação com PVC flexível, plastificantes também são incorporados. Outros aditivos podem ser usados durante o processamento como auxiliares de fluxo, modificadores de impacto, cargas e pigmentos. Os aditivos irão determinar as propriedades mecânicas, estabilidade térmica e a luz, cor, claridade e propriedades elétricas do produto. Uma vez que os aditivos foram selecionados, eles são misturados com o polímero no processo chamado compostagem utilizando-se um misturador intensivo de alta velocidade. Há casos em que o composto é posteriormente transferido para um misturador de fusão como uma extrusora de composto ou outro equipamento especial. Posteriormente esse composto ou material fundido é utilizado numa variedade de processos que incluem extrusão, injeção, sopro, calandragem, espalmagem e *coating* e transformados em um bem de consumo [11].

3.1.5.1 Estabilizantes térmicos e estabilizantes UV

Estabilizantes representam somente uma pequena parte do composto de PVC, no entanto, é um dos aditivos cruciais para o processamento e manutenção das propriedades durante a vida útil desse polímero [32]. Os processos de síntese do monômero, polimerização e processamento induzem a formação de defeitos estruturas na cadeia do PVC, ou mesmo deixam ao longo do processo produtivo resíduos diversos, os quais agem como sítios de iniciação do processo de degradação do polímero. Os estabilizantes térmicos atuam capturando e estabilizando os íons cloretos formados, impedindo a propagação da reação e a consequente autocatálise do processo de degradação. Esses aditivos podem ser divididos em dois grandes grupos: estabilizantes metálicos e estabilizantes orgânicos, ou ainda suas combinações. Muitos dos estabilizantes que

substituem o cloreto lábil (não estável) podem ser exemplificados pela estrutura MY₂, onde M é um cátion metálico do tipo R₂Sn⁺² (R = alquila), Ba⁺², Cd⁺², Zn⁺² ou mesmo Pb⁺², e Y é um ânion orgânico do tipo, por exemplo, tiolato ou carboxilato. A Figura 13 mostra de maneira simplificada o mecanismo de estabilização de um cloreto lábil, onde R'Cl é um cloreto lábil instável [33].

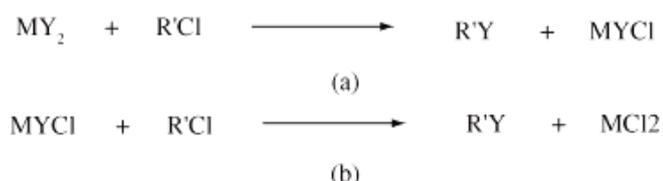


Figura 13 - Mecanismo de estabilização do cloreto lábil [33].

Exemplos de estabilizantes são sais a base de estanho, estabilizadores de cálcio/zinco, os estabilizadores à base de chumbo são por vezes utilizados em compostos de fios e cabos plastificados devido às suas boas propriedades elétricas não condutoras. Já os estabilizadores de bário/zinco são usados em compostos plastificados para perfis e revestimentos como uma alternativa ambientalmente mais aceitável aos estabilizadores de bário/cádmio.

Além de estabilizantes térmicos, algumas aplicações específicas necessitam de estabilizadores UV para absorver a luz ultravioleta. Tanto o dióxido de titânio como o negro de fumo são fortes absorvedores de luz ultravioleta e, portanto, são eficazes na proteção do PVC. No caso de PVC para aplicações transparentes ou pigmentadas, são utilizados vários derivados de benzotriazol. Com certos estabilizadores térmicos, os estabilizantes à luz de amina também são particularmente eficazes [6].

3.1.5.2 Modificadores de Impacto

Usado principalmente em aplicações rígidas, devido à natureza frágil de muitos produtos de PVC não plastificados, modificadores de impacto são adicionados para melhorar o desempenho do impacto. A melhoria é proporcionada através da introdução de partículas de borracha que atuam como concentradores de tensão; permitindo assim que o PVC modificado absorva grandes quantidades de energia. As escolhas de modificador de impacto variam de acordo com a aplicação, mas as principais categorias incluem: acrílico; acrílico modificado; acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); polietileno clorado (CPE); etileno-acetato de vinilo (EVA); metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS) e metacrilato-butadieno-estireno (MABS) [6].

3.1.5.3 Auxiliar de fluxo, lubrificantes, agentes anti-bloqueio e aditivos deslizantes

Auxiliares de fluxo são compostos que agem como promotores de fusão unindo as partículas de PVC antes que estas amoleçam ou escoem. Além disso, os auxiliares de fluxo modificam a reologia da fusão aumentando a elasticidade (reduzindo a fratura da fusão) e o inchamento, podendo também reduzir a viscosidade da fusão. Adicionalmente, esses aditivos melhoram a aparência de superfície de seções extrudadas e reduzem defeitos de fusão devido ao equipamento. Os auxiliares de fluxo mais comuns são os acrílicos de elevada massa molecular baseados principalmente em copolímeros de polimetilmetacrilato [6].

Os lubrificantes são agentes tensoativos com extremidades polares e não polares. As extremidades polares são atraídas pelas partículas polares de PVC e superfícies polares de metais enquanto que as extremidades não polares são repelidas pelos grupos polares. A adição de um lubrificante não polar cria sinergia atuando como uma camada de deslizamento [6]. Os lubrificantes podem ser divididos em externo e interno. Os lubrificantes externos são aqueles que atuam na separação entre o material fundido e as partes metálicas quentes do equipamento de processamento, aumentando assim a o deslizamento nas suas paredes metálicas. Já os lubrificantes internos atuam entre as partículas do polímero e de outros componentes da formulação, estes têm baixa compatibilidade com o polímero, ao contrário dos lubrificantes internos, que são compatíveis devido a sua boa solubilidade no polímero [27].

Outra classe de aditivos amplamente utilizados no processamento de filmes para embalagem são anti-bloqueios e agentes de deslizamento. O bloqueio é a capacidade de uma camada de película aderir à camada adjacente de película. Devido à dificuldade em separar camadas de película de polímero, agentes antibloqueio e de deslizamento são utilizados para conferir uma superfície micro-rugosa à película resultando em menos contato e menos bloqueio entre as camadas individuais de película. É importante manter um equilíbrio entre os agentes anti-deslizamento e anti-bloqueio e controlar o nível de utilização, uma vez que a utilização excessiva de ambos resultará numa diminuição das propriedades ópticas. Os agentes antibloqueio mais comuns na produção de PVC são terra diatomácea ou dióxido de silício sintético, uma vez que estes produtos têm a menor interferência com a clareza [6].

3.1.5.4 Enchimentos e pigmentos

Enchimentos ou “cargas” como são conhecidos são utilizados para melhorar a resistência e rigidez do polímero, controlar o brilho e principalmente reduzir o custo do

material. O aditivo mais comum desta categoria é o carbonato de cálcio, mas outros podem ser usados como a argila calcinada que possui capacidade de melhorar as propriedades elétricas, fibras de vidro, talco e mica que melhoram a resistência à tração e a rigidez, mas causam decaimento na ductilidade. Os pigmentos podem ser considerados uma classe especial de “carga” que conferem cor, dentre os mais usados estão o dióxido de carbono e dióxido de titânio [6].

3.1.5.5 Retardantes de chama e supressores de fumaça

Conforme comentado anteriormente o PVC é inerentemente um retardador de chama devido a presença do cloro. O cloro não suporta a combustão e age quimicamente para suprimir a oxidação em uma queima. No entanto, com a adição de materiais combustíveis tais como plastificantes a um composto de PVC, a combustibilidade é aumentada. Quando plastificado com mais de 30% de plastificante o PVC pode exigir um retardador de chama, como óxido de antimônio, um plastificante do tipo fosfato, ou hidrocarboneto halogenado [6].

No que diz respeito a supressão de fumaça no composto de PVC, numerosos agentes químicos têm sido estudados. Muitos destes produtos são metais de transição, particularmente óxidos e cloretos, sendo que os compostos de cobre se mostraram a classe mais efetiva de metais de transição [34]. Outros produtos químicos que são reivindicados para essa utilidade são tri-hidrato de alumina, borato de zinco, óxido de molibdênio e compostos metálicos para ferro, zinco e alumínio [6].

3.1.5.6 Agentes antiestáticos

Eletricidade estática pode dar origem a vários problemas em peças de plástico, bem como a vida útil do plástico. Várias maneiras são usadas para reduzir o grau de eletricidade estática, como aterramento, aumento do teor de umidade no PVC, desionização e incorporação de agentes antiestáticos. Os agentes antiestáticos comuns são materiais iônicos e materiais hidrofílicos que atrairão a umidade para a superfície do plástico. O grupo iônico consiste em compostos de amônio quaternário ou aminas. O grupo hidrofílico consiste em poliglicóis [6].

3.1.5.7 Biocidas e prevenção de odor

Embora a resina de PVC e os compostos rígidos de PVC sejam resistentes ao ataque de microrganismos, a maioria dos plastificantes está sujeito ao ataque de fungos e bactérias, deste modo, o PVC plastificado utilizado em certas aplicações, tais como

cortinas de chuveiro, revestimentos para piscinas e vedações de telhados, pode necessitar de proteção contra ataques de micro-organismos. Os biocidas, que frequentemente contêm compostos de arsênio, são estáveis e resistentes às intempéries. Além disso, um problema frequente com os compostos de PVC é a presença de odores indesejáveis. As principais fontes de formação de odor provêm de plastificantes, impurezas de compostos e produtos de degradação. Os produtos usados para neutralizar um mau cheiro ou para substituí-lo por um odor agradável são conhecidos de diversas formas como odorantes, desodorantes, agentes de mascaramento, perfumes, fragrâncias, etc. Para garantir essas propriedades misturas de componentes são utilizadas incluindo ésteres, éteres, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos e fenóis [6].

3.1.5.8 Plastificantes

Plastificantes são moléculas relativamente pequenas e de baixa massa molar. Estas espécies químicas são adicionadas aos materiais poliméricos com intenção de melhorar, principalmente, a flexibilidade e a maleabilidade de materiais rígidos, assim como a aplicabilidade desse material [11]. Segundo a IUPAC, “plastificantes são substâncias incorporadas ao plástico ou elastômeros com a finalidade de aumentar a sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento”. Função semelhante é obtida pelos lubrificantes, os quais estão intimamente relacionados à sua composição química e com a sua interação pela estrutura química do polímero. Tanto os lubrificantes quanto os plastificantes reduzem as forças de atração entre as moléculas da cadeia polimérica, permitindo que elas deslizem umas sobre as outras. A principal diferença entre estas duas substâncias reside nas cadeias de carbono de um e de outro. Enquanto os lubrificantes possuem no mínimo 12 carbonos, os plastificantes de alta compatibilidade contam com cerca de 8 carbonos, normalmente ésteres com cadeia C₄-C₁₂, como por exemplo: ftalatos, adipatos e fosfatos [35].

Mesmo alterando as propriedades físico-químicas da matriz polimérica, os plastificantes não alteram a estrutura do material. Uma das características necessárias é que esta molécula seja solúvel e compatível com o polímero [36], já que a flexibilidade de materiais rígidos é alcançada pela ação dos plastificantes dentro das cadeias poliméricas. No PVC, esta ação pode ser explicada por duas teorias: teoria do gel e a teoria da lubrificação [37]. A teoria do gel foi desenvolvida por Aiken e colaboradores [38]. De acordo com o trabalho publicado, a teoria se baseia nas forças de interações existentes entre o plastificante e o polímero. Os plastificantes atuam diminuindo as interações do tipo dipolo-dipolo ou forças de *Van der Waals*, o que, conseqüentemente, reduz a rigidez do polímero. Estas interações são atenuadas uma vez que a molécula do plastificante se posiciona

entre as cadeias do PVC. O plastificante ao penetrar entre as cadeias da matriz polimérica aumenta a distância entre elas, portanto há um maior distanciamento intermolecular e um enfraquecimento da força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero [37, 39].

A teoria da lubrificação foi desenvolvida a partir do trabalho de Kirkpatrick [40] e consiste na diminuição da resistência do polímero à deformação pela diminuição do atrito intermolecular. As cadeias do polímero não plastificado não se movem livremente devido às irregularidades da superfície. Desta maneira, o plastificante atua como um lubrificante molecular, que possibilita a movimentação livre de uma cadeia sobre as outras quando uma força é aplicada [12, 35, 37, 40, 41].

A concepção do processo de plastificação resulta em características físicas específicas e processabilidade, diferindo do polímero virgem [42], tais como: dureza, temperatura de amolecimento Vicat, flexibilidade, resistência à chama, compatibilidade com utilização final (migração), dentre outras [41]. Para ser efetivo no PVC, o plastificante deve conter na sua estrutura grupos polares e não-polares. A parte polar da molécula liga-se reversivelmente com o polímero, enquanto que a parte apolar, atenuam as forças de atração entre as cadeias aumentando o volume livre e contribuindo no efeito de blindagem em outros sítios polares na cadeia de polímero. O balanço entre a porção polar e apolar da molécula é essencial. Quanto mais polarizado for um plastificante, mais ele tende-se a funcionar como um solvente em temperatura ambiente, obtendo um produto com desempenho global fraco. Em contrapartida, quanto mais apolar ele for, podem surgir problemas de compatibilidade com elevados níveis de exsudação do plastificante [42,43]. A Figura 14 (a) mostra, esquematicamente, como interagem as moléculas de PVC quando não plastificada, em função da presença do átomo de cloro, altamente eletronegativo, ocasionando uma alta polaridade e fazendo com que estejam presentes fortes interações do tipo dipolo ao longo das cadeias, resultando em um polímero rígido [35, 44]. Quando adicionado um plastificante provocará um afastamento dessas cadeias macromoleculares, dificultando suas interações e “mascarando” os centros de forças de atração intermoleculares, produzindo um efeito similar ao de um polímero com poucos pontos de ligação. Em outras palavras, a presença das moléculas do plastificante em meio às cadeias poliméricas do PVC promove a “quebra” das interações dipolo-dipolo, criando novos dipolos entre o PVC e o plastificante, como representado na Figura 14 (b) [41, 44].

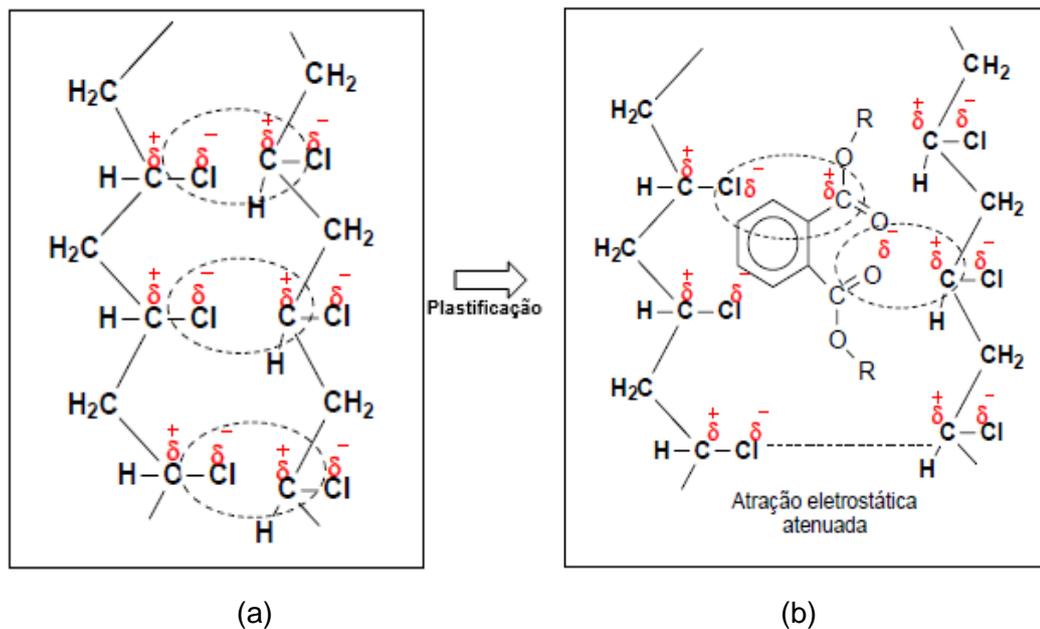


Figura 14 - (a) Esquema do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias do PVC. (b) Mecanismo de plastificação do PVC.

Os plastificantes são formados a partir da combinação de muitos ácidos aromáticos ou alifáticos e álcoois, o que pode conduzir a uma grande variedade de produtos éster [42]. Plastificantes ramificados são mais permanentes do que os plastificantes equivalentes lineares, pois a ramificação tende a dificultar a circulação ou enredar o plastificante no interior da matriz de polímero tornando-o mais difícil de migrar ou ser removido por volatilização ou por extração. No entanto, as estruturas lineares, que fornecem menos permanência, fornecem melhores propriedades em baixa temperatura [45].

Existem, ainda, uma vasta gama de produtos concorrentes aos ésteres que são selecionados em função da sua capacidade de proporcionar o mesmo desempenho e a estabilidade do produto final sem alterações nas características de processamento. Os principais critérios de desempenho para plastificantes são: volatilidade, migração, dureza, resistência à tração, baixa e alta resistência à temperatura. Nesse trabalho serão estudados com maiores detalhes os seguintes plastificantes: dioctil ftalato (DOP), diisononil ciclohexano 1,2 dicarboxilato (DINCH), di(2-etilhexil) ciclohexanoato (DOCH), di(2-etilhexil) adipato (DOA), di(2-etilhexil) tereftalato (DOTP), óleo de soja epoxidado (OSE) e plastificante de óleo vegetal (DIMIT).

3.1.5.8.1 Plastificantes comerciais

Há indícios de mais de 1.000 plastificantes identificados, embora apenas uma centena desses sejam utilizadas para fins comerciais. O polímero PVC responde por quase 90% da demanda global de plastificantes, já que o crescimento sustentado em aplicações de PVC flexível ultrapassou outras áreas de aplicação de plastificantes, como a borracha [35, 42]. Os principais plastificantes para o PVC são na sua maioria os ésteres. No entanto, é possível encontrar outros plastificantes como citratos, ácidos adípicos, fosfóricos, graxos, trimetilicos ou azelático ou os de origem natural, que são produzidos pela epoxidação de óleos vegetais (milho, soja e mamona) ou de ésteres insaturados. A Figura 15 a seguir apresenta a distribuição dos principais plastificantes consumidos mundialmente em 2014 segundo dados do programa PERP - *Process Evaluation/Research Planning*, reconhecido como a fonte padrão em avaliações de processos químicos e de energia. Com base nos dados, nota-se que o volume de ftalatos e consequentemente DOP são os mais representativos no mercado de plastificantes.

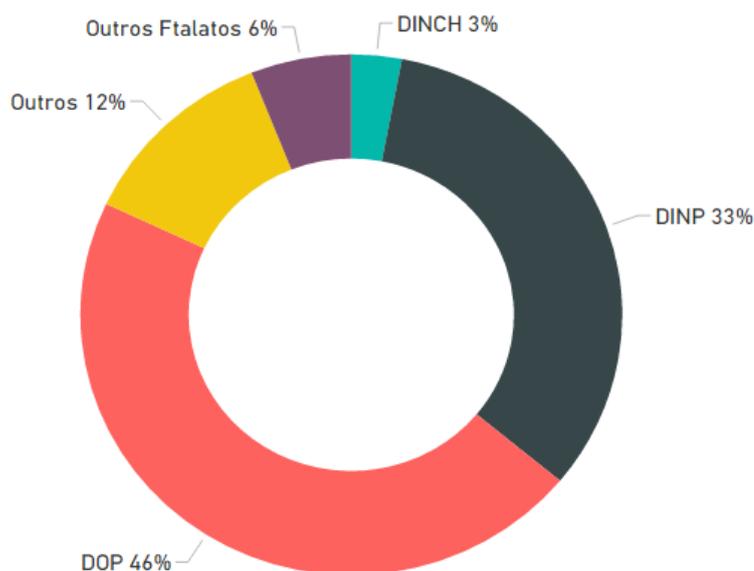


Figura 15 - Consumo global de plastificante (6,0 milhões de toneladas) em 2014 [6].

A maior mudança em termos de volume tem sido de DOP para ftalatos como DINP, DIDP e DPHP devido à sua menor volatilidade. O éster isononílico do ácido ciclohexanodicarboxílico (também conhecido como DINCH, que é uma marca registrada da BASF) está ganhando grande participação no mercado, como um plastificante não ftalato relativamente barato com propriedades semelhantes a ftalatos. Como DINCH é essencialmente DINP com o anel benzeno hidrogenado para formar ciclo-hexano; um

possível cenário de mercado é uma grande proporção de consumidores de DINP transitar para DINCH [42].

Ésteres de ácidos ftálicos, conhecidos como ftalatos, são substâncias orgânicas derivadas do ácido 1,2-benzeno dicarboxílico líquidos, incolores, inodoros. Estruturalmente, consistem de um anel benzênico ligado a dois grupos éster. As configurações meta e para são conhecidas como isoftalato e tereftalato respectivamente, enquanto que a orto é conhecida pelo nome genérico de ftalato. Assim, a categoria “outros ftalatos” na Figura 15 aplica-se somente aos orto-ftalatos, sejam eles de cadeia curta ou longa, devido às suspeitas e restrições a eles impostas, e que não existe para o DOTP, um para-ftalato e que também será avaliado neste trabalho. Este plastificante pode ser fabricado a partir do ácido tereftálico (TPA), ao contrário do DOP, que utiliza o ácido isoftálico ou seu anidrido para isso. Ambos os ácidos possuem a mesma massa molar e fórmula química, porém divergem na posição dos grupos carboxílicos no anel benzênico que os constituem [46].

A categoria "Outros" apresentada na Figura 15, contempla uma ampla gama de produtos químicos alternativos. O DOTP, por exemplo, tem uma posição de mercado muito significativa nos Estados Unidos. Como é tecnicamente um não-ftalato, a sua utilização aumentou como resultado das preocupações ambientais e de toxicidade sobre os ftalatos. A listagem recente de DINP como um potencial carcinogêneo sob a legislação da Califórnia, Prop 65, impõem que os produtos que contenham DINP precisarão advertir no rótulo que DINP é um carcinógeno suspeito. Desta forma, para evitar esta situação que pode prejudicar a comercialização dos produtos finais, os consumidores estão mudando para alternativas como o DOTP. O plastificante OSE, também se enquadra na categoria “Outros”, e é considerado o bio plastificante mais produzido atualmente. O OSE, assim como outros plastificantes de origem vegetal estão desfrutando de um renascimento como alternativas "renováveis" e menos tóxica aos ftalatos e, inclusive uma alternativa ao DINCH [42].

Alguns plastificantes conferem propriedades específicas. Os ésteres de citrato, por exemplo, são utilizados em aplicações onde o produto entra em contato com o alimento, os benzoatos são utilizados quando há necessidade de resistência às manchas e os hidrocarbonetos clorados e fosfatos conferem resistência à chama e boas propriedades elétricas [42].

Os plastificantes ftalatos são produzidos pela reação de um álcool adequado com anidrido ftálico e podem ser categorizados em dois grupos distintos: “baixo ftalato”: ftalato de baixa massa molar (LMW) que contem 3 a 6 átomos de carbono em sua estrutura química. Nessa classificação encontram-se os plastificantes: DOP e DBP. Os “alto ftalato” são os ftalatos com alta massa molar (HMW) contendo de 7 a 13 átomos de carbono na

sua estrutura química, isso faz aumentar a sua permanência na resina. Nessa classificação encontra-se os seguintes plastificantes: DINP, DIDP e DPHP [47]. O plastificante ftalato com a maior demanda global é o ftalato de di-2-etil-hexila (DOP), e todos os outros plastificantes são comparados a esta como uma referência [42].

Os álcoois lineares são também utilizados para produzir plastificantes, embora a sua utilização seja cada vez mais desfavorável devido ao elevado custo do etileno (uma matéria-prima para estes produtos) em comparação com as matérias-primas para os plastificantes C9-C10. Alguns outros exemplos de plastificantes são os cicloalifáticos que são produtos hidrogenados do correspondente éster de ftalato. O principal cicloalifático é o DINP hidrogenado, também conhecido como DINCH. Estes plastificantes têm características de desempenho semelhantes, mas menos solvência para PVC [42].

A família dos diésteres consiste em diésteres preparados a partir de ácidos dibásicos alifáticos lineares e álcoois C4-C10 de cadeia linear e ramificada. Devido ao seu elevado custo e compatibilidade limitada, os diésteres alifáticos são tipicamente utilizados em mistura com os ftalatos para proporcionar flexibilidade melhorada a baixa temperatura. Já os ésteres de adipato (DOA) são plastificantes produzidos a partir de álcoois C8-C10 que foram esterificados com ácido adípico. Em aplicações de PVC, esse tipo de plastificante oferece bom desempenho em baixas temperaturas, em comparação com ftalatos [42].

Os plastificantes poliméricos são poliésteres produzidos a partir de álcoois polihídricos que foram esterificados com ácidos dibásicos. Tipicamente, estes poliésteres são construídos a partir de glicóis tais como dietilenoglicol ou dipropileno glicol, e ácidos dibásicos tais como ácido adípico, proporcionando um produto com elevada massa molecular. As características desses plastificantes incluem alta resistência à migração, bem como baixa extração. Gorduras, óleos e hidrocarbonetos são utilizados em PVC [42].

Estruturas alternativas de plastificantes podem ser baseadas em fósforo ou enxofre, em particular, ésteres de sulfonato e ésteres de fosfato. Estes plastificantes alternativos podem ser classificados por suas aplicações na plastificação de polímeros ou outras propriedades [42]. A Tabela 1 a seguir apresenta os principais plastificantes comerciais e suas aplicações.

Tabela 1 - Principais plastificantes e suas aplicações

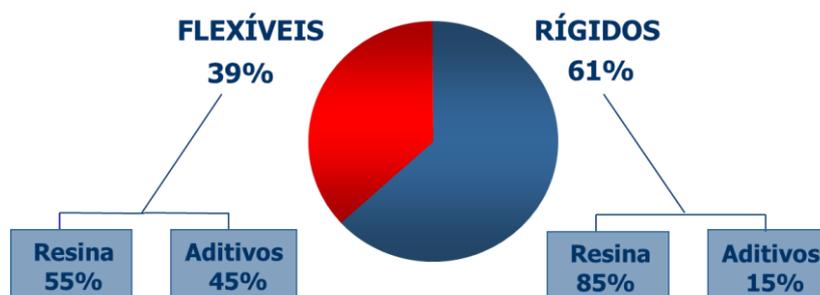
Tipo de plastificante	Principal característica	Exemplos comuns	Utilizações finais
Ftalatos	Excelente compatibilidade, alta capacidade de gelificação, baixa volatilidade, resistência à água, baixo custo. Tereftalatos tem alta resistência à migração.	DEHP, DIDP, DINP, DITDP, DBP	Plásticos utilizados na área de saúde (sacos e tubos IV), pisos de cozinha, fios e cabos, brinquedos, mangueiras, cortinas para banheiro, embalagem de alimentos, peças de automóveis.
Fosfatos	Retardante de chama, resistente ao calor, excelente compatibilidade com os compostos de vinílicos e menor temperatura de fusão do que o DEHP. Acelera a degradação térmica do PVC e não são adequados para baixas temperaturas e aplicações em contato com alimentos.	Fosfato de trifenila, fosfato de tris (2-etilexil), fosfato de tricresila, Kronitex®.	Plastificante retardante de chamas em mercadorias calandradas, extrudadas, produtos derivados de plastisol com nylon, sulfonamidas e outros compostos altamente polares, PVC, poliácridatos, derivados de celulose, borracha sintéticas.
Adipatos	Baixa viscosidade, maior gelificação e maior temperatura de fusão do que o DEHP. Causam menos fragilidade que os ftalatos e são relativamente voláteis e extraíveis.	Adipato de dibutila, adipato de di-(2-etil-hexila) ou DEHA, adipato de diisodecila.	Em combinações com ftalatos, melhora o abaixamento da temperatura de flexibilidade de peças de automóveis.
Óleos vegetais epoxidados	Estabilidade à luz e ao calor, boa resistência à extração. Óleos de soja epoxidados têm alta massa molar e estruturas volumosas que resistem à migração.	Óleo de soja, girassol ou linhaça epoxidados	Principalmente como estabilizadores de calor.
Benzoatos	Altamente diluídos, baixa sensibilidade à umidade, excelente resistência à extração, excelente resistência ao UV, boas propriedades de gelificação, seguro a saúde e de alta viscosidade, o que limita sua aplicação.	Benzoplast®, Benzoflex®.	Adesivos de poli(acetato de vinila) (PVA), selantes de poliuretano (PU), revestimentos, formação de plastisol, auxiliares tecnológicos, tintas, adesivos <i>hot melt</i> .
Poliésteres/plastificantes poliméricos (massa molar entre 850-3500)	Volatilidade muito baixa, alta resistência à migração e extração, altamente viscosos e geralmente misturados com plastificantes de menores viscosidades.	Adipato de poli(1,3 butilenoglicol), poli(etileno glicol) (PEG), Admex®, Paraplex®.	Compatíveis com PVC e nitrato de celulose, utilizados em filmes, folhas, capas de chão e cabos de isolamento.
Trimelitados	Baixa volatilidade, boa resistência à água, alta temperatura de estabilidade, semelhantes aos ftalatos em compatibilidade e eficácia na plastificação, menor tendência à migração, extração por óleos, alto preço.	Trimelitato de trioctila (TOTM), trimelitato de octil dibenzil.	Tubos de PVC, sacos de armazenamento de sangue, tubulações de hemodiálise, catéteres.
Citratos	Bom poder de solvatação de PVC e acetato de celulose, alta eficiência e não tóxico. Citratos não-acetilados são relativamente voláteis e sensíveis à água em relação ao DEHP. Uso ideal para área de saúde se não expostos a altos conteúdos de gorduras.	Citrato de acetiltri-n-hexil (Citroflex® A-6), citrato de n-butiriltri-n-hexil (Citroflex® B-6)	Celulose, PVC, PVA, outros filmes poliméricos e tubos flexíveis utilizados na área médica e alimentícia.
Oligômeros (polímeros de baixa massa molar)	Oferece melhor resistência à extração e à migração, baixa volatilidade, resistência ao intemperismo e odor reduzido. Podem exsudar particularmente à altas temperaturas.	Resorcinol bis (difenil fosfato), poli(dimetacrilato butadieno).	Automóveis, aplicações marinhas e aeronáuticas.

3.1.6 Aplicações do PVC

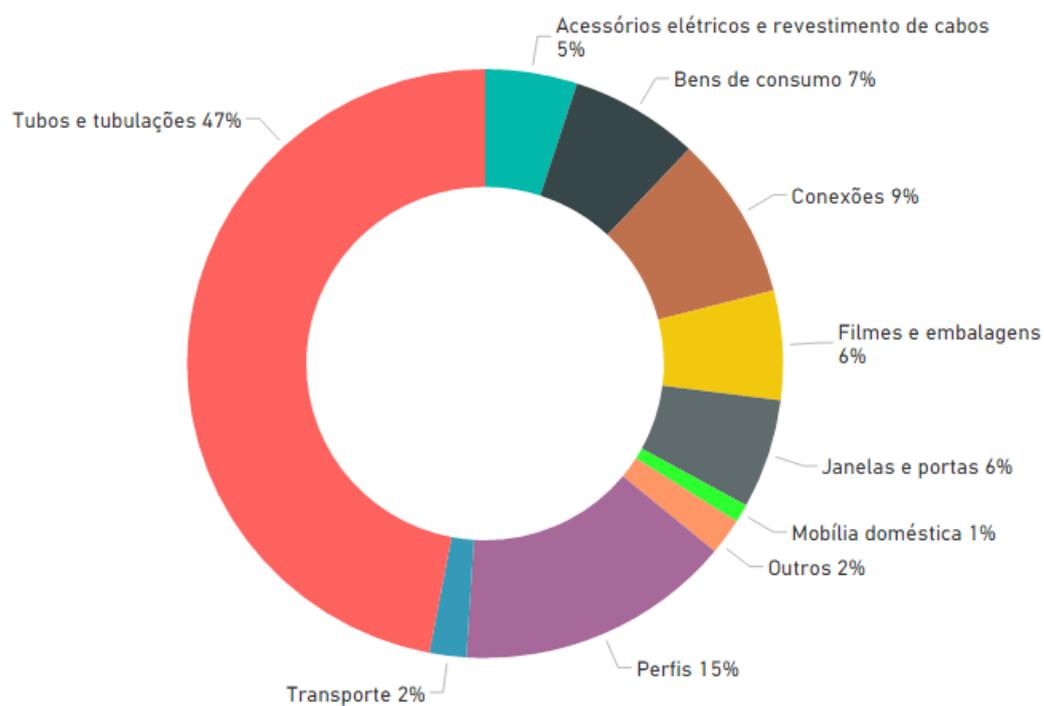
Nos últimos anos, as questões ambientais e de segurança, bem como a substituição pelo polietileno, têm afetado negativamente o consumo de PVC. Vários países legislaram contra o uso de PVC plastificado em brinquedos infantis. O consumo de PVC na embalagem de alimentos também diminuiu, embora mais como resultado de melhor custo-desempenho em relação aos outros polímeros do que a percepção ambiental e de saúde. No entanto, espera-se que a competitividade em termos de custos do PVC, principalmente no setor da construção sustente o crescimento do consumo [6].

Por ter um desempenho bastante instável e frágil a resina de PVC pura é raramente usada sozinha. As formulações rígidas de PVC contêm uma variedade de aditivos, mas não plastificante. Contudo, a incorporação de um plastificante ao lado dos vários aditivos utilizados em formulações rígidas de PVC permite a produção de PVC flexível. Essas formulações flexíveis contêm geralmente 25 a 80 partes por cem de plastificante, enquanto as formulações com menos de 25 partes por cem de plastificante são consideradas semi-rígidas. As principais aplicações para compostos flexíveis são pavimentos, isolamento de cabos elétricos, membranas de coberturas, selantes de carroçaria automotivos e componentes interiores, tecidos revestidos para encerados e artigos de desporto infláveis. As aplicações de PVC flexível representam aproximadamente um terço das aplicações finais de PVC, embora possam representar mais de 40% do consumo total de PVC em algumas regiões, como países asiáticos [42].

PVC rígido é amplamente utilizado em muitas aplicações onde a rigidez e durabilidade são necessárias. As aplicações típicas incluem tubos e acessórios em grande parte para serviço de abastecimento de água e drenagem; perfis para janelas, portas, filme e folha para embalagens e uso na construção civil; recipientes moldados por sopro para produtos domésticos, saúde e beleza. [6]. A Figura 16 (a) e (b) mostram como está distribuída a produção de PVC em termos de aplicações e aditivos utilizados.



(a)



(b)

Figura 16 - (a) Consumo de PVC e aditivos para formulações de materiais flexíveis e rígidos
(b) Consumo global de PVC por aplicação [6] (adaptado pela autora).

3.1.7 Questões regulatórias

A resina de PVC pura não é considerada particularmente perigosa, embora as regulamentações de poeira devam ser observadas. O principal risco associado à fabricação de PVC é a exposição ao MVC que pode causar uma série de efeitos desagradáveis para a saúde, é altamente reativo e explosivo e é um carcinógeno registrado. Por isso foram estabelecidos regulamentos que abrangem a utilização de MVC nas fábricas e incluem um limite para a exposição admissível de 1 ppm [6].

Conforme visto anteriormente subsequente a fabricação da resina, o PVC é formulado com uma grande variedade de aditivos orgânicos e inorgânicos concebidos para facilitar a sua transformação em produtos finais e para melhorar o seu desempenho durante a sua vida útil. A toxicidade de aditivos metálicos, tais como chumbo, cromo e cádmio, bem como a utilização de plastificantes de ftalato LWM são de particular preocupação [6]. Por isso, em algumas aplicações específicas, polímeros alternativos foram adotados, no caso de PVC flexível, seus aditivos (plastificantes) continuam a ser alvos de controvérsias, em especial o grupo dos ftalatos que se tornaram principal tema de preocupação [48].

Globalmente, são consumidos anualmente cerca de 8,4 milhões de toneladas de plastificantes [49], dos quais em média, 80% são utilizados em aplicações com PVC [2]. Sendo assim o DOP o plastificante mais utilizado para alterar as propriedades físicas do PVC uma vez que ele representa o plastificante de maior consumo mundial (Figura 15). Este plastificante possui excelente compatibilidade com a matriz polimérica, boa eficiência e baixa migração em solventes polares (como a água). Devido ao DOP atender a estas necessidades, este material é utilizado em diversos produtos do cotidiano, tais como: roupas, cosméticos, embalagens de alimentos, dispositivos médicos, brinquedos de crianças, mobília, utensílios domésticos e peças automobilísticas [50,51].

Em função da ausência de ligações químicas primárias entre a estrutura do DOP e do PVC, este material pode migrar ou evaporar para a atmosfera. Pesquisas indicam a presença deste plastificante em diferentes meios, como esgotos, águas residuais, leite materno e até alimentos (especialmente os gordurosos), desse modo o processo de migração dos ftalatos está provocando efeitos negativos à saúde humana e ao meio ambiente. Estudos recentes têm demonstrado que a absorção do DOP pode causar efeitos hepatotóxicos, mutagênicos e carcinogênicos [51, 52].

Devido à importância deste aditivo na aplicação de PVC para produção de bens de consumo os plastificantes foram submetidos a testes extensivos no que diz respeito aos efeitos de saúde e ambientais e estão entre os compostos mais pesquisados de todas as substâncias químicas. Na Europa, o uso seguro de plastificantes é habilitado pelo REACH, uma diretiva europeia, mas conhecida em todo o mundo [49]. Conseqüentemente, o mercado de plastificante vem sofrendo uma grande mudança, não só na europeia desencadeado pelo REACH, mas também em escala mundial [48], uma vez que esta opção de plastificante é ainda amplamente produzida e usada na China, na Índia e em outras partes da Ásia, Oriente Médio, África e América Latina e pode ser incluído em artigos importados para a Europa [49].

Um dos focos da REACH é os ftalatos e o principal efeito sobre o mercado de PVC é o afastamento do DOP em favor de outros plastificantes ftalatos de maior massa molar [6]. Restrições ou proibições já estão em vigor sobre a utilização de plastificantes ftalato em brinquedos para crianças por exemplo. Os materiais de contato com alimentos também têm limites de migração para esses compostos. Em 2011, a Dinamarca propôs medidas mais agressivas, incluindo a proibição da utilização de DOP, ftalato de di-isobutila (DIBP), ftalato de dibutila (DBP) e ftalato de benzil butila (BBP) sugerindo tal medida para toda união européia. Já o senado francês aprovou uma lei que proíbe todos os tubos contendo DOP de enfermarias pediátricas, neonatais e de maternidade. A proibição entrou em vigor em 2015, mas a Autoridade Europeia de Alimentação e Segurança (EFSA) pode

se opor à proibição francesa se as descobertas de sua própria investigação sobre plastificante de DOP constatar que não riscos nessa aplicação. A Figura 17 mostra a classificação de plastificantes de ftalato nos termos da legislação europeia [6, 53]. Até o momento, onze ortoftalatos LMW foram classificados na Categoria 1B, ou seja, identificados como Substâncias de Muito Alta Preocupação (SVHC). Dois deles, DEHP e DBP, estão atualmente sob autorização REACH e foram recomendados pelo Comitê de Avaliação de Riscos da ECHA e pelo Comitê de Análise Socioeconômica para Autorização para aplicações específicas e apenas para empresas específicas. Assim, desde fevereiro de 2015, o DEHP e o DBP só podem ser colocados no mercado da UE apenas para usos para os quais os candidatos específicos receberam uma autorização [49, 53].

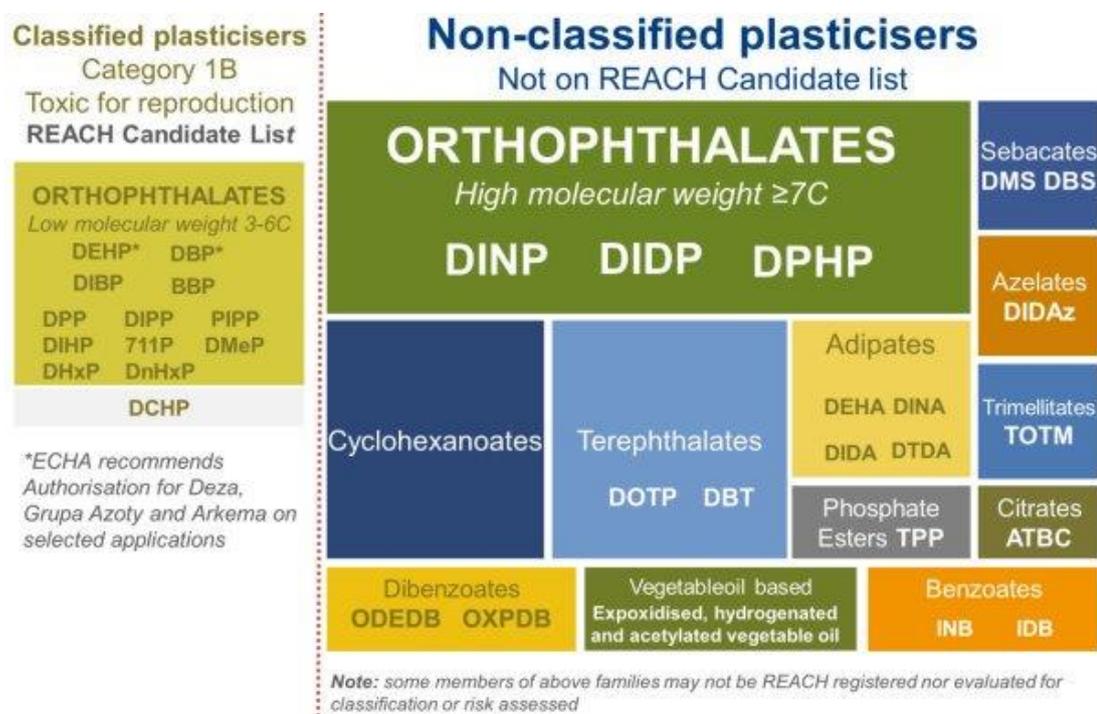


Figura 17 - Classificação dos plastificantes segundo o REACH [53].

Os Estados Unidos também estão começando a promulgar mais legislações a respeito, embora preferências dos consumidores e organizações ativistas estão sendo a força motriz para a mudança. Em outros lugares do mundo como a China, onde o crescimento do PVC é mais elevado, há relativamente menor ênfase colocada em questões de saúde, segurança e meio ambiente, embora alguns regulamentos estão começando a ser introduzidos. As organizações de comércio procuram proteger o uso do PVC e estão pressionando para evitar políticas de minimização da utilização dessa resina [6].

A primeira pesquisa científica, indicando uma possível interferência entre os plastificantes de ftalato e problemas relacionados a saúde, foi um estudo epidemiológico publicado em 1997. Este estudo supôs que o plastificante DOP em materiais de PVC promoveu o desenvolvimento de asma em crianças. No entanto, não foi possível demonstrar definitivamente se o DOP é um adjuvante a esta doença. Estudos mais recentes em animais demonstraram que vários dos plastificantes ftalatos são prejudiciais à saúde, embora os seus potenciais variem de acordo com o plastificante. Assumindo que a estrutura química dos ftalatos varia o efeito resultante, isto sugere que plastificantes com determinadas propriedades técnicas podem ser desenvolvidos sem afetarem a saúde e segurança biológica [7].

Em 1998, as empresas de brinquedos foram atacadas por grupos de ativistas como *GreenPeace*, contra o uso de PVC em produtos infantis, conseqüentemente, grandes empresas europeias de brinquedos deixaram de usar ftalatos em seus brinquedos em 1999. Em conseqüência destas preocupações, a Comissão Europeia, em 1999, proibiu temporariamente a utilização de seis ftalatos em brinquedos utilizados em aplicações orais destinadas a crianças com menos de três anos de idade [42].

Com efeito, a procura de DOP começou a diminuir em 1999. Na sequência da diminuição da procura, a BASF cessou a produção de DOP em outubro de 2004. Adicionalmente, em 2004, um grupo de investigação dinamarquesa encontrou fortes ligações entre alergias e DOP e BBP. No mesmo ano, um grupo de pesquisa da Universidade de Washington não encontrou efeitos adversos em adolescentes que foram expostos a ftalatos durante o desenvolvimento. No entanto, no início de 2005, houve outro estudo mostrando que os ftalatos imitavam hormônios femininos, resultando em feminização dos meninos [42]. Enquanto isso, as instituições governamentais começaram a tomar medidas cautelares necessárias para garantir o uso seguro de ftalatos através da realização de estudos para avaliar os ftalatos comumente utilizados. Organizações tanto nos Estados Unidos como na Europa realizaram estudos sobre o DOP e chegaram às mesmas conclusões [42].

A UE concluiu em 1990 que havia evidências suficientes para o DOP como carcinogênico em camundongos, mas não estudos epidemiológicos adequados disponíveis para rotular o DOP como carcinógeno humano [42]. A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) em 2005 proibiu permanentemente o uso de certos plastificantes de ftalato (DOP, DBP e BBP) acima de 0.1% em peso em brinquedos infantis e artigos relacionados a puericultura e proíbe seu uso em cosméticos, em razão de sua toxicidade a reprodução, e em aplicações de uso único, tais como selos, boné ou juntas. Ainda, de acordo com a legislação, o DOP pode ser utilizado em materiais que não tenham contato com alimentos

gordurosos, desde que, não exceda o limite de migração da substância (SML) que é de 1,5 mg.kg⁻¹ de alimento. No entanto, todas as propostas para impor uma proibição generalizada da utilização de plastificantes ftalato não progrediram. Em 2011, um projeto ambiental foi iniciado para incentivar a indústria, em vez de legislar eliminar o uso desses plastificantes [6, 54].

No Brasil, a Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008 dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos determina que o DOP pode ser utilizado com o limite de migração específica (LME) de 1,5 mg/kg somente como plastificante em materiais reutilizáveis que não estejam em contato com alimentos gordurosos e como agente de processo em concentração de até 0,1% no produto final [9]. No mesmo ano, houve uma ação mais pontual no Rio de Janeiro com um projeto de lei 1.310/08, que defendia a proibição dos ftalatos em mordedores para bebês produzidos no Brasil, uma vez que a Organização Mundial de Saúde (OMS) publicou que os mesmos causam problemas a saúde, incluindo danos ao fígado, aos rins e aos pulmões bem como anormalidade no sistema reprodutivo e no desenvolvimento sexual, além de ser considerado altamente cancerígeno. Sendo assim, a Assembléia Legislativa do Estado do Rio De Janeiro proibiu o uso da substância “ftalato” na fabricação de brinquedos (borrachas flexíveis em formato de argolas que aliviam as dores provocadas pela dentição em formação [55]. Em seus estudos Coelho [55] evidencia o quão a legislação brasileira ainda é lenta quanto a proibição do uso de ftalatos e demorada nas ações, enquanto que em outros países a sua utilização desde 2009 já foi proibida.

Os mercados globais de plastificantes continuam a evoluir rapidamente ao longo da última década, uma vez que o controle contínuo sobre os efeitos de toxicidade dos plastificantes conduziu a uma mudança para os ftalatos de massa molar progressivamente mais elevada e as alternativas não ftalatos [53]. A Europa Ocidental tem liderado o caminho para mudar de DOP, que agora representa apenas 10% do mercado. O mercado norte-americano também fez a transição de uma proporção significativa da demanda deste plastificante, enquanto o mercado asiático, que é de longe o maior, ainda é dominado por DOP [42].

Dessa forma, é visível a necessidade de busca de novos materiais que possuam propriedades semelhantes ao DOP, atendendo as necessidades industriais e comerciais, mas que não possuam o mesmo nível de toxicidade. Neste contexto estudos recentes destacam as pesquisas envolvendo outras classes de substâncias para aplicação como plastificante.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão serão descritos os materiais utilizados, os métodos de preparação das misturas do PVC com os diferentes plastificantes, a preparação dos corpos de prova e finalmente uma breve descrição dos ensaios realizados para caracterização das amostras.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para confecção dos corpos de prova foram: resina de PVC obtida pelo processo polimerização em suspensão nomeada como Norvic SP1000 e fornecida pela empresa Braskem, cujas características estão listadas na Tabela 2, plastificantes variados: DOP, DOA, DINCH, DOCH, DOTP, OSE OLVEX 51 e DIMIT, um plastificante de fonte renovável obtido a partir de óleos vegetais. As características de cada plastificante estão apresentadas na Tabela 3. Além disso, para formulação dos compostos de PVC com propriedades flexíveis é necessário acrescentar uma dosagem de outros aditivos como: estabilizante térmico Ca/Zn, óleo de soja epoxidado, estearato de cálcio e estearina como lubrificante externo.

Tabela 2 - Características da resina PVC utilizada nos compostos.

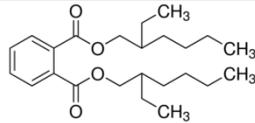
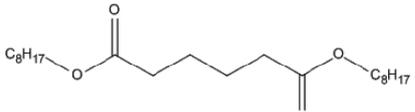
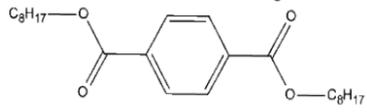
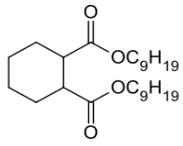
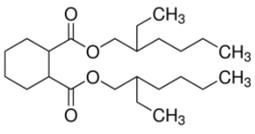
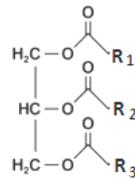
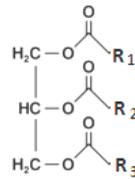
Material	VK	Material volátil (%)	MVCr	Cor(L)	Cor(a)	Cor(b)	Densidade Volumétrica	Contaminação	CPA		
Norvic SP 1000	65 ± 1	0,12	0,5	96,3	-0,09	0,75	0,52 ± 0,03	1	26,9		
Gr>500	Gr>250	Gr>150	Gr>125	Gr>106	Gr>75	Gr>63	Gr<63 Soma	RFE-5min	RFE-7min	RFE-10min	
0,4	0,1	13,6	41,6	21,7	19,4	2,2	1,4	98,6	14	2	1

RFE = quantidade de pontos infundidos após um determinado tempo de processamento do composto básico da resina.

Gr = % de partículas com determinada granulometria.

CPA (*cold plasticizer absorption*) = absorção de plastificante a frio.

Tabela 3 - Características químicas dos plastificantes utilizados.

Material	Fórmula Molecular	Estrutura química	Massa molar (g/mol)*	Densidade 20°C (g/cm³)*	Temperatura de ebulição (°C)*
DOP - Dioctil ftalato	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		390,6	0,983	370
DOA - Dioctil adipato	C ₂₂ H ₄₂ O ₄		370,6	0,926	417
DOTP - Dioctil tereftalato	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		390,6	0,984	400
DINCH - Diisononil ciclohexano-1,2-dicarboxilato	C ₂₆ H ₄₈ O ₄		424,6	0,947	245
DOCH - Bis(2-etilhexil) ciclohexano-1,2-dicarboxilato	C ₂₄ H ₄₄ O ₄		396,6	0,952 - 0,958	240 a 250
OSE - OLVEX 51 - Ester graxo vegetal modificado	[X]		289 ⁽¹⁾	0,981	[X]
DIMIT - Plastificante de fonte renovável obtido a partir de óleos vegetais em laboratório e que está em fase de teste (foi requerido patente)	[X]		1450 ⁽¹⁾	[X]	[X]

Nota: * dados típicos fornecidos nos boletins técnicos dos fabricantes; [X] Dados não informados pelo fabricante. ⁽¹⁾ Resultados avaliados via GPC pelo departamento de Química da UFRGS.

4.2 Preparação dos corpos de prova

Todos os compostos formulados com diferentes plastificantes seguiram a composição descrita na Tabela 4. A preparação do composto foi realizada em um misturador intensivo do tipo *Dryblend* conforme ilustrado na Figura 18.

Tabela 4 - Composição dos compostos de PVC.

Composição	pcr - partes por cem de resina
PVC – Norvic SP1000	100
Plastificantes avaliados	60
Estabilizante térmico Ca/Zn	5
Óleo de soja epoxidado	20
Estearato de cálcio	0,1
Estearina – lubrificante externo	0,1

Os compostos de PVC foram plastificados e homogeneizados em uma extrusora dupla rosca, co-rotante modelo ZSK 18 ML da Coperion ilustrada na Figura 19 (a), com uma rosca apresentando elementos de mistura e cisalhamento de 18mm de diâmetro, dimensão L/D igual a 32 e velocidade de 250rpm. No processamento foi utilizado o alimentador lateral (*side feeder*) da extrusora posicionado na zona 3 do equipamento e utilizado um perfil de temperatura que variou de 128 a 170°C ao longo das 6 zonas de operação, sendo que a matriz, zona 7, permaneceu a 170°C. Em seguida os compostos extrusados foram granulados em um moinho de corte tipo faca e posteriormente injetados em uma injetora Golden Eagle GEK 180 T, da Tien Kang CO, capacidade de plastificação de 34,7 g.s⁻¹, diâmetro da rosca de 60mm e relação L/D de 21, conforme apresentado na ilustração da Figura 19 (b).



Figura 18 - Dryblend e ilustração do composto PVC.



(a)



(b)

Figura 19 - (a) Extrusora, (b) injetora

4.3 Caracterização

4.3.1 Infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para a caracterização dos plastificantes, da resina PVC e das amostras processadas com o intuito de avaliar as possíveis interações do plastificante com o polímero. Para esta avaliação utilizou-se o equipamento de FTIR, disponibilizado pelo laboratório do IFRS (Instituto Federal do Rio Grande do Sul), da marca Perkin Elmer Spectrum Versão 2006 equipado com acessório ATR - *Attenuated Total Reflectance*. Para a avaliação realizou-se 14 varreduras por amostra em intervalos de 1cm^{-1} na faixa de 650 a 4000cm^{-1} . Através das bandas características das ligações químicas, se obtém um espectro para cada tipo de material, possibilitando a sua identificação e comparação.

4.3.2 Densidade

Todo o processamento altera significativamente as propriedades mecânicas, químicas e reológicas do material original, fazendo com que o valor de densidade seja um importante parâmetro de controle durante e após a síntese destes compostos de PVC. De posse do volume e da massa, calculou-se a densidade do corpo de prova conforme a equação 1.

$$\text{Densidade do corpo de prova} = d_F. (m_C/m_{AP}) \quad (1)$$

Onde m_C é a massa do corpo de prova, m_{AP} sua massa aparente e d_F a densidade do fluido. A determinação da densidade das amostras foi realizada baseada na ASTM D792 através de um densímetro automático Toyo Seiki Densimeter-H utilizando água destilada como fluido de ensaio a uma temperatura controlada de $23\pm 2^\circ\text{C}$. O resultado trata-se da média da avaliação de três corpos de prova injetados nas mesmas condições que foram acondicionados em sala climatizada ($23\pm 2^\circ\text{C}$ e $50\pm 5\%$ de umidade relativa) por um período de 40 horas.

4.3.3 Determinação das propriedades de processamento e fluidez

4.3.3.1 Índice de Fluidez

A medição do Índice de Fluidez (IF) revela a facilidade com que flui um polímero fundido. Define-se como a massa de polímero, em gramas, que passa durante 10 minutos através de uma fieira com um diâmetro e comprimento específicos, quando lhe é aplicada

uma pressão pré-definida, a uma dada temperatura. Assim, a unidade de apresentação desses resultados é g/10min e correspondem a uma média de dez determinações. Essas avaliações foram efetuadas baseadas na norma ASTM D1238 utilizando um plastômero de IF Instron CEAST 7023.000 com uma carga predefinida de 2,16 kg, temperatura de 190°C e balança analítica OHAUS modelo Explorer conforme apresentado na Figura 22.



Figura 22 - Plastômero de IF Instron CEAST

4.3.3.2 Reometria rotacional com varredura de frequência

A viscosidade é a propriedade reológica mais importante no processamento de polímeros fundidos, pois as vazões, quedas de pressão e aumentos de temperatura, que são parâmetros importantes nas operações de processamento, dependem dessa propriedade [56]. Desta forma, foi realizada a caracterização reológica (relação entre tensão e taxa de cisalhamento) via reometria rotacional com o intuito de avaliar a viscosidade das formulações estudadas em diferentes taxas de cisalhamento assim como outras propriedades viscoelásticas que auxiliam no entendimento de como os diferentes materiais irão se comportar durante o processamento do polímero.

No presente trabalho, a análise reológica de varredura de frequência foi realizada em uma amostra prensada na forma de disco, obtida com aproximadamente 5g de amostra em grânulos, em um reômetro rotacional de placas paralelas Anton Paar Physica MCR 102 da Modular Compact, com placas paralelas de 25mm de diâmetro e distância entre placas de 1mm, a imagem do equipamento está apresentada na Figura 23. O ensaio foi executado a 180°C, com frequência angular (ω) variando entre 0,1 e 100rad/s, obtendo-se a curva de viscosidade complexa (η) em função da taxa de cisalhamento, assim como os dados de módulo elástico ou de armazenamento (G') e o módulo viscoso ou de perda (G'') para cada amostra.



Figura 23 - Reômetro Modular Compact MCR 102

4.3.3.3 Gelificação e fusão

A determinação das características de extrudabilidade, como a gelificação e fusão dos compostos, foram realizadas em um reômetro de torque da marca Haake Polylab System (Rheomix CM7701) disponibilizado pela empresa Braskem e apresentado na imagem da

Figura 24. O equipamento controla variações de torque a uma rotação específica e a temperatura da massa que está sendo processada. Ao final do ensaio é possível analisar a curva de torque em função do tempo, semelhante ao modelo ilustrado na Figura 25. Através desses dados é possível identificar parâmetros de interesse como tempo necessário para a fusão do composto e também o torque de estabilização, indicativo direto da viscosidade no estado fundido [12].



Figura 24 - Equipamento reômetro de torque.

Conforme comentado anteriormente a Figura 25, a seguir, ilustra o perfil obtido no reômetro de torque utilizado na determinação do tempo para a gelificação e fusão do material, assim como a energia demandada pela máquina durante esses processos, representada pela medida do torque [33].

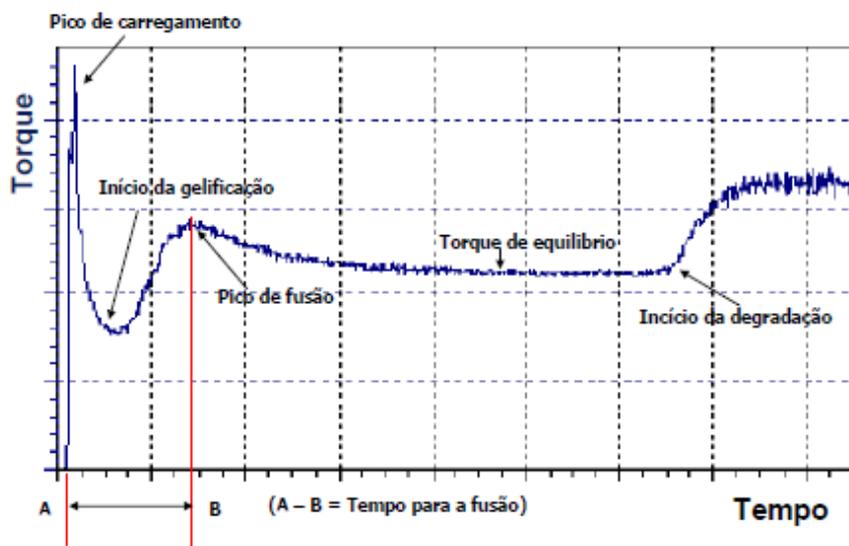


Figura 25 - Reograma ilustrativo da análise de gelificação e fusão [15].

Durante o ensaio utilizou-se um reômetro com uma câmara de mistura de 30cm³, com dois rotores contra-rotantes a uma temperatura de 115°C, velocidade de 25rpm com a inserção de 74g de amostra. Quando o composto em pó é adicionado ao funil de mistura do equipamento este é automaticamente pressionado para o interior da câmara, com os rotores em movimento e na temperatura de ensaio a amostra permanece sob essas condições durante um período de aproximadamente 15 minutos. A norma base para os ensaios é estabelecida segundo a ASTM D2396.

4.3.4 Cor

Realizou-se testes colorimétricos do produto final como cor L*a*b segundo as normas ASTM D6290 e ASTM E313. Para essa análise foi utilizado um espectrofotômetro de cor LabScan XE que trabalha no intervalo de comprimento de onda de 400-700 nanômetros. Os resultados obtidos são a média de três medidas realizadas em amostras de pellets de cada formulação extrudada. Espectrofotômetros e colorímetros medem a luz refletida dos objetos em cada comprimento de onda ou em faixas específicas quantificando os dados espectrais para determinar as coordenadas de cor do objeto no espaço de cor L*a*b e apresentam a informação em termos numéricos [57].

O espaço de cor L*a*b*, também conhecido como espaço de cor CIELab é atualmente o mais popular dos espaços de cores uniformes usados para avaliar as cores

em diferentes indústrias pois, correlaciona consistentemente os valores de cor com a percepção visual, além das inconsistências ou desvios de uma cor padrão. O espaço de cor L^*a^*b foi criado após a teoria de cores opostas, onde duas cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, ou amarelas e azuis ao mesmo tempo. Como mostrado na Figura 26 abaixo, o L^* indica a luminosidade e o a^* e b^* são as coordenadas cromáticas [57].

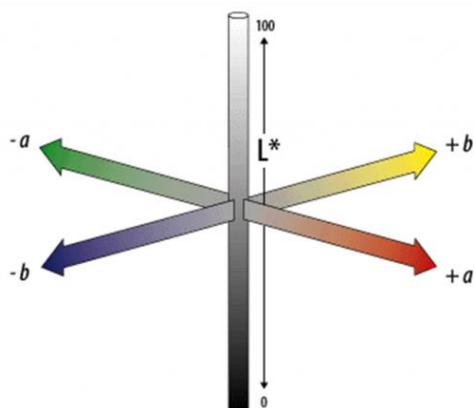


Figura 26 - Sistema CIELab para avaliação de cor.

A indicação de cor no eixo “b” do sistema CIELab mostra que os valores crescentes e positivos indicam tendência para a cor amarela, já os valores decrescentes e negativos, tendência para a cor azul. No eixo “a” valores crescentes e positivos indicam tendências para uma cor vermelha e decrescentes e negativos, tendência para a cor verde. Quanto ao eixo “L” esse valor representa a luminosidade, sendo que seus valores numéricos variam de preto (0) para branco (100) [27].

4.3.5 Brilho 45° opacidade e claridade

Para o brilho mede-se a luz refletida em um ângulo de 45° em relação à perpendicular da amostra e os valores obtidos são dados em porcentagem relativa a um espelho perfeito cujo valor é 100%. As medidas foram feitas com um brilhômetro da marca BYK-Gardner, modelo Micro-Gloss, conforme apresentado na Figura 27 (a).

O ensaio de haze é realizado para avaliar a transmissão de luz de cada corpo de prova. A opacidade e a claridade são representados pela porcentagem de luz que desvia em um ângulo maior e menor de 2,5° respectivamente. Essas propriedades óticas foram avaliadas de acordo com a norma ASTM D1003 no equipamento da marca BYK-Gardner, modelo Haze-Garde Plus, conforme ilustrado na Figura 27 (b).



Figura 27 - (a) Brilhômetro BYK-Gardner Micro-Gloss e (b) Equipamento BYK-Gardner modelo Haze-Garde Plus.

4.3.6 Dureza Shore A

O ensaio de dureza Shore A determina a resistência que o material oferece à penetração, através da aplicação de uma carga de compressão definida. Esse parâmetro foi determinado utilizando um corpo de prova injetado e acondicionados por mais de 48h sob temperatura de $\sim 23^{\circ}\text{C}$. O teste foi realizado de acordo com a norma ASTM D2240 e utilizando um durômetro da marca Maqtest ilustrado na Figura 28. Os resultados foram medidos diretamente na superfície do corpo de prova, cuja média foi obtida de 5 medições para cada formulação.



Figura 28 - Durômetro,

4.3.7 Resiliência

A resiliência é uma medida da aptidão do material plastificado para restituir, quando da recuperação elástica, a energia que lhe provocou a deformação. Assim, quanto maior for a resiliência, maior é a quantidade de energia restituída após a deformação por aplicação de uma tensão. Quanto maior a energia restituída é habitual dizer que maior também é a “elasticidade” do material. Uma forma simples de medir a resiliência é pelo ensaio de “ressalto” (*rebound*). As máquinas para esse tipo de teste são muito simples, como pode-se observar na Figura 29. Devido ao impacto, o pêndulo recua e é então medida a altura a que é devolvido, exprimindo-se a resiliência pela percentagem desta

altura em relação à altura de queda. O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D1054.



Figura 29 - Equipamento para análise de resiliência da Maqtest.

As medidas foram feitas em temperatura ambiente controlada ($\sim 23^{\circ}\text{C}$), obtendo-se cinco medidas em pontos diferentes para cada corpo de prova conforme recomendação da norma.

4.3.8 Resistência a abrasão

A resistência a abrasão é a resistência do material a danos ou desgaste superficiais por fricção causada por abrasivos específicos. Essa propriedade varia muito de acordo com a formulação e condições de teste e são utilizadas para avaliação de qualidade em aplicações onde o produto final sofrerá esse tipo de desgaste como por exemplo na indústria de calçados, pisos vinílicos e em tubulações [58].

Neste ensaio foi determinada a resistência a abrasão nas amostras de PVC flexível através de um abrasímetro de borracha conforme ilustrado na Figura 30. Durante o teste o corpo de prova desliza sobre o tambor cilíndrico provido de um material abrasivo a uma determinada pressão de contato através de uma determinada distância especificada. A perda de massa do corpo de prova é determinada após essa etapa através da relação entre as massas: $(M_i - M_f) / M_i * 100$. Onde: M_i é a massa inicial e M_f é a massa final após o teste. Deve-se utilizar no mínimo três corpos de prova para cada amostra e os mesmos devem ser condicionados, no mínimo 16 horas antes do ensaio. Este método é baseado na norma ISO 4649.

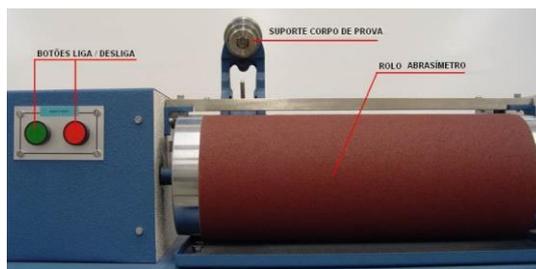


Figura 30 - Abrasímetro de borracha.

4.3.9 Ensaio mecânico de tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios da marca Maqtest, no centro de desenvolvimento da empresa Grendene – RS, utilizando 3 corpos de prova para cada formulação. Os corpos de prova foram injetados conforme especificação do tipo I segundo a norma ASTM D 638. A velocidade do ensaio foi de 50mm/min e com célula de carga igual a 500 kgf. Mediante esta técnica, é possível determinar a resistência à tração, o módulo de elasticidade e o alongamento no momento da ruptura de cada amostra. A Figura 31 mostra uma imagem do teste e o equipamento utilizado.



Figura 31 - Equipamento Dinamômetro.

Durante os testes de tração efetuou-se duas marcações em cada amostra que distanciavam de um comprimento de 4cm. Instantaneamente após o teste de tração mediu-se a distância entre as marcas para verificar qual das formulações possuía maior poder de deformação e posterior retorno ao estado normal (deformação elástica), essa mesma

avaliação foi realizada medindo-se as marcas após 48 horas com as amostras mantidas em condições controladas.

4.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas 2 avaliações via microscopia da superfície das amostras injetadas com o intuito de verificar a presença de gotículas dos diferentes plastificantes e a compatibilidade destes com a matriz PVC. No primeiro teste foi analisada a parte interna das amostras em três regiões distintas antes e após um repouso de 10 dias. Essas amostras foram cortadas com uma navalha de aço inox e fixadas no porta amostra com fita de carbono e avaliadas em diferentes ampliações. O segundo teste foi realizado através de quebra criogênica das amostras e posterior avaliação das faces da quebra em uma ampliação de 500x, 2000x e 5000x. Ambos os testes foram realizados com um microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada da Hitachi com o Sistema de Microanálise de Raio-X # EDS acoplado.

4.3.11 Absorção de plastificante pela resina PVC

O ensaio de absorção de plastificante avalia, através do microscópio estéreo Leica MZ16A, o comportamento dos diferentes plastificantes quando adicionados na resina de PVC. As análises foram realizadas em duplicata, com ampliação de 60 vezes e as imagens foram registradas em intervalos de 1 minuto até completar 10 minutos de análise à 80°C.

4.3.12 Ensaio de exsudação

A exsudação é a migração do plastificante do interior da matriz polimérica até a superfície de forma espontânea, sem que haja um estímulo por meio de temperatura ou contato com solventes [59]. A avaliação de migração ou exsudação dos plastificantes no produto final de PVC é de grande importância em um estudo de plastificantes alternativos.

Neste trabalho foram utilizados dois testes quantitativos para avaliação de exsudação das amostras. O primeiro ensaio, adotado por Perito (2011) [59], consiste na variação de massa do corpo de prova. Neste método pesou-se 5 corpos de prova de cada plastificante que foram envolvidos em papel manteiga, conforme representação da Figura 32, e levados a uma sala climatizada à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$, onde permaneceram por 7 dias. O papel manteiga foi substituído diariamente. Ao término desse período, os corpos de prova foram lavados com água e sabão, secos com papel manteiga e levados à estufa a 50°C por 2 horas para total evaporação da água.

Após a secagem, os corpos de prova foram pesados novamente para análise da perda de massa. O percentual de perda de massa é calculado sobre a quantidade de plastificante inserido na formulação. Para todas as formulações foram utilizados 43,2% de plastificante. Desses, 25% foram de óleo de soja epoxidado e 75% do plastificante testado.

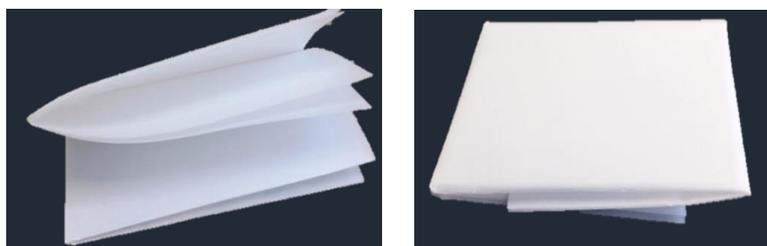


Figura 32 - Papel manteiga e corpo de prova envolto no papel para ensaio de exsudação.

O segundo teste de exsudação trata-se da metodologia de avaliação mássica apresentada por Quadros et al. [60]. Esse teste consiste na confecção de amostras de aproximadamente 5x3cm utilizando uma prensa, após prensagem essas amostras foram pesadas e expostas em uma estufa a 60°C por 5 semanas. A cada semana duas amostras de cada plastificante eram retiradas da estufa limpidas com etanol e pesadas novamente. A Figura 33 ilustra as amostras expostas na estufa para posterior avaliação.



Figura 33 - Amostras na estufa para teste de exsudação.

O cálculo da exsudação foi realizado através da equação 2 apresentada a seguir:

$$\text{Exsudação} = \frac{\text{Massa}_{\text{inicial}} - \text{Massa}_{\text{final}}}{(H \times L \times 2)} \cdot 10000 \quad (2)$$

Sendo: $\text{Massa}_{\text{inicial}} - \text{Massa}_{\text{final}}$ = variação da massa da amostra, H = altura da amostra e L = largura da amostra. Para ambos os testes as amostras foram pesadas em balança analítica de precisão 0,0001g modelo Adventure AR2140, Ohaus Corporation.

4.3.13 Degradação térmica

4.3.13.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) [61]. O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abcissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganhado conforme ilustrado no exemplo da Figura 34.

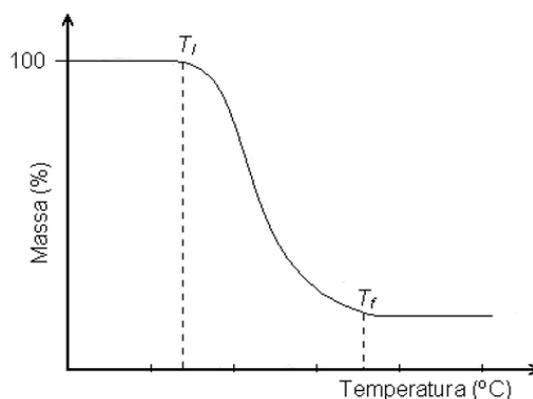


Figura 34 - Curva de decomposição térmica de um material [61].

No exemplo apresentado, são identificadas duas temperaturas que podem ser consideradas importantes: T_i e T_f . A primeira, T_i , é definida como a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa, para um determinado conjunto de condições experimentais (“onset”). A outra, T_f , é a menor temperatura que indica que o processo responsável pela variação de massa foi concluído, essa avaliação nos dá informação a respeito da degradação final dos materiais.

As análises de TGA foram realizados em um equipamento Perkin Elmer, modelo TGA 4000. A taxa de aquecimento utilizada foi de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e a rampa de aquecimento foi de 30 a 900°C com um fluxo de N_2 de $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme a norma conforme ASTM E1131.

4.3.13.2 Estabilidade térmica estática

Os compostos de PVC quando submetidos a ação de temperatura por um período de tempo prolongado podem sofrer a desidrocloração, verificado visualmente pela alteração da coloração. Esta mudança de cor é um indicativo do processo de degradação do PVC, cuja sequência de dienos conjugados, formados no processo de queima, passa a alterar sua absorção de comprimento de onda. Assim, a análise espectrofotométrica nas

amostras, sob diferentes comprimentos de onda, retrata a variação na coloração com o passar do tempo sob uma determinada temperatura indicando o início de degradação das mesmas [15]. Para esta análise utilizou-se o equipamento Metrastat IR7, ilustrado na Figura 35, cujo princípio de funcionamento é expor o material a um aquecimento controlado de 210°C por 60 minutos. Ao final do ensaio submete-se as amostras à um scanner de luz visível e de luz ultravioleta para a observação da variação da cor das mesmas, conforme norma ASTM D2115. Os corpos de prova para este teste foram obtidos na calandra a 170°C por 2min e a 25rpm de rotação, posteriormente os crepes foram cordatos em uma dimensão de aproximadamente 1,3 x 26cm e por fim realizada a varredura das amostras nas regiões do visível e do ultravioleta. Os resultados foram analisados por um software específico conforme ASTM D2244, ASTM E313.



Figura 35 - Equipamento Metrastat.

Para melhor entendimento dos resultados apresentados por esta técnica a Figura 36 ilustra as principais informações do gráfico e da imagem obtidas pelo scanner e software do equipamento Metrastat. O gráfico mostra a variação de cor (Delta E) em função do tempo (min) e abaixo, a ilustração dos corpos de prova após o ensaio. O tamanho do corpo de prova, que vai do ponto mais claro ao mais escuro (degradado) representa a medida exata do tempo de 60 min, na qual o espectrofotômetro efetuou as medidas de variação de cor (Delta E) pela amostra. Assim, obtêm-se as diferentes curvas para as diferentes formulações avaliadas.

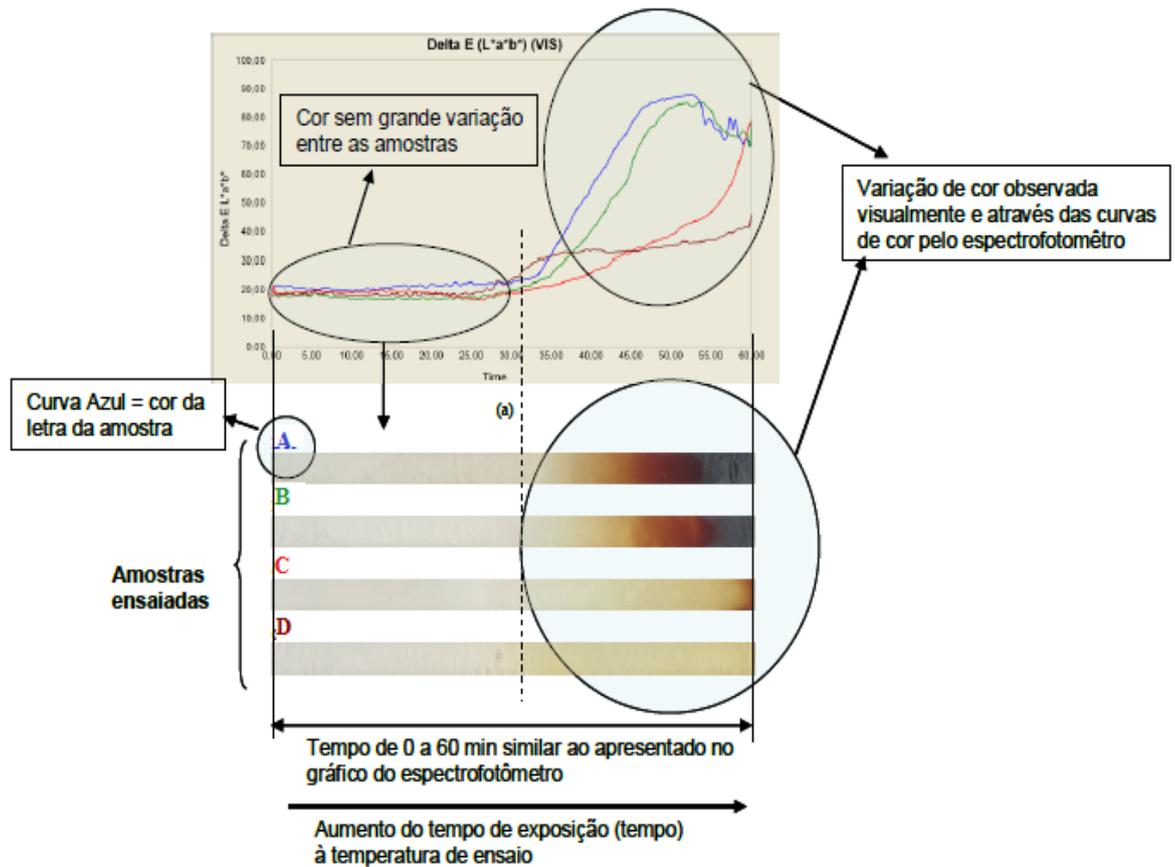


Figura 36 - Exemplo da alteração na coloração das amostras ao longo do tempo no teste via Metrastat [44].

4.3.13.3 Estabilidade térmica dinâmica

O procedimento para a realização deste experimento é o mesmo utilizado no ensaio de gelificação e fusão, porém, neste caso a amostra permanece um período de tempo maior na câmara do reômetro até que ocorra a degradação total das mesmas. Igualmente o equipamento utilizado neste ensaio é o reômetro de torque da marca Haake PolyLab System da Braskem, contudo, as condições operacionais deste teste são mais intensas que a anterior, a fim de promover a degradação do composto. A temperatura utilizada foi de 180°C a uma rotação de 80rpm dos rotores. O tempo de degradação do material que é o intervalo do primeiro pico da curva torque em função do tempo (plastificação) ao ponto onde a curva apresenta menor valor do torque, ou seja, onde ocorre a inflexão da curva, conforme esquematizado na Figura 37. Nessas condições foi adicionado 74g de amostra em pó e monitorado o torque em função do tempo.

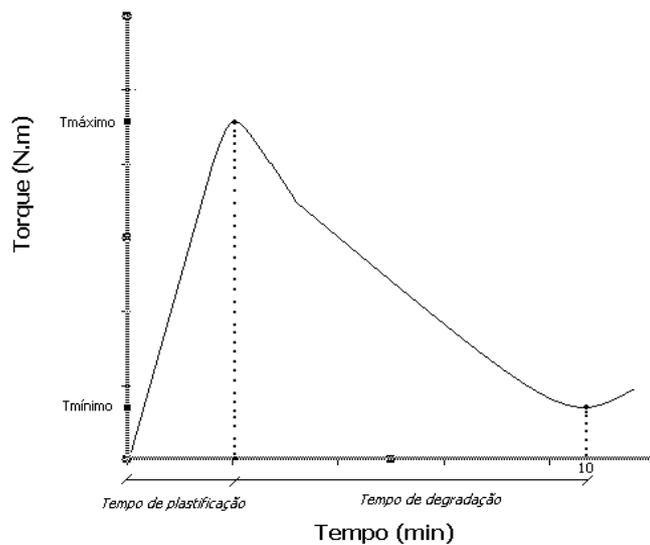


Figura 37 - Relação Torque por tempo na avaliação da degradação dos compostos no reômetro Haake.

4.3.14 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais. Neste ensaio, foi utilizado o equipamento Perkin Elmer DSC6000 do laboratório do IFRS. O equipamento foi calibrado com índio (temperatura de fusão 156°C) e as amostras, sob a forma de pellets, foram pesadas (~ 10 mg) e colocadas dentro de cápsulas de alumínio circulares que, em seguida, foram seladas. Cada amostra encapsulada foi introduzida, separadamente, na célula calorimétrica e aquecida a uma taxa constante de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, de 0°C até 150°C sob atmosfera de nitrogênio ($20\text{mL}/\text{min}$) em 3 ciclos de aquecimento/resfriamento. Através das curvas de DSC, a T_g do material pôde ser determinada conforme a norma ASTM D3418 e de posse das curvas obtidas, as transições de interesse podem ser observadas.

O valor da T_g pode ser determinado por métodos distintos. Neste trabalho essas transições foram determinadas através da temperatura de início das discontinuidades das curvas de DSC. Além disso, comparou-se os valores com outras avaliações realizadas ao longo desse trabalho.

4.3.1 Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

A análise de DMA é capaz de fornecer informações sobre o comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa [61]. O DMA foi realizado com o equipamento QA800 da TA Instruments de acordo com as normas ASTM D4092, D4065 e E1640 a uma taxa de

aquecimento de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com uma amplitude de $30\mu\text{m}$ e frequência de 1Hz. Há pelo menos cinco maneiras que estão atualmente em uso para determinar da T_g via DMA [62]. Segundo a literatura, materiais mais rígidos irão apresentar valores de $\tan\delta$ menores e, do mesmo modo, materiais mais flexíveis irão apresentar valores de $\tan\delta$ maiores. Na prática, as transições que ocorrem no material polimérico são detectadas por meio de:

- descontinuidade na curva de $\text{Log } E'$ em função da temperatura
- pico na curva de $\text{Log } E''$ em função da temperatura
- pico na curva de $\text{Log } \tan\delta$ em função da temperatura [61].

Neste trabalho esta propriedade foi determinada através do pico da curva $\text{Tan}\delta$ em função da temperatura e comparado com os valores encontrados via DSC.

4.3.2 Envelhecimento e perda de massa

Avaliou-se o processo de degradação das amostras em câmaras C-UVs. Por se tratar de um método qualitativo optou-se por dois diferentes métodos de envelhecimento para posterior análise visual de cor e aspectos físicos das amostras. No envelhecimento por radiação ultravioleta, os corpos de prova permaneceram expostos a ciclos de 4 horas de luz UV e UVB (lâmpadas de 20mV a 960V) a 45°C e 4 horas de condensação a 50°C durante 45 dias em uma câmara da Comexim, ilustrada na Figura 38. O procedimento foi realizado de acordo com a norma ASTM G154.

O segundo teste de envelhecimento acelerado foi realizado com uma câmara C-UV, com lâmpadas UVB de 313W de potência, com 4 horas de luz UV à 60°C e 4 horas de condensação à 50°C durante 500 e 1000 horas. Esse envelhecimento acelerado simula os efeitos da intempérie, tal como: luz solar, chuva e orvalho, não sendo reproduzidos os efeitos de fatores como poluição, ataques biológicos e exposição à água salgada. Além das avaliações citadas, verificou-se também a perda de massa dos corpos de prova de aproximadamente $100\times 100\text{mm}$ que foram pesados e colocados em estufa com circulação de ar a 105°C por 24 horas e posteriormente por 168 horas. Após esse período, os corpos de prova, sempre em triplicata, foram novamente pesados e a porcentagem de perda da massa foi calculada para cada composição.

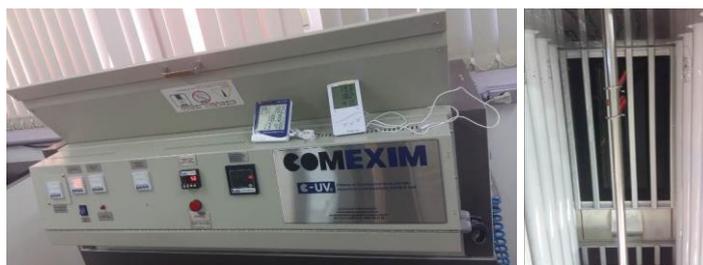


Figura 38 - Câmara C-UV Comexim.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão serão apresentados e discutidos os resultados das análises realizadas nos compostos de PVC plastificados com os diferentes plastificantes de acordo com a formulação de um material flexível apresentada na Tabela 4.

5.1 Propriedades químicas e físicas

5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) via reflexão total atenuada (ATR)

Os espectros via FTIR de cada composto com os diferentes plastificantes estão apresentados na Figura 39, com destaque para algumas bandas características da formulação de PVC com DOP.

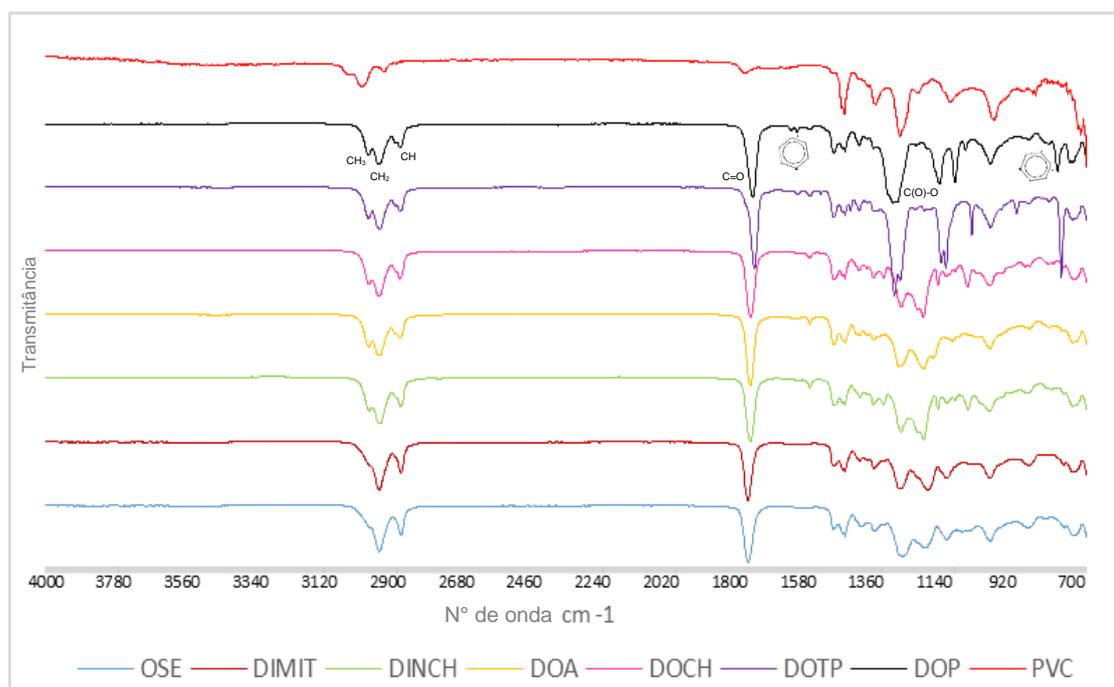


Figura 39 - Espectros comparativos da resina de PVC pura e compostos de PVC com diferentes plastificantes.

As bandas mais representativas que remetem aos prováveis grupos químicos encontrados em cada material estão representadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais grupos funcionais observados no espectro de FTIR de acordo com o plastificante utilizado na formulação.

Região de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições
690 - 710	Anel aromático (anéis monossustituídos)
742 e 875	Deformação axial C-H do grupo anel benzênico orto e para dissustituído
960 - 970	-CH=CH-
1050 - 1200	C-O de álcoois e fenóis a) Álcool prim: ~ 1.050 b) Álcool sec: ~ 1.100 a) Álcool terc: ~ 1.150 a) Fenóis: ~ 1.200
1200 - 1300	Deformação axial da ligação C-O
1.390 - 1.370	Deformação angular CH ₃
1462 - 1464	Deformação axial da ligação C-H do grupo metil
1.470 - 1.430	Deformação angular de -(CH ₂) _n - sendo que para n > 3 a banda aparece na região por volta de 720 (deformação angular de cadeia)
1585 - 1600	Deformação axial da ligação C=C (anel benzênico)
1720 - 1750	Deformação axial da ligação C=O do grupo éster
2.960 - 2.850	C-H alifáticos: CH ₃ , CH ₂ (carbonos primário e secundário): 2.960 - 2.850 CH (carbono terciário): 2.890 - 2.880

Fonte: Periotto [63] e Silverstein [64]

De acordo com o gráfico da Figura 39 é possível constatar que o espectro do composto com DOTP é bem semelhante ao com DOP, assim como existe bastante similaridade entre os espectros dos compostos com DOCH, DOA e DINCH e entre o OSE e o DIMIT. Observa-se que o estiramento da carbonila na faixa de 1730cm⁻¹ é uma das bandas mais intensas presente em todos os plastificantes. Além disso, todos os espectros apresentam na faixa de 2960 a 2860 uma banda larga com três componentes, sendo a central a mais intensa em aproximadamente 2925cm⁻¹. No entanto, os compostos com OSE e DIMIT possuem a banda em 2960 bem atenuada em relação aos demais. Segundo Silverstein [64] essa faixa de frequência corresponde ao estiramento C_{sp}³-H de alcanos alifáticos com carbonos primários. Para esses dois plastificantes observa-se o primeiro pico intenso apenas na faixa de 2925cm⁻¹, possivelmente eles não possuem muitas ramificações nas cadeias carbônicas tendo somente deformação axiais assimétricas dos grupos CH₂ (2920cm⁻¹) e CH (2860cm⁻¹).

Comparando os espectros do DOP e do DOTP, em ambos observa-se a banda na região 742-875cm⁻¹ referente ao estiramento axial da ligação C-H do grupo anel benzênico dissustituído, assim como bandas de fraca intensidade de deformação axial da ligação C=C do anel benzênico nas regiões de 1585 a 1600 cm⁻¹ [63, 65]. Entretanto, há uma pequena diferença nessa região do espectro, que fica mais evidente quando observa-se os resultados de FTIR dos plastificantes puros apresentados nos anexos deste trabalho (Anexo I). Enquanto o espectro com DOTP apresenta um pico nesta região o composto DOP apresenta um dublete próximo a frequência de 1600 cm⁻¹, característica dos ftalatos [66]. Ainda pode-se verificar que ambos possuem picos tão intensos quanto o do grupo carbonila nas bandas 1124 e 1277cm⁻¹ (deformação do C-H no plano do anel). Estas bandas não são observadas no espectro das amostras com DOA, já que este plastificante

é um diéster alifático [65] e nem nas amostras com OSE e DIMIT que são cadeias de ésteres graxos provenientes de óleos vegetais. Verifica-se ainda que a principal diferença entre os plastificantes com anel aromático e os demais é a presença das ligações C=C do anel aromático ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) e as deformações axiais C-H do grupo anel benzênico orto e para dissubstituído. Os picos na zona $950\text{-}824\text{ cm}^{-1}$ correspondem à deformação axial simétrica do anel referente ao estiramento axial C-H do grupo anel benzênico para-dissubstituídos [63]. Desta forma, pode-se concluir que os espectros entre as amostras com plastificante DOTP e DOP são praticamente análogos, comportamento esperados já que ambos se diferem principalmente em relação à posição orto e para das ligações no anel aromático e o tamanho do radical hidrocarbônico.

De acordo com o apresentado na Figura 39 constata-se que os espectros para os compostos de origem vegetal (OSE e DIMIT) foram praticamente idênticos, confirmando assim a similaridade das suas estruturas químicas, comprovadas também pelos espectros dos plastificantes puros apresentado no anexo I. Essa informação é importante para este trabalho, uma vez que alguns dados do plastificante DIMIT são protegidos por requisição de patente e não foram divulgados. As características proeminentes no espectro são as bandas na região de 2930 cm^{-1} devido ao alongamento -CH- da cadeia de hidrocarboneto e na região de 1740 cm^{-1} devido aos grupos carbonilas dos triglicerídeos [67]. Para esses plastificantes observa-se também as bandas de ligações C-H na faixa de 1400 e 1300 cm^{-1} da cadeia de um óleo vegetal (hidrocarbonetos alifáticos) formado normalmente por uma sequência de CH_2 , picos na região $950\text{-}824\text{ cm}^{-1}$ que representa uma deformação simétrica no plano da ligação C-O-C da ligação epóxi, caracterizando-os como óleos epoxidados [65] e também bandas da ligação C=O presente em ésteres (1736 cm^{-1}).

Os plastificantes DINCH e DOCH apresentaram bandas mais intensas na faixa 1250 e 1175 cm^{-1} que é a deformação axial da ligação C-O-C, ou ligações C-O de álcoois ou fenóis, estes picos não foram verificados nos outros espectros devido a diferenças nas deformações das cadeias. Os espectros destes compostos apresentam, além das bandas de CH, C=O, bandas na região de $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ atribuídas às ligações C-O [63]. Ainda, ambas as amostras e a referência DOP apresentaram pico na banda 1030 cm^{-1} que não é visualizada nos outros compostos.

Vale ressaltar que possíveis bandas são devidas as interações do plastificante com a resina e/ou outros aditivos inseridos na formulação, uma vez que a análise foi realizada no composto. Assim, algumas bandas que não foram explanados nesta avaliação são provenientes destes aditivos ou da resina PVC. Segundo Marcilla et al. [68] que realizaram trabalhos com PVC plastificados as bandas $715\text{-}556$ e $1444\text{-}1414\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas, respectivamente a ligação C-Cl e C-H do PVC enquanto que as bandas em

1477 - 1444 e 1803-1655 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente ao metil ($-\text{CH}_3$) e aos grupos carbonilas do plastificante. A banda de absorção em 1251 cm^{-1} provém do PVC puro, atribuída à deformação angular Cl-C-H [66].

De acordo com o trabalho de Rosa et al. a estrutura química do plastificante, bem como a polaridade de sua estrutura, tem influência direta sobre a compatibilidade do plastificante com a resina visto que estes parâmetros podem influenciar na formação de interações mais fortes com a resina [65, 69]. Além disso, a espectroscopia de infravermelho (FTIR) é um método que permite medir o deslocamento espectral do grupo carbonila do plastificante (assumindo que o plastificante é um éster) e da ligação presente na resina de PVC, carbono-cloro. As frequências de absorção do grupo carbonila e da ligação carbono-cloro podem ser deslocadas para frequências com comprimentos de onda mais baixos quando os grupos ésteres interagem com o PVC [69, 70, 71]. Isso acontece porque o átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono do PVC é ligeiramente ácido devido à alta eletronegatividade do átomo de cloro. O átomo de oxigênio do grupo carbonila de um grupo éster é rico em elétrons, permitindo assim interações ácido-base fracas entre o PVC e o grupo éster de um plastificante [69]. Analisando os espectros separadamente e os valores pontuais da banda que representa a carbonila (anexo I) verifica-se que a amostra com plastificante DOTP obteve uma banda de menor intensidade (1718 cm^{-1}) enquanto que o composto com plastificante DIMIT teve uma banda mais intensa nesta região (1738 cm^{-1}). Segundo Stuart et al., estes teriam a melhor e a pior interação de plastificação com o PVC frente a referência DOP que obteve valor em 1722 cm^{-1} ou frente ao espectro da resina pura que obteve uma pequena banda no valor de frequência 1737 cm^{-1} . A Tabela 6 a seguir apresenta todos os valores de frequência do plastificante puro e após formulação e processamento com o PVC.

Tabela 6 - Valores de frequência FTIR para a carbonila antes e após plastificação com o PVC

Amostra	Plastificante puro $\nu(\text{cm}^{-1})$	Formulação PVC com 60% de plastificante $\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$
DOP	1726	1722	-4
DOTP	1721	1718	-3
OSE	1743	1737	-6
DIMIT	1742	1738	-4
DOA	1736	1731	-5
DINCH	1732	1731	-1
DOCH	1732	1731	-1

Segundo Stuart et al. [69] a interação em escala molecular do plastificante éster com PVC exhibe uma mudança média de -5 cm^{-1} para a banda da carbonila, constata-se assim que para a maioria os deltas estão de acordo com a literatura. Para confirmação destes dados seria necessários testes de repetibilidade e reprodutibilidade uma vez que o

FTIR possui também um erro eminente na análise e um delta de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ em uma região do espectro pode ser parte do erro de análise.

De acordo com os espectros de FTIR, apesar das diferenças destacadas acima, é possível observar a similaridade estrutural entre os diferentes plastificantes quando adicionados ao PVC. Este aspecto é relevante se considerarmos que neste estudo está sendo avaliada a viabilidade da substituição dos derivados de ftalatos por outras alternativas e especialmente por agentes plastificantes de origem vegetal. Neste contexto, os espectros de FTIR comprovam uma boa similaridade entre os compostos com DOP e os demais plastificantes utilizados neste estudo, não identificando qualquer contaminação dos plastificantes comerciais.

5.1.2 Densidade

A Figura 40 a seguir apresenta os resultados médios das densidades dos compostos de PVC plastificados e as densidades específicas dos plastificantes estudados de acordo com as especificações dos fornecedores.

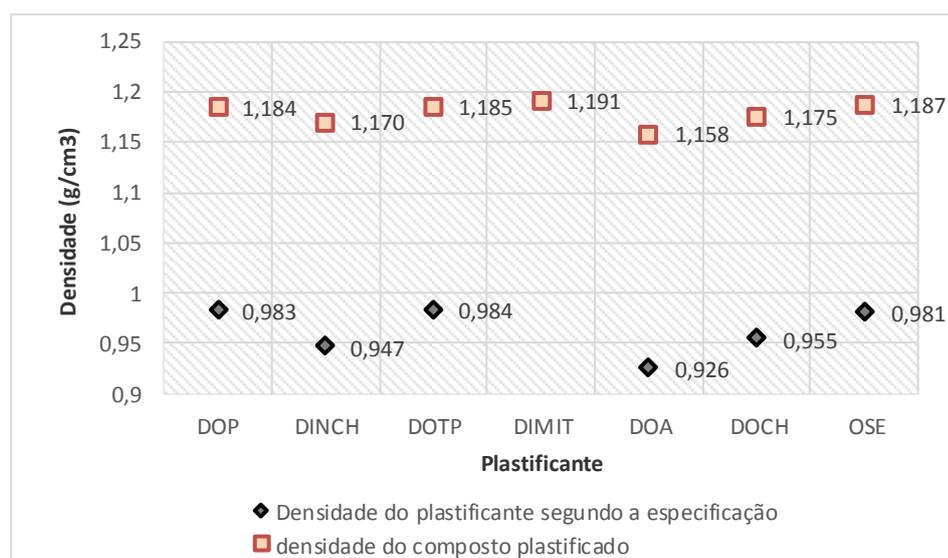


Figura 40 - Densidade dos plastificantes e de seus compostos com PVC.

Avaliou-se a correlação entre as densidades do composto e dos plastificantes puros através do coeficiente de correlação de Pearson no software estatístico Minitab tendo como resultado um valor de 0,99. Sabendo que esse fator pode variar de -1 a 1 e quanto maior for o valor absoluto do coeficiente mais forte é a relação linear entre as variáveis [72] considera-se que existe uma forte correlação entre a densidade do composto e a densidade do plastificante utilizado. Este comportamento era esperado, uma vez que a

formulação de um composto flexível tem um alto teor de plastificante na formulação e, portanto, impacta nos resultados do produto final.

Além disso, sabe-se que a densidade desses aditivos é dependente da estrutura química das macromoléculas e suas massas molares. Desta forma, avaliando-se os dados fornecidos na Tabela 3, esperava-se, de fato, um resultado de densidade menor para o composto formulado com o DOA conforme constatado no gráfico da Figura 40. Esse mesmo perfil e correlação foi observado por Vargas [27] na avaliação de diferentes plastificantes em compostos de PVC. Segundo Wypych [7], os plastificantes afetam a densidade de empacotamento e o volume livre das cadeias do polímero, conforme esquematizado por Carvalhais [70], na Figura 41.

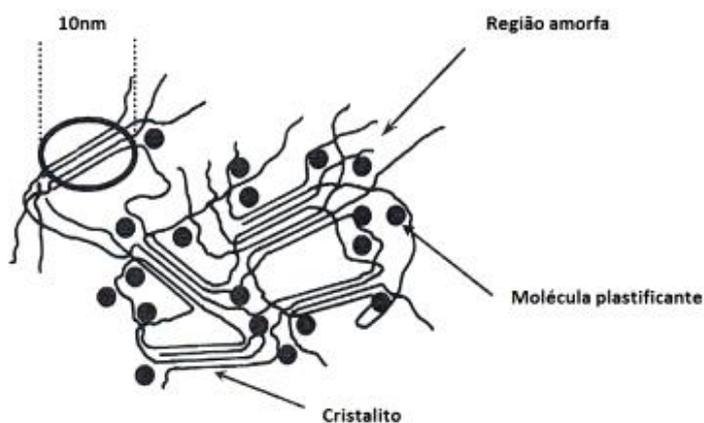


Figura 41 - Representação esquemática da estrutura molecular do PVC flexível [70].

No lado do plastificante, sua densidade, afinidade e sua concentração real determinam a adsorção. Do lado da resina, sua estrutura porosa e área de superfície disponível para adsorção determinam a capacidade de filtração do plastificante no polímero [7]. Como o trabalho em questão foi realizado com formulações utilizando a mesma resina e diferentes plastificantes considera-se que as interações entre plastificante e resina são diferentes entre as amostras devido às diferenças entre os plastificantes. Além disso, Wypych afirma que as moléculas de plastificantes relativamente pequenas (baixa densidade e massa molecular) adicionam um ótimo volume livre ao sistema, assim espera-se que a densidade do composto também seja menor. No entanto, essa expectativa não foi condizente para todas as amostras avaliadas. Apesar disso, é possível concluir que a interação do plastificante com o polímero tem relação direta com a densidade final do produto uma vez que com o aumentando da concentração de plastificante, aumenta-se a flexibilidade, diminui-se a resistência à tração, a dureza e a densidade do produto [70]. Além disso, segundo Coltro et al. [71], um aumento da

densidade pode estar relacionado as interações moleculares entre a fração polar das moléculas do plastificante e a resina do PVC via ligações de Van der Waals e dipolo-dipolo.

Apesar de haver uma diferença mais acentuada entre as densidades dos plastificantes do que as densidades dos compostos plastificados, pode-se concluir que não houve diferença significativa nas densidades dos produtos finais em relação ao composto formulado com o plastificante DOP.

5.1.3 Índice de fluidez

Os resultados do Índice de Fluidez do fundido (MFI) dos compostos de PVC em função do tipo de plastificante estão apresentados na Figura 42.

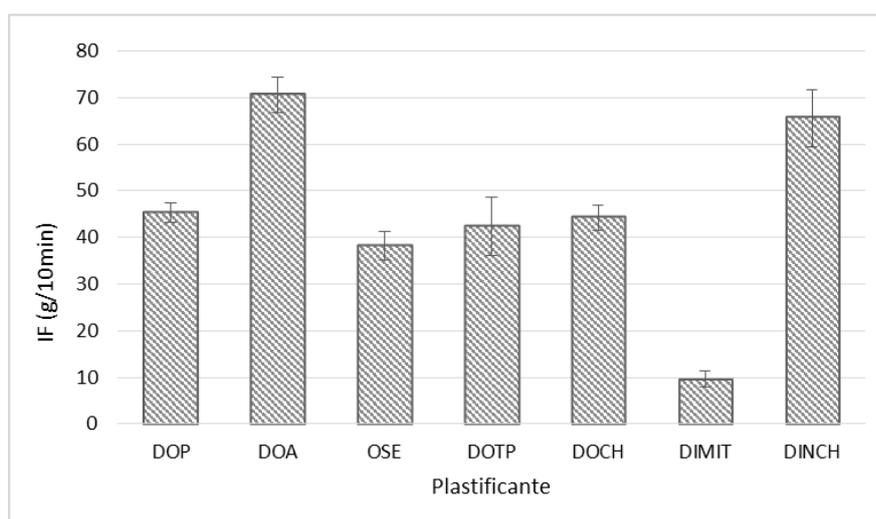


Figura 42 - IF dos compostos de PVC em função do tipo de plastificante usado.

Observa-se que apesar de manter constante o teor de plastificante nas formulações, destaca-se a variabilidade dos resultados do índice de fluidez (IF) entre os compostos. O composto com o plastificante DOA e DINCH apresentaram os maiores valores de IF e o plastificante denominado como DIMIT apresentou um valor bem inferior quando comparado aos demais. Esse baixo valor de IF pode ser devido às interações e/ou entrelaçamentos da cadeia polimérica quando plastificada, ou ainda, devido à alta massa molar deste plastificante, uma vez que, durante o processamento foi observado que tratava-se de um aditivo bem viscoso. Para confirmar esse julgamento, foi realizada uma avaliação em GPC – Cromatografia de permeação em gel, em laboratório externo, comparando o OSE e o DIMIT e verificou-se que o DIMIT possui uma cadeia molecular bem maior que o OSE. Essa característica favorece a formação de reticulações quando o

plastificante é formulado com o polímero PVC. No caso de polímeros, a reticulação ocorre devido à recombinação de dois macro-radicaís de carbono ($R\bullet$) através da formação de ligações covalentes entre estes radicaís, o que pode fornecer uma fração insolúvel, conhecida como fração gel. Em alguns casos, um pequeno grau de reticulação entre as cadeias poliméricas pode afetar drasticamente a força ou a solubilidade de um polímero perdendo a sua fluidez durante o processamento [73]. Além disso, conforme observado no tópico de discussão dos resultados de densidade o composto com este plastificante é o que apresentou maior densidade.

Segundo Rabello [74], a presença de plastificantes aumenta o volume livre e a mobilidade molecular do polímero, facilitando os processos de escoamento no estado fundido. Assim, o índice de fluidez do PVC aumenta consideravelmente com a adição de plastificante em todas as faixas de tensão de cisalhamento aplicadas. Além disso, o aumento da concentração do plastificante tende a reduzir o comportamento pseudoplástico. Esta tendência seria presumível uma vez que a presença de plastificante reduz a densidade de emaranhados moleculares, o principal fator responsável pelo comportamento pseudoplástico. Assim, sabendo-se que a fluidez do material depende da velocidade de cisalhamento das cadeias e principalmente da massa molar, acredita-se que o espaço livre, que garante a fluidez no composto, com o plastificante DIMIT é bem menor em relação aos demais plastificantes. Da mesma forma, era esperado que o DOA tivesse o melhor IF, uma vez que apresentou a menor densidade do composto plastificado. Além disso, segundo os dados apresentados na Tabela 3, é o plastificante de menor densidade. Assim, credita-se ao DOA um maior potencial de plastificação em relação aos demais. É importante destacar que mesmo apresentando fluidez baixa não houve problemas durante o processo de injeção das peças do composto DIMIT.

5.1.4 Reometria rotacional

O perfil da variação da viscosidade complexa em função da frequência angular (taxa de cisalhamento) para cada amostra pode ser visualizado na Figura 43.

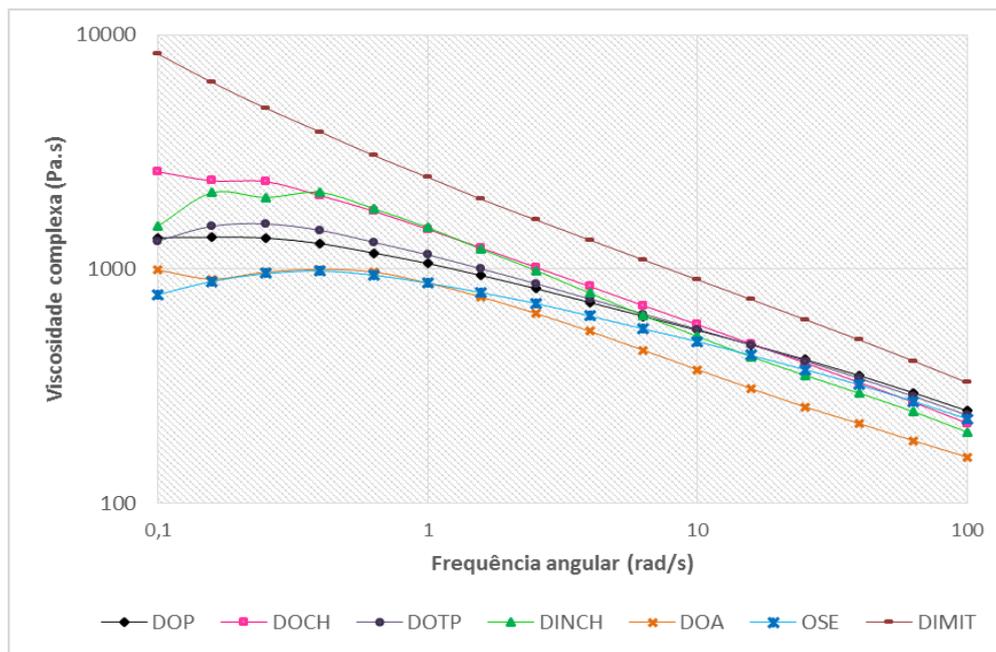


Figura 43 - Viscosidade complexa.

Conforme descrito por Rabello sabe-se que a presença de um plastificante na formulação tende a reduzir a viscosidade do material fundido em todas as faixas de tensão de cisalhamento aplicadas [35]. Assim, pode-se concluir que um comportamento pseudoplástico é observado em todas as amostras avaliadas. Isso acontece porque o processo de cisalhamento orienta as cadeias do polímero e diminui o tempo de sobreposição das cadeias, reduzindo a densidade de emaranhamento das mesmas [75]. Verifica-se ainda na Figura 43, que apesar de apresentarem comportamentos semelhantes as curvas reológicas exibiram diferentes patamares de variação da viscosidade com a frequência. O composto com o plastificante DIMIT apresentou as maiores variações de viscosidade a uma dada taxa de cisalhamento e não apresentou o platô em baixas frequência angulares. Já as amostras com o plastificante DOA e OSE foram as que apresentaram as menores viscosidades iniciais. Desta forma, o composto com DIMIT se mostrou o mais sensível ao aumento da taxa de cisalhamento, como se a amostra tivesse um teor menor de plastificante em relação as demais dificultando a mobilidade dos segmentos das moléculas [75, 76].

Sabe-se que a viscosidade de cisalhamento zero, ou seja, a viscosidade em baixos valores de frequência angular é uma das propriedades mais importantes para fusão e processamento dos polímeros, pois ela é diretamente proporcional à média da massa molar [77]. Uma vez que as amostras avaliadas foram produzidas com a mesma resina de PVC e diferentes plastificantes acredita-se que as propriedades de cada plastificante e a interação entre esse aditivo e o polímero impactam nessa diferença de perfil entre as

amostras. Deste modo, o comportamento da viscosidade complexa é coerente uma vez que o DOA e o OSE possuem as menores massas molares dentre os plastificantes utilizados (Tabela 3) e o DIMIT é o de maior MM entre eles. Baixos valores de viscosidade zero podem representar uma maior interação entre a resina e o plastificante contribuindo para a fluidez do material durante a fusão e facilitando o processamento deste composto enquanto que um plastificante com alta MM, como o DIMIT, pode originar dificuldades durante o processamento deste composto em máquinas industriais.

Segundo Pezzin et al. a viscosidade na fusão depende não apenas das interações polímero-plastificante, mas também do volume livre do sistema, isto é, essa propriedade é uma função complexa de concentração e propriedades térmicas dos plastificantes utilizados na formulação. Desta forma, é difícil descrever a dependência da viscosidade para uma dada taxa de cisalhamento, provavelmente devido à grande estabilidade de algumas junções de rede macromolecular dos compostos de PVC [78].

O teste de reologia permite também avaliar o comportamento da elasticidade dos polímeros no estado fundido através da variação do módulo de armazenamento (G') com a taxa de cisalhamento. Esses dados foram obtidos no mesmo ensaio mencionado anteriormente, e os perfis de cada amostra estão apresentados na Figura 44 a seguir.

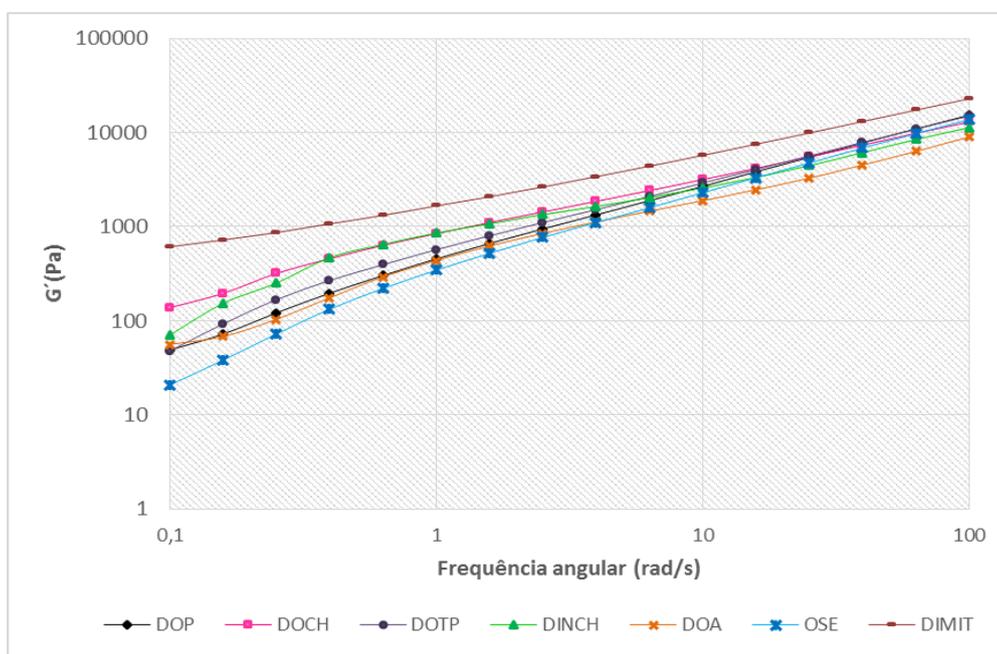


Figura 44 - Avaliação do comportamento elástico do fundido de cada amostra.

Observa-se que o composto com plastificante DIMIT tem os valores mais altos para G' para todas as frequências avaliadas, apresentando uma maior elasticidade em relação às demais.

Para Liang et al. o ponto de cruzamento de G' e G'' ou quando $\tan\delta$ se mantém igual a 1 com a variação de frequência angular significa que há um comportamento de gel do composto, impactado principalmente pela a miscibilidade do plastificante com o PVC. Comparou-se os gráfico de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ de cada amostra (anexo II). A única formulação que apresentou *cross over point* nas condições de análise foi a amostra com o plastificante DIMIT, isto predispõe o composto processado há maiores alterações reológicas e conseqüentemente maiores variações das propriedades mecânicas durante intervenções energéticas no estado fundido. De tal modo, que esse plastificante pode ter algumas limitações para aplicações em formulações de PVC flexível [75].

Quando a transformação do polímero é realizada longe do ponto de gel amplia-se a faixa de processabilidade dos compostos. Portanto, considera-se um bom plastificante para PVC aquele que reduz a viscosidade e a temperatura de processamento das misturas, diminuindo significativamente o risco de decomposição do polímero no equipamento [75]. Neste sentido, os plastificantes DOA e OSE podem ter vantagens de processamento em relação a referência DOP uma vez que mantiveram-se com viscosidades menores que o DOP tanto em baixa quanto em altas frequências.

A Figura 45 apresenta as curvas da variação de $\tan\delta$ (G''/G') fornecidos pelo ensaio. Esta variável possui relação com o tempo de relaxação das moléculas e essa propriedade determinará a resposta do polímero a uma dada deformação ou tensão [79].

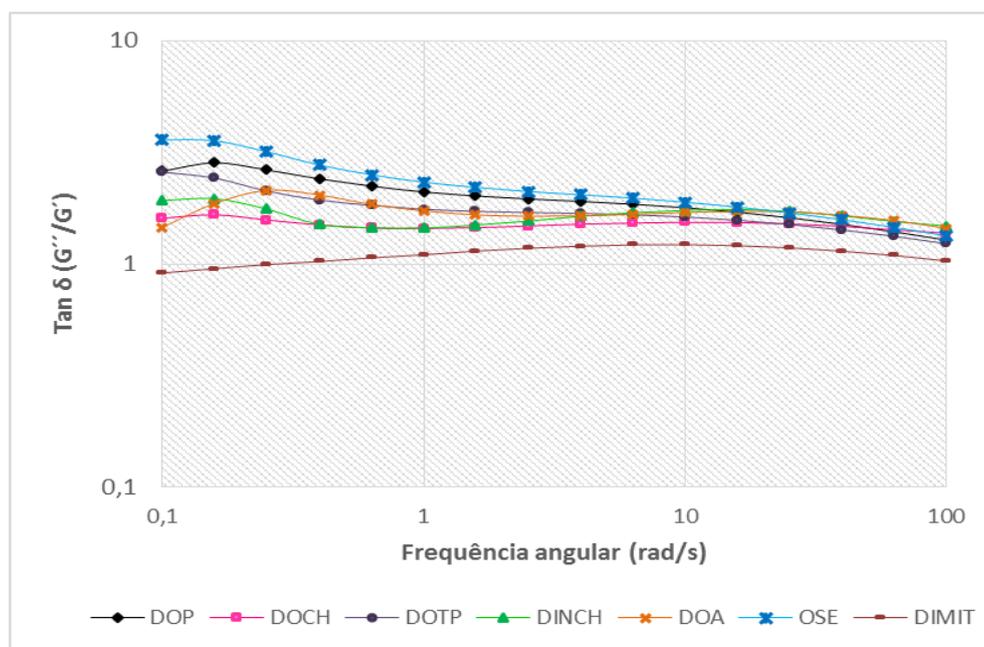


Figura 45 - Gráfico de reometria $\tan\delta$ x frequência angular.

Visto que há uma dependência dos módulos G' e G'' em função da frequência e um $\tan\delta$ que praticamente independente da frequência pode-se concluir, conforme

comentado anteriormente, que a amostra DIMIT possui um comportamento semelhante a um gel. Em seus estudos de reologia em PVC plastificado Liang et al. notaram desempenho semelhante para algumas amostras e atribuíram esse comportamento devido à presença de pequenos cristálicos que atuam como reticulantes físicos (crosslinks entre as cadeias) [75]. Neste caso, a grande cadeia carbônica deste plastificante em comparação aos demais pode estar criando estes pontos de reticulações. Segundo Sugimoto et al. [80] o PVC forma géis em vários plastificantes, isso acontece quando há a formação de redes aleatoriamente reticuladas de fios de PVC flexíveis e domínios de cristais de PVC que funcionam como pontos de reticulação. Igualmente ao observado por Liang et al. para esses autores o ponto de gel crítico é quando G' é igual G'' e $\tan\delta$ é independente da frequência angular aplicada.

5.1.5 Gelificação e fusão

A Figura 46 apresenta as curvas referentes ao comportamento reológico dos compostos avaliados na Haake, conforme metodologia apresentada anteriormente. As avaliações foram realizadas a uma temperatura de 115°C, rotação dos rotores de 25rpm e 74 gramas de amostra.

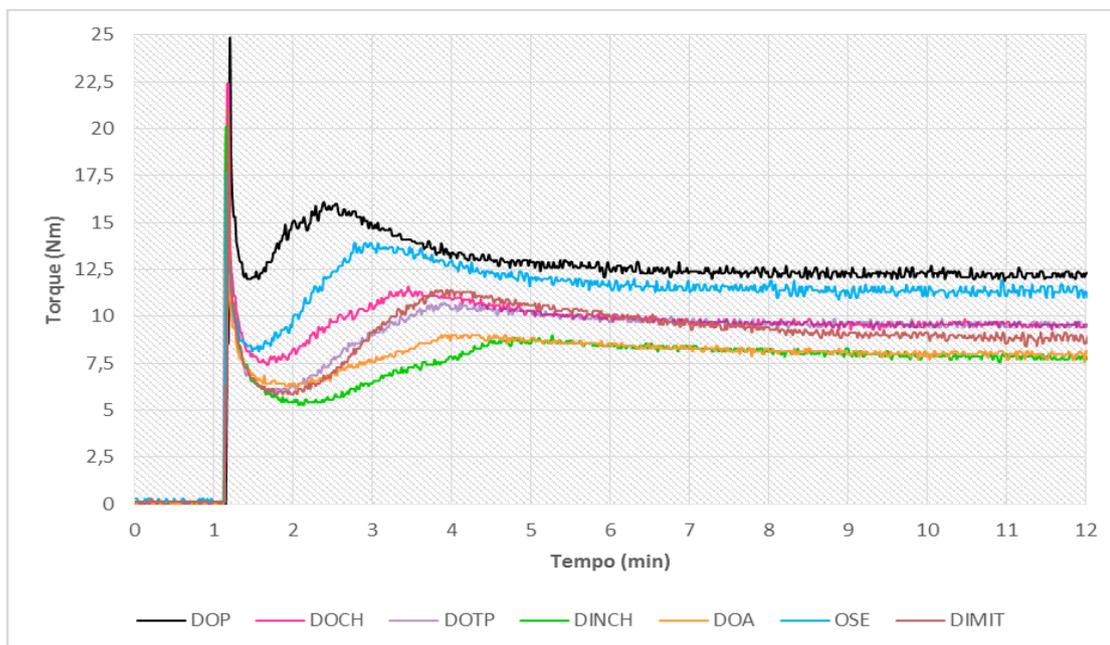


Figura 46 - Resultados dos testes de gelificação e fusão dos compostos.

Através da avaliação do gráfico de sobreposição das análises, pode-se notar que as amostras possuem um comportamento reológico diferenciado.

No reômetro de torque ocorre primeiramente uma quebra das partículas exibindo um aglomerado de partículas primárias. Logo depois se observa que estas partículas se separam umas das outras, e o processo de interdifusão das cadeias poliméricas começa a ocorrer [81]. O primeiro pico na curva de torque em função do tempo, apresentado na Figura 46, chamado de pico de carregamento, representa o torque registrado quando o composto entra na câmara do reômetro. Neste momento ocorre uma compressão e densificação dos grãos iniciais da resina. Posteriormente, uma redução no torque é observada devido a deformação dos grãos em partículas primárias, processo chamado de gelificação. A estrutura granular começa a ser parcialmente destruída ocorrendo à quebra dos grãos, o que oferece uma resistência menor para os rotores do reômetro, reduzindo os valores de torque. Neste caso, nota-se uma diferença em relação às quedas de torque entre as amostras. A amostra com o plastificante DOP obteve a menor queda de torque enquanto a amostra com plastificante DINCH apresentou a maior queda entre as amostras analisadas.

Em seguida o composto começa a se fundir provocando um aumento do torque até ocorrer o que chamamos de pico de fusão onde o composto encontra-se fundido. A partir desse pico, a viscosidade diminui, devido a um aumento na temperatura e também devido ao alto grau de homogeneização do composto fundido. Os resultados de tempo e torque para os processos de gelificação e fusão das amostras estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Tempo para Gelificação e Plastificação das amostras

Amostra	Gelificação		Plastificação	
	Tempo (min)	Torque (Nm)	Tempo (min)	Torque (Nm)
DOP	0,35	12,1	1,29	15,8
DOA	1,0	6,43	3,11	8,84
DINCH	1,17	5,54	3,74	8,57
DOCH	0,67	7,57	2,46	11,4
DOTP	0,79	6,13	2,90	10,6
OSE	0,53	8,31	2,0	13,9
DIMIT	0,92	6	2,93	11,1

Verifica-se no gráfico e na Tabela 7 que o tempo de plastificação (completa fusão) para a amostra com DOP foi menor, em torno de 1,29 minutos, seguida pelo composto com OSE, com 2 minutos. As demais amostras tiveram tempos de fusão de certa forma bem similares, variando de 2,46 a 3,74 minutos, sendo o DINCH o composto que mais demorou para fundir.

Quando a temperatura e a viscosidade das amostras atingem valores constantes, temos o denominado torque de equilíbrio no reômetro que corresponde ao platô nas curvas

apresentadas acima. A partir daí, quando se observa uma inflexão desse platô é porque o composto começa a degradar, ocorrendo o mecanismo de reticulação e o que provocaria um aumento final da viscosidade e conseqüentemente do torque. Essa avaliação será apresentada no tópico de estabilidade térmica dinâmica, uma vez que nas condições da máquina do teste de gelificação e fusão levaria muito tempo para degradação das amostras. No entanto, verifica-se que no teste de gelificação e fusão as curvas atingiram o torque de equilíbrio em tempos semelhantes (aproximadamente 4,5 min). Segundo Laurent a menor densidade aparente dos compostos dentro da câmara pode explicar o processo de fusão mais demorado para algumas formulações. Uma vez que a fusão começa quando há quantidade suficiente de energia para a quebra dos grãos. Uma alta densidade aparente cria maior compactação, mais cisalhamento e maior acúmulo de calor na câmara [82].

A extensão da quebra de partículas de PVC é principalmente ditada pela quantidade de energia introduzida no material processado [82], esses valores estão apresentados nas tabelas do anexo III. Como o teste foi efetuado a temperatura constante a tensão de cisalhamento está relacionado ao torque da máquina e este definirá a facilidade da quebra das partículas e interdifusão do plastificante na cadeia de polímero durante o teste. Verifica-se que uma energia maior precisou ser absorvida pelo composto com plastificante DIMIT para que as partículas de PVC se fundissem. Isso pode ser um aspecto ruim quando se trata de um processo produtivo.

5.1.6 Cor dos plastificantes e das amostras processadas

A Figura 47 mostra as diferenças visuais da cor dos plastificantes utilizados na preparação dos compostos estudados.



Figura 47 - Espectroscopia de UV-vis dos plastificantes testados.

Nota-se que quatro dos plastificantes estudados apresentam cor similar ao plastificante de referência DOP, exceto o OSE Olvex 51 e o plastificante DIMIT que apresentam visualmente uma diferença de cor em relação aos demais plastificantes, essa diferença pode estar relacionada a procedência desses óleos que são de origem vegetal e passaram, portanto por um processo de refinamento diferenciado. Segundo Wypych (2004), durante a produção industrial de um plastificante a cor pode ser melhorada através da remoção de oxigênio dissolvido no meio através do uso de um álcool, reduzindo a formação de produtos coloridos que reduzem a qualidade do plastificante ou exigem processo mais rigorosos de pós tratamento [7].

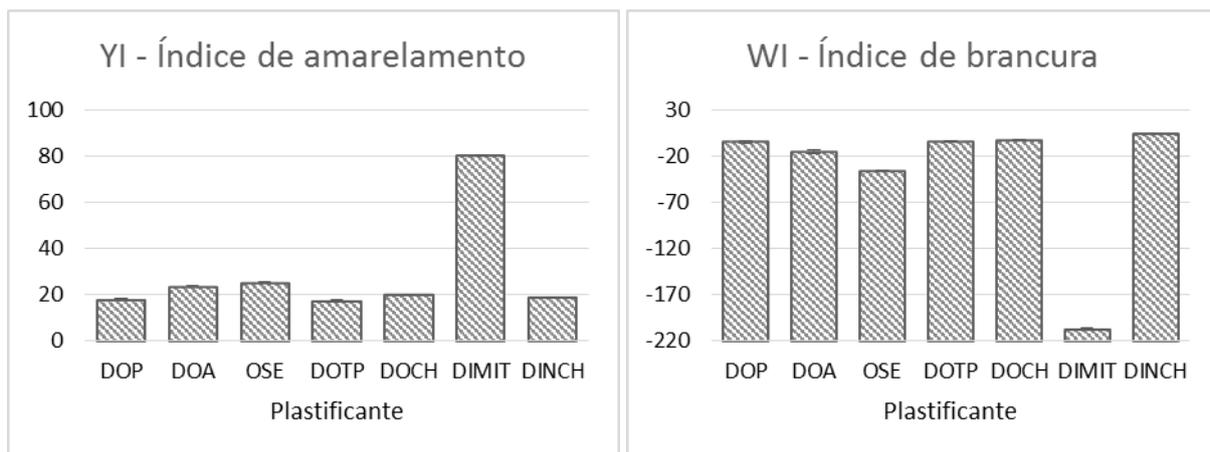
Vale ressaltar ainda que a exposição prolongada do plastificante ao calor afeta suas propriedades físicas e químicas. Isso também é importante no que diz respeito ao armazenamento pós-produção. Se os tambores são armazenados expostos à luz solar direta, a cor do plastificante provavelmente se degradará e desenvolverá um odor desagradável que afeta a qualidade do produto final. Normalmente, pequenas diferenças na cor dos plastificantes não afetam a cor do composto, mas um aumento significativo pode ser um indicativo de contaminação do produto, podendo impactar nas propriedades elétricas, bem como na estabilidade a luz ou ao calor [27].

Deve ser reconhecido que a cor ou, mais precisamente, a ausência de cor é um parâmetro crítico para muitas aplicações de PVC flexíveis. Uma série de aplicações comuns as composições plastificadas de PVC são desejavelmente incolores e claras, como por exemplo a fabricação de tubos de plástico transparente para uso médico ou filmes. Sendo os plastificantes um dos principais componentes da formulação com o PVC, esses aditivos que podem influenciar fortemente na cor final do produto [83]. Na Figura 48 podemos observar que não houve diferença visual de cor significativa entre os plastificantes que apresentação cor semelhante ao DOP, no entanto, os compostos com OSE e DIMIT apresentaram colorações mais amareladas para a cor do composto processado.

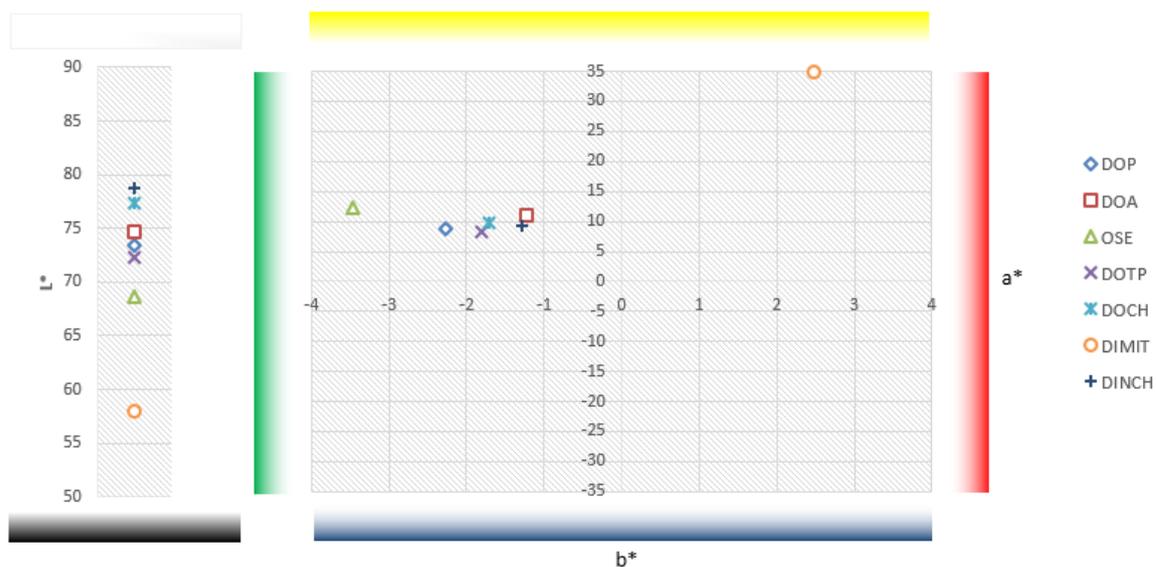


Figura 48 - Comparativo de cor via UV-vis das placas dos compostos de PVC com os diferentes plastificantes.

A avaliação via UV-vis da cor é uma avaliação subjetiva, por esse motivo foi utilizado métodos instrumentais para mensurar a cor dos compostos. Nesse estudo, foi adotado o sistema CIElab, que mede a cor através de três parâmetros: L, a e b e emite também os resultados de Yellow Index (YI) e Whiteness Index (WI) que compara a tendência da amostra para uma cor mais amarela e branca respectivamente. Os dados obtidos na análise de cor são mostrados na Figura 49.



(a)



(b)

Figura 49 - Avaliação de cor nas peças injetadas – (a) Yellow e White Index, (b) L.a.b.

Através da Figura 49 (a) verifica-se que os parâmetros de cor YI e WI tiveram pouca variação nas amostras avaliadas, com exceção do composto plastificado com o DIMIT que apresentou YI significativamente superior e WI inferior em relação as demais amostras avaliadas. Além disso, os parâmetros L, a*, b*, apresentados na Figura 49 (b), mostram que o produto que contém esse aditivo possui uma cor com tendências bem mais

cinza, amarela e vermelha quando comparado as outras avaliações. Destaca-se aqui que o produto contendo o OSE como plastificante apresentou um resultado de cor a^* bem inferior aos outros, ou seja, é uma amostra que tende mais ao verde na escala desse parâmetro. Os resultados numéricos destas avaliações estão apresentados no anexo IV deste trabalho.

Brilho, opacidade e cor são características importantes para os polímeros, principalmente para aqueles que vão ser utilizados como embalagem, como é o caso de PVC flexível, pois a transparência é importante para aqueles produtos que precisam ser visualizados pelo consumidor. Já para os produtos sensíveis à fotodegradação, é importante que a embalagem seja opaca. A Figura 50 apresenta os resultados de brilho, opacidade e claridade avaliadas de acordo com as metodologias apresentadas anteriormente.

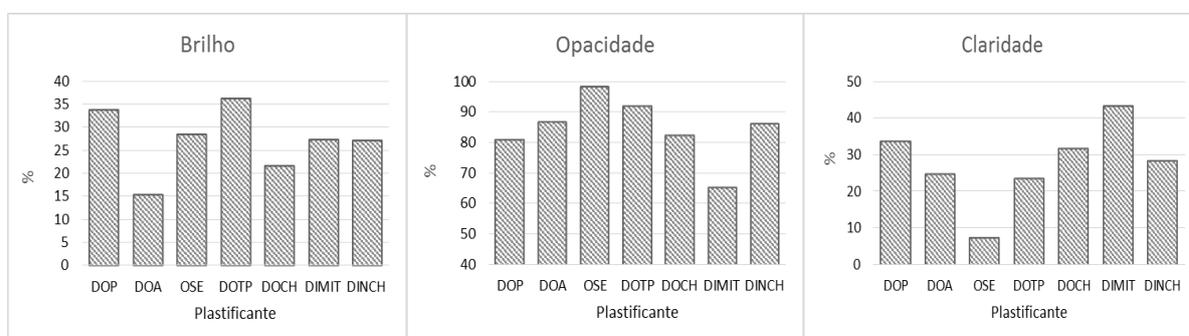


Figura 50 - Resultados dos parâmetros de brilho, opacidade e claridade.

O resultado de brilho está associado a proximidade dos índices de refração do plastificante com o PVC, já que quanto mais próximo for o índice desses componentes melhor será o brilho no produto final [27]. Em relação às propriedades óticas observam-se grandes variações entre os resultados. O composto com plastificante DOA aponta como a amostra de menor brilho enquanto que a amostra com DOTP é a de maior valor. A amostra contendo o plastificante DIMIT apresentou a menor porcentagem de opacidade, seguida do composto com DOCH que foi equivalente ao com DOP, os outros plastificantes apresentaram opacidades maiores que a referência. Além disso, a amostra com DIMIT foi a que apresentou o maior valor de claridade, sendo que apenas essa amostra teve um valor maior que a amostra com DOP. A Figura 51, ilustra a transparência de placas das amostras através da percepção visual.



Figura 51 - Indicação visual da transparência dos compostos de PVC.

De acordo com a Figura 51 os compostos com plastificante DOA, DINCH, DOCH e DOTP apresentaram transparência similar ao DOP com destaque para o composto com DOCH que apresentou resultado visual equivalente ou até melhor que ao composto referência. Contudo, os compostos com OSE e com DIMIT tiveram resultados visuais piores que a referência. Comparando a Figura 51 com os dados medidos de opacidade conclui-se que há uma maior transparência para o composto com DIMIT e possivelmente o parâmetro de cor afeta essa percepção visual. Van et al. [83], avaliaram parâmetros de cor para validar um plastificante substituinte de éster de ftalato afim de empregá-lo comercialmente para plastificar PVC e igualmente encontraram alternativas ao DOP com resultados de cor similares a esta referência. Desta forma, essa avaliação é uma importante característica quando do estudo de plastificantes alternativos. Aspectos negativos dessas propriedades podem ser contornados quando a aplicação é em produtos opacos e/ou coloridos ou ainda via a utilização de aditivos especiais.

5.1.7 Dureza Shore A

A Figura 52 mostra os valores de dureza, medidos na escala Shore A, para os diferentes compostos.

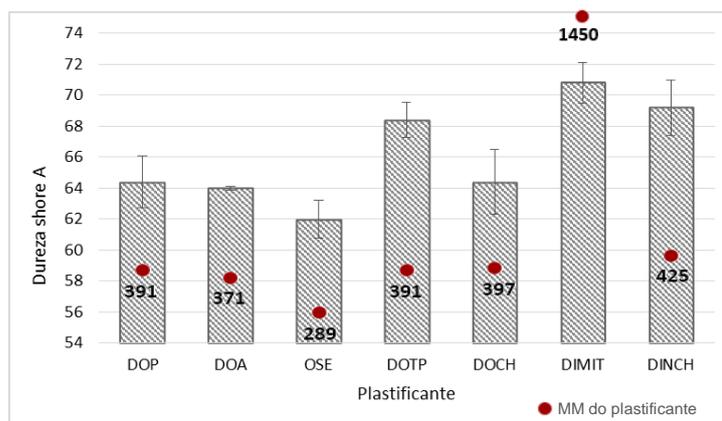


Figura 52 - Dureza Shore A das amostras de PVC com diferentes plastificantes.

Sabendo-se que a eficiência do plastificante pode ser quantificada em função da dureza [84] e esta eficiência está associada ao grau de volume livre da matriz do PVC [41]

acredita-se que pelos resultados de dureza os compostos com os plastificantes DIMIT, DINCH e DOTP apresentam menor eficiência de plastificação do que o DOP para uma mesma concentração de aditivo. Por conseguinte, o DOA e o OSE apresentaram maior eficiência pois os valores de dureza foram menores para esses compostos. Já o DOCH apresentou resultados semelhante a referência.

Wilson [85] apresentou em seu estudo a variação das propriedades mecânicas e de dureza de diferentes plastificantes utilizados em formulações de PVC e concluiu que os resultados dessas propriedades estão intrinsecamente ligados à estrutura do plastificante e sua quantidade. Plastificantes de maior massa molar e contendo grupos laterais volumosos apresentaram menor eficiência de plastificação e, portanto, durezas maiores no produto final além de existir o efeito da reticulação citado anteriormente que influenciam nesse comportamento. Desta forma, de acordo com os valores de MM fornecidos na Tabela 3, os resultados estão coerentes com o esperado.

A presença do plastificante na formulação reduz a dureza devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas [86]. Igualmente Haciko e Rodolfo [87] observaram em seus estudos que existe uma relação direta entre a flexibilidade do polímero e as análises de dureza do composto plastificado, já que a eficiência na plastificação está relacionada a interação entre a matriz polimérica e o plastificante, que promove um aumento na distância entre as cargas eletrostáticas presentes na estrutura da molécula do PVC. Além disso, estudos demonstram que a dureza do material interfere diretamente em suas propriedades mecânicas, afetando o módulo de rigidez, a tensão de ruptura e seu alongamento, assim como outras propriedades [15, 88]. Assim, observando-se a Figura 52, pode-se concluir que o composto com o plastificante OSE apresenta maior flexibilidade em comparação as demais amostras avaliadas, uma vez que apresentou menor dureza. Contudo, essas conclusões deverão ser validadas e comparadas com outras técnicas uma vez que algumas das amostras podem ser consideradas semelhantes já que a norma estabelece um desvio padrão de ± 5 para a assertividade dos valores de dureza.

5.1.8 Resiliência

Os resultados dos testes de resiliência, realizados segundo a metodologia apresentada previamente, estão apresentados na Figura 53 a seguir.

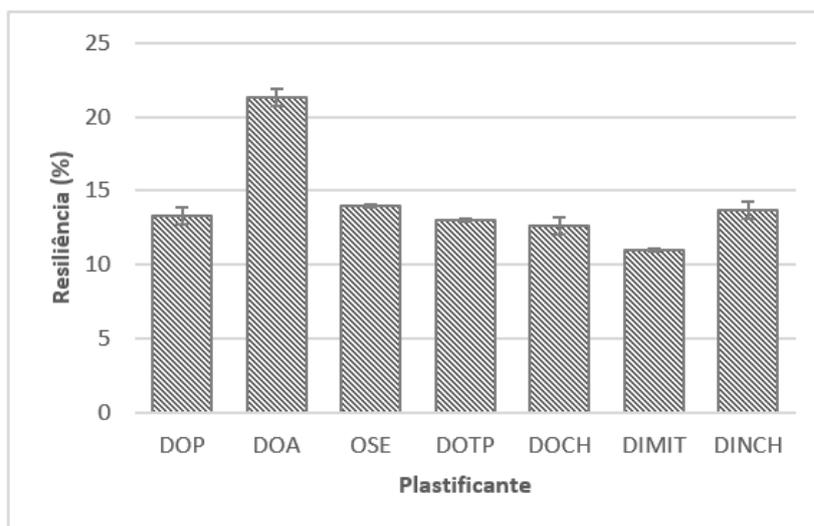


Figura 53 - Resultados da avaliação de resiliência das formulações avaliadas.

Nota-se que a amostra DOA foi expressivamente mais resiliente que as demais enquanto que a formulação com DIMIT é a que possui menor porcentagem de resiliência. Um material perfeitamente elástico tem uma resiliência de 100% enquanto que um perfeitamente absorvedor tem 0% de resiliência. Essa propriedade é importante dependendo da aplicação final do PVC e normalmente para aplicações flexíveis espera-se uma resiliência maior do material. Além disso, essa propriedade é justificada pela melhor flexibilidade das cadeias macromoleculares do polímero [89] consequência de uma boa interação entre o plastificante e a resina PVC. Assim, semelhante aos resultados de dureza, esse teste confirma a boa interação do plastificante DOA para aplicação de PVC flexível, uma vez que essa amostra teve o melhor resultado de resiliência. Igualmente, a amostra com DIMIT apresentou o pior desempenho nesta avaliação.

5.1.9 Resistência a abrasão

A Figura 54 apresenta os resultados de perda de massa por desgaste abrasivo para cada formulação avaliada.

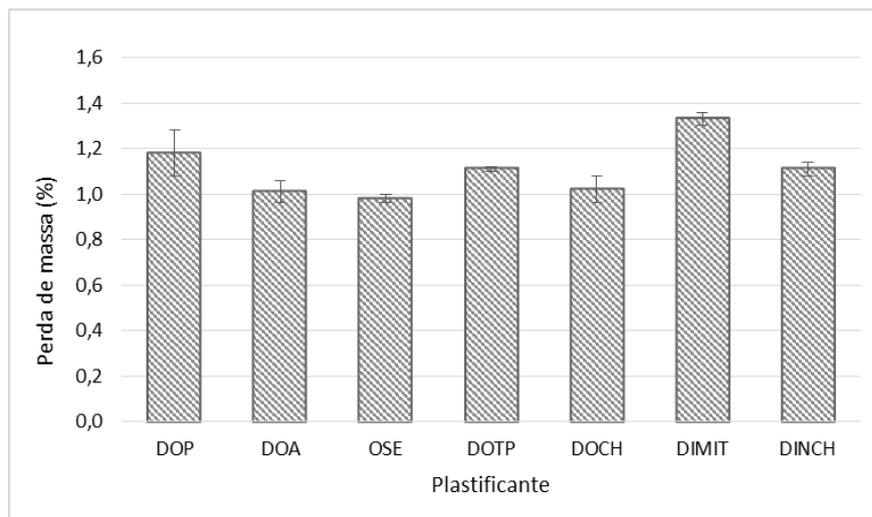


Figura 54 - Resultados dos testes de desgaste por abrasão dos compostos de PVC.

Nota-se que o composto com plastificante DIMIT foi o material que apresentou maior diferença percentual de massa antes e após o teste e que os demais plastificantes avaliados tiveram resultados inferiores ao da referência DOP. Isso comprova que os efeitos de reticulação comentados anteriormente podem sim acontecer, mas de forma parcial e não total, uma vez que houve perda de plastificante para o meio.

O aumento da dureza acarreta em perda de resistência ao desgaste abrasivo. Isso provavelmente pela sua influência nas propriedades de elasticidade do material [90], desta forma, como o composto com DIMIT apresentou o maior resultado de dureza e menor resiliência esperava-se um maior desgaste deste material por abrasão conforme evidenciamos nos resultados apresentados na Figura 54. Igualmente Shipway e Ngao [91] concluíram em seus estudos que a taxa de desgaste aumenta com a dureza do polímero. Eles observaram também que polímeros de alta dureza estão ligados com o baixo alongamento à fratura, tornando um fator predominante no comportamento desse material durante um teste de abrasão.

5.1.10 Tração

A Figura 55 ilustra as curvas comportamentais de tensão em função da deformação dos compostos com os diferentes plastificantes.

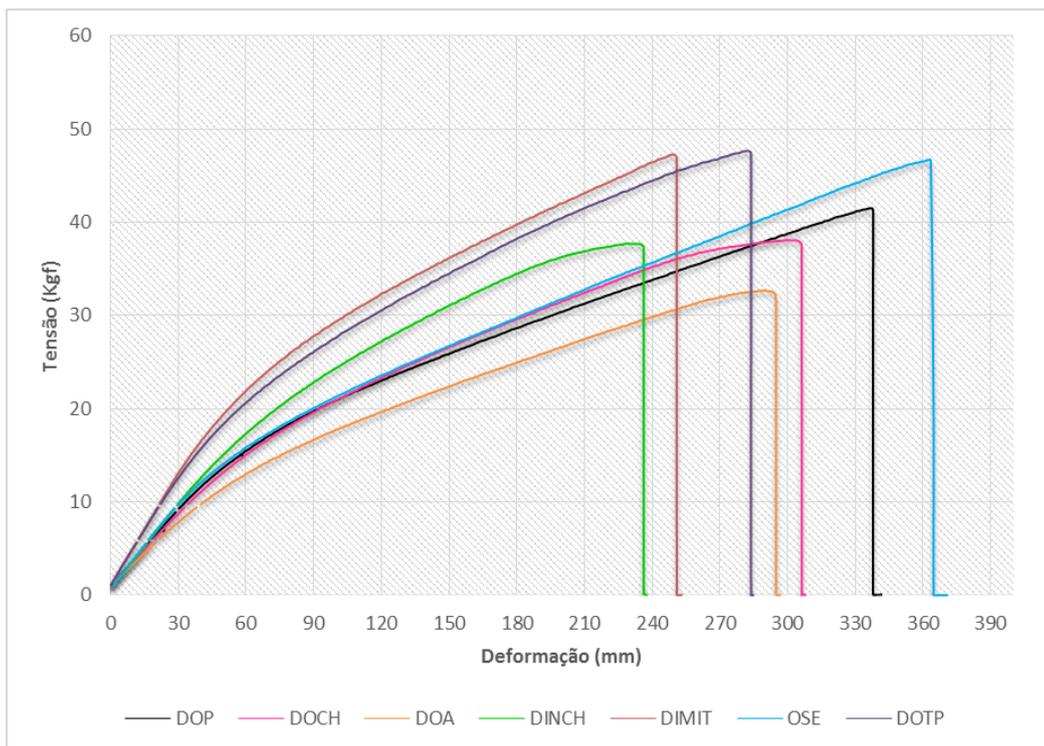


Figura 55 - Ilustração das curvas comportamentais de tensão em função da deformação das formulações com os diferentes plastificantes.

A Tabela 8 apresenta os valores médios das propriedades mecânicas das diferentes formulações com PVC.

Tabela 8 - Valores médios e desvio padrão das propriedades mecânicas das amostras obtidas pelo ensaio de tração.

Plastificantes	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
DOP	9,7 ± 0,1	600 ± 20	2,3 ± 0,2
DOCH	8,9 ± 0,2	502 ± 38	2,6 ± 0,3
DOA	7,6 ± 0,1	491 ± 29	2,6 ± 0,9
DINCH	8,6 ± 0,6	419 ± 33	3,1 ± 0,1
DIMIT	10,8 ± 0,7	467 ± 29	3,6 ± 0,7
OSE	10,1 ± 1,1	632 ± 94	2,4 ± 0,9
DOTP	11,1 ± 0,2	504 ± 19	3,3 ± 0,2

Para melhor visualização dos resultados a Figura 56 ilustra os resultados apresentados na Tabela 8.

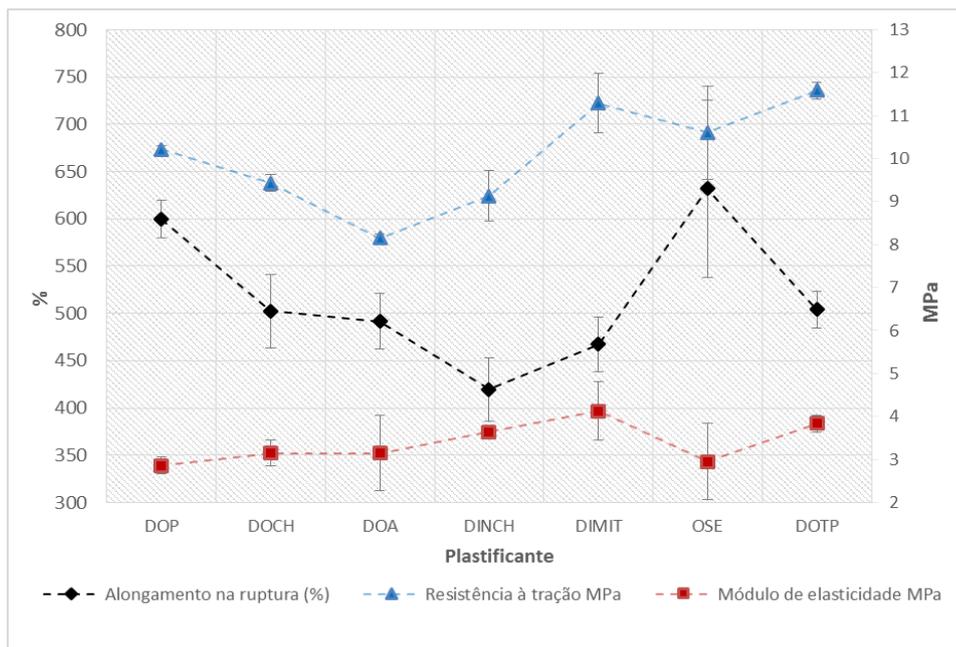


Figura 56 - Propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade das diferentes formulações.

Os resultados de recuperação do alongamento após rompimento das amostras nas avaliações de tração, estão apresentados na Figura 57. Em (a) as médias, em centímetros, e desvios padrões para as medidas realizadas logo após o teste de tração e depois de 48 horas e em (b) os deltas, em cm, dessas duas medidas em relação a medida inicial de 4cm.

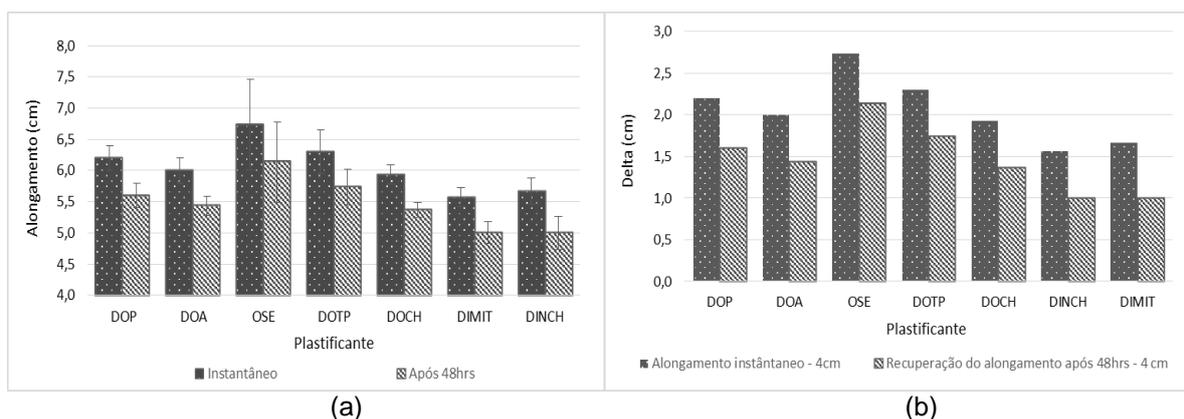


Figura 57 - (a) Elongações avaliadas instantaneamente e após 48hrs da análise de tração (b) Deltas, em cm, relação a medida inicial de 4cm.

Quando a deformação é de natureza elástica, os átomos são deslocados de suas posições originais (de equilíbrio) pela aplicação de uma tensão externa. Porém, quando esta tensão é retirada, os átomos voltam às suas posições originais em relação aos seus vizinhos e o material recupera suas dimensões originais [92]. Como a deformação elástica sofrida é diretamente proporcional a tensão aplicada esperava-se que as amostras que

romperam a uma tensão maior tivessem maior delta entre as medidas de alongação. Conforme evidenciado nos gráficos acima os compostos com DIMIT, DOTP e OSE foram os que apresentaram as maiores trações de ruptura e destas amostras o OSE e o DOTP apresentaram os maiores deltas de alongação, tanto para as avaliações realizadas após o teste de tração como 48 horas depois. Já a amostra com o plastificante DIMIT apresentou alongação instantânea apenas superior ao DINCH. No entanto, após 48hrs as duas amostras apresentaram resultados de alongação similares. Esses resultados evidenciam menor poder de deformação elástica do composto com DIMIT em relação as demais amostras. Verifica-se também que a amostra com menor tração de ruptura é o composto com DOA e menor delta de alongação é representada pela amostra com plastificante DINCH.

Avaliando-se os resultados de alongamento na ruptura (Figura 56) constata-se que a formulação com o plastificante OSE apresentou o maior valor dessa propriedade, no entanto, esta amostra obteve um valor semelhante a referência DOP, enquanto que as demais resultaram em alongamentos de valor abaixo do patamar destas duas amostras. O gráfico apresentado na Figura 58 (a) mostra que houve correlação entre as avaliações de alongamento na ruptura do teste de tração e as medidas de alongações efetuadas após o teste.

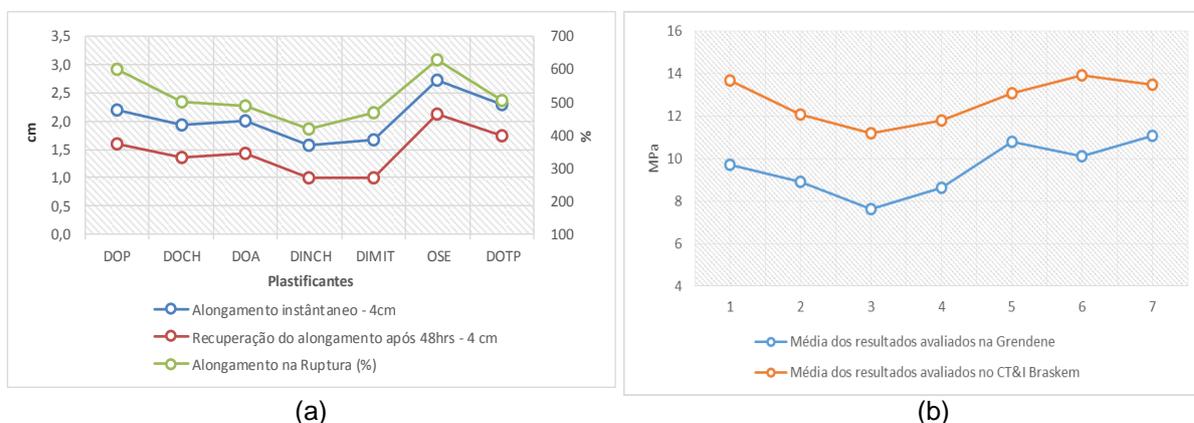


Figura 58 - (a) Correlação entre os ensaios que avaliam alongação das amostras (b) Correlação dos valores de tensão na ruptura de cada amostra entre os dois testes realizados.

Observa-se pela Figura 56 que possivelmente os plastificantes DOP e OSE apresentaram uma maior eficiência na plastificação do material uma vez que possuem os maiores valores de alongamento na ruptura dentre todas as avaliações. De acordo com Wilson, possivelmente as estruturas químicas destes promoveram maior interação entre a matriz polimérica e os plastificantes [85]. Além disso, evidencia-se que as resistências à tração entre as formulações apresentaram diferenças significativas.

Quanto ao módulo de elasticidade, observa-se que a amostra com o plastificante DIMIT apresentou média superior às demais enquanto que a amostra referência apresentou o menor valor entre as formulações avaliadas.

Segundo Shah et al., a variação na estrutura química do plastificante, como por exemplo a polaridade da molécula, apresenta influência sobre as propriedades mecânicas, entre eles a diminuição do alongamento na ruptura e aumento da resistência à tração. Segundo o autor a polaridade do plastificante, faz aumentar a densidade de energia coesiva (intensidade das atrações intermoleculares), de modo que, com maior polaridade, os materiais tendem a manter-se unidos mais fortemente, com isso, a mobilidade da cadeia e, portanto, a flexibilidade do composto é reduzida. O contrário acontece para os valores dessas propriedades quando se tem uma alta eficiência de plastificação, devido ao deslizamento fácil de cadeias de polímero entre si. Neste caso, observa-se um aumento do alongamento na ruptura e uma diminuição da resistência a tração do corpo de prova [93].

Segundo Madaleno [15], o módulo de elasticidade entre as composições possuem correlação com os valores de dureza das formulações. Deste modo, era esperado que a formulação contendo o DIMIT apresentasse um valor de módulo maior quando comparada as demais amostras, uma vez que a média dos resultados de dureza desta formulação também foi maior (Figura 52). Do mesmo modo, pode-se dizer que a formulação com menor valor de dureza, OSE, apresentou um dos menores valores de módulo de elasticidade, já que para esta amostra o desvio padrão da análise foi maior que a com DOP que teve valor médio semelhante. Além disso, similar ao observado por Krauskopf [88], os plastificantes que apresentaram resultados equivalentes de dureza, exibiram resultados similares para alongamento e resistência à tração na ruptura.

Como foram avaliados apenas 3 corpos de prova de cada formulação nos testes mecânicos realizados no Centro de Desenvolvimento da empresa Grendene, optou-se por revalidá-los em outro laboratório (CT&I – Braskem) através da avaliação de tração de crepes calandrados e estampados conforme modelo VI da mesma norma. Os resultados deste segundo teste com as mesmas formulações (anexo V) mostram forte correlação com os valores apresentados neste tópico. O gráfico da Figura 58 (b) apresenta os resultados médios de tensão na ruptura para os dois testes realizados. Percebe-se assim, que houve um comportamento similar entre os valores encontrados nas avaliações. Desta forma, optou-se em registrar os testes feitos na Grendene uma vez que as amostras injetadas dão mais robustez ao corpo de prova.

5.2 MEV

Com o objetivo de verificar as interações de cada plastificante no processado de PVC avaliou-se a parte interna de amostras injetadas em duas diferentes regiões após quebra criogênica. Essas avaliações podem indicar diferenças de comportamento quando da fratura do material. As imagens visualizadas no microscópio eletrônico de varredura estão apresentadas nas figuras abaixo. As micrografias das amostras cortadas via navalha se encontram no Anexo VI deste trabalho, e nelas não foram observadas diferenças significativas entre as regiões avaliadas.

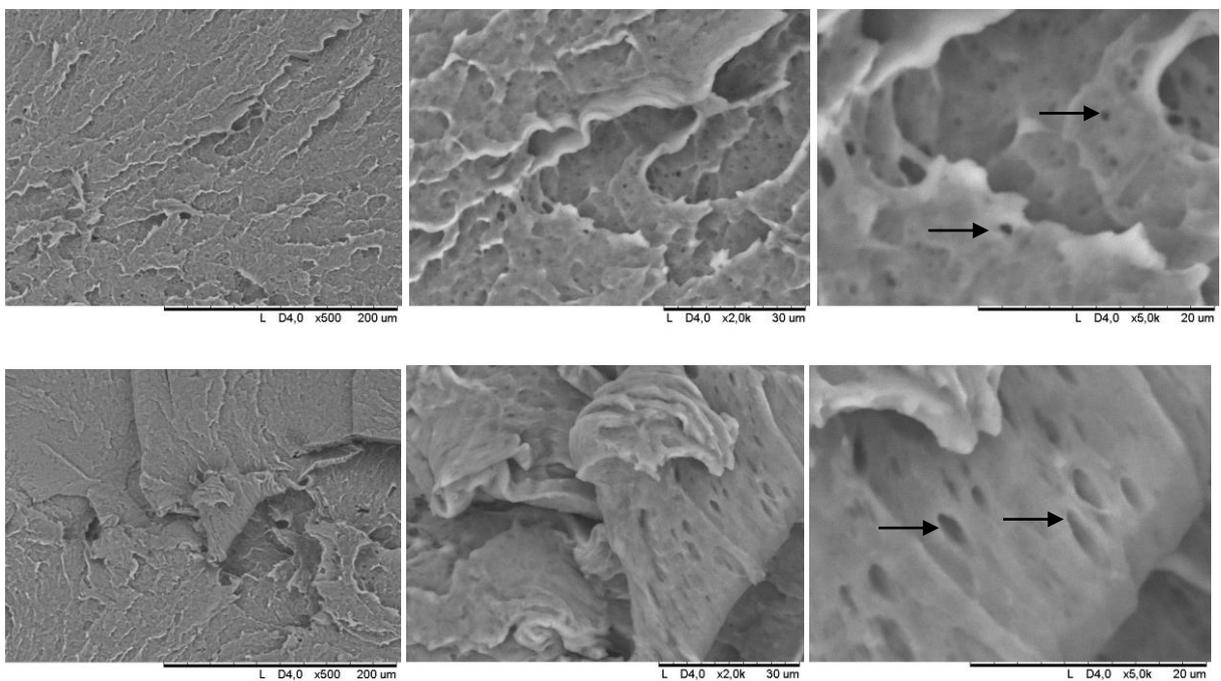


Figura 59 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DOP.

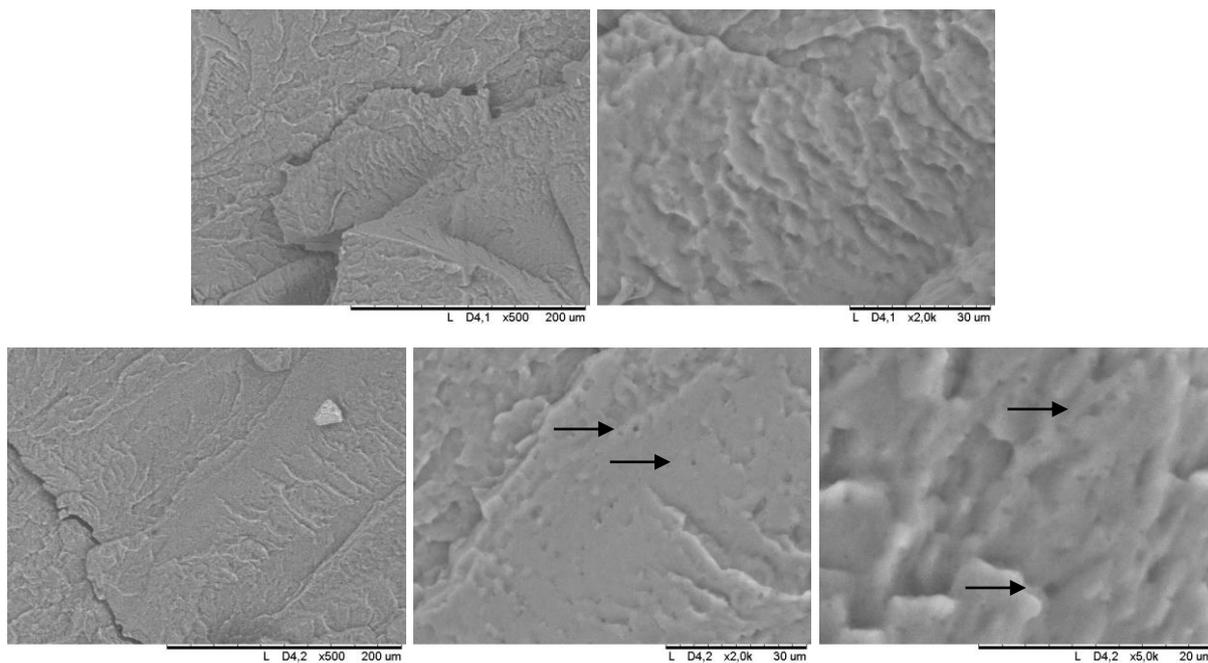


Figura 60 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DINCH.

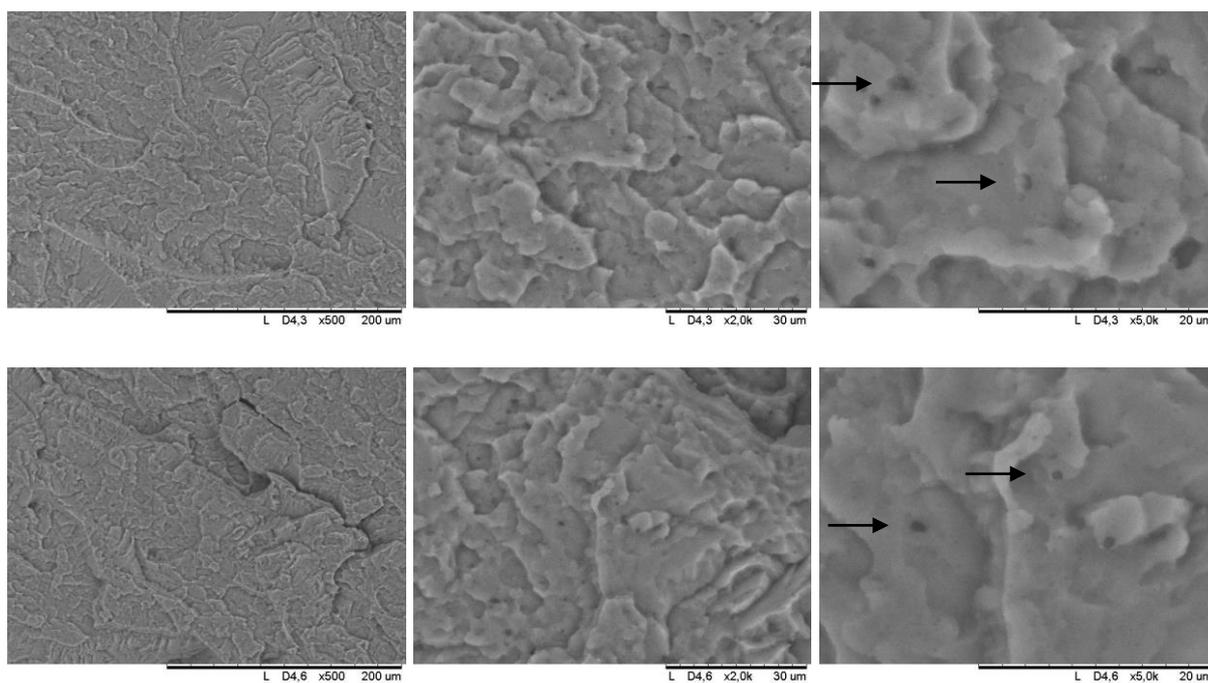


Figura 61 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante OSE.

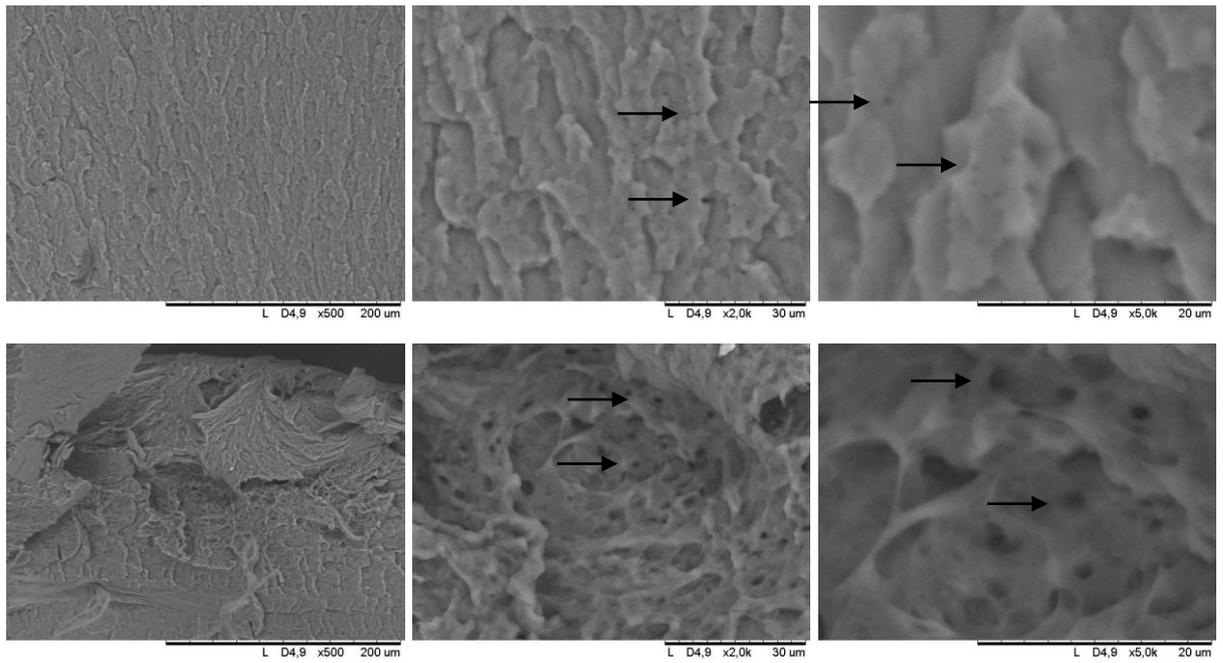


Figura 62 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DOA.

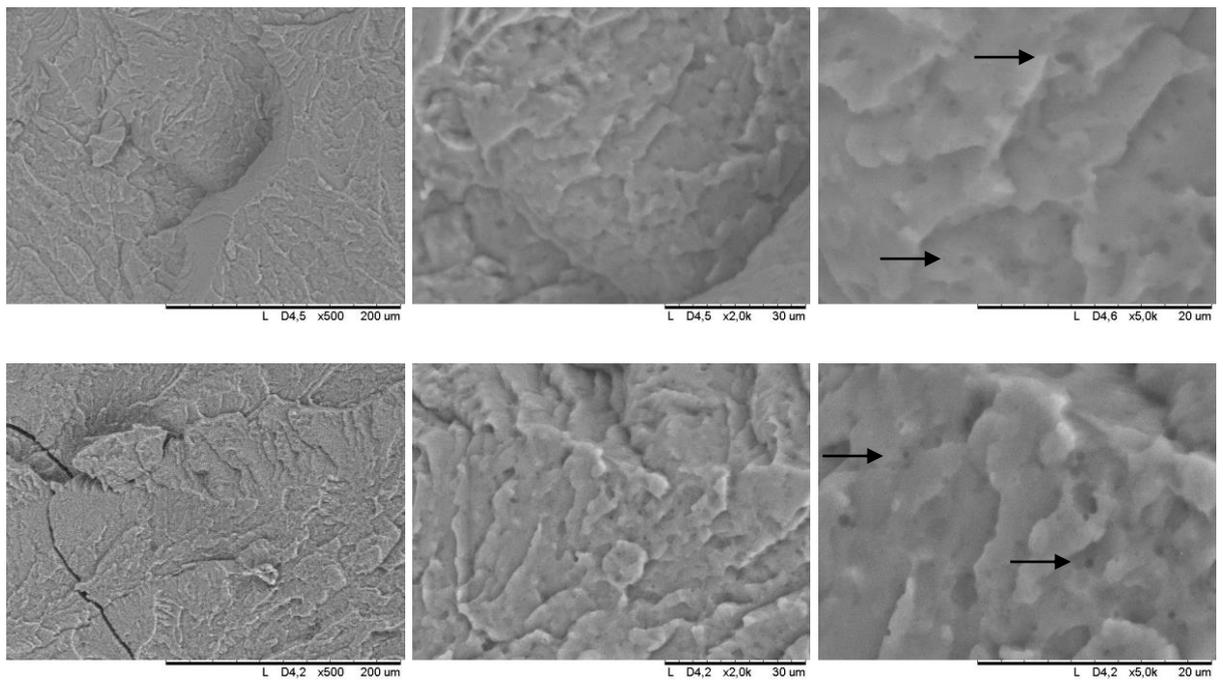


Figura 63 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DOCH.

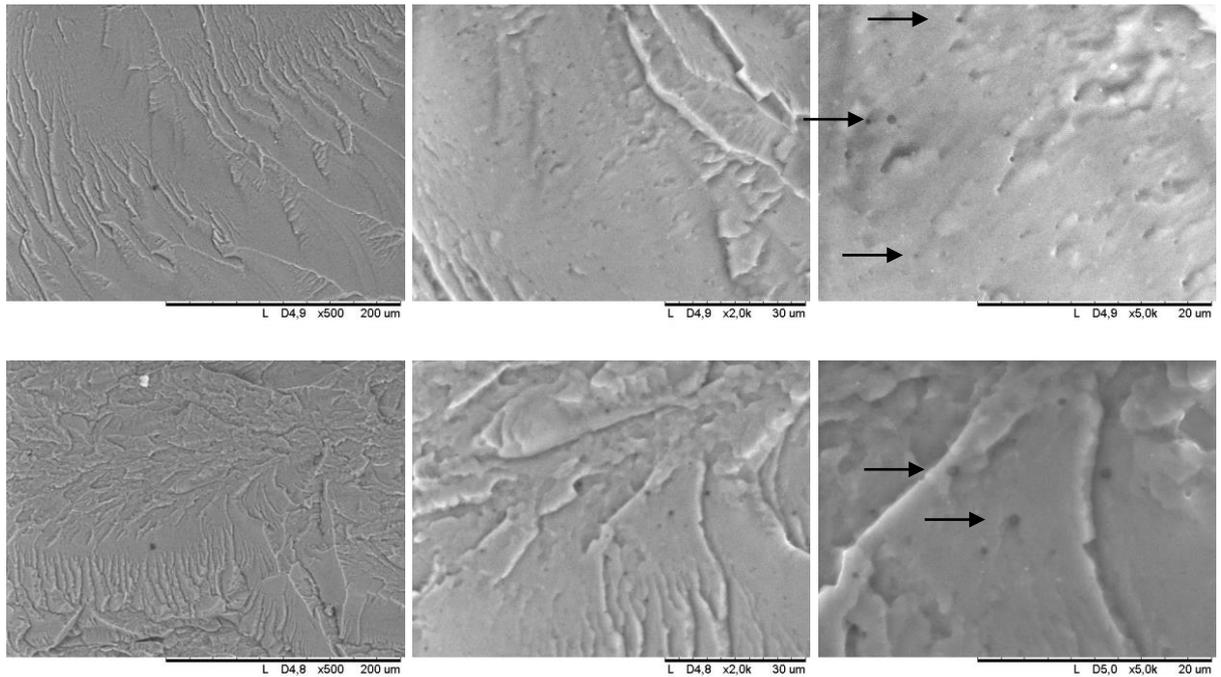


Figura 64 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DIMIT.

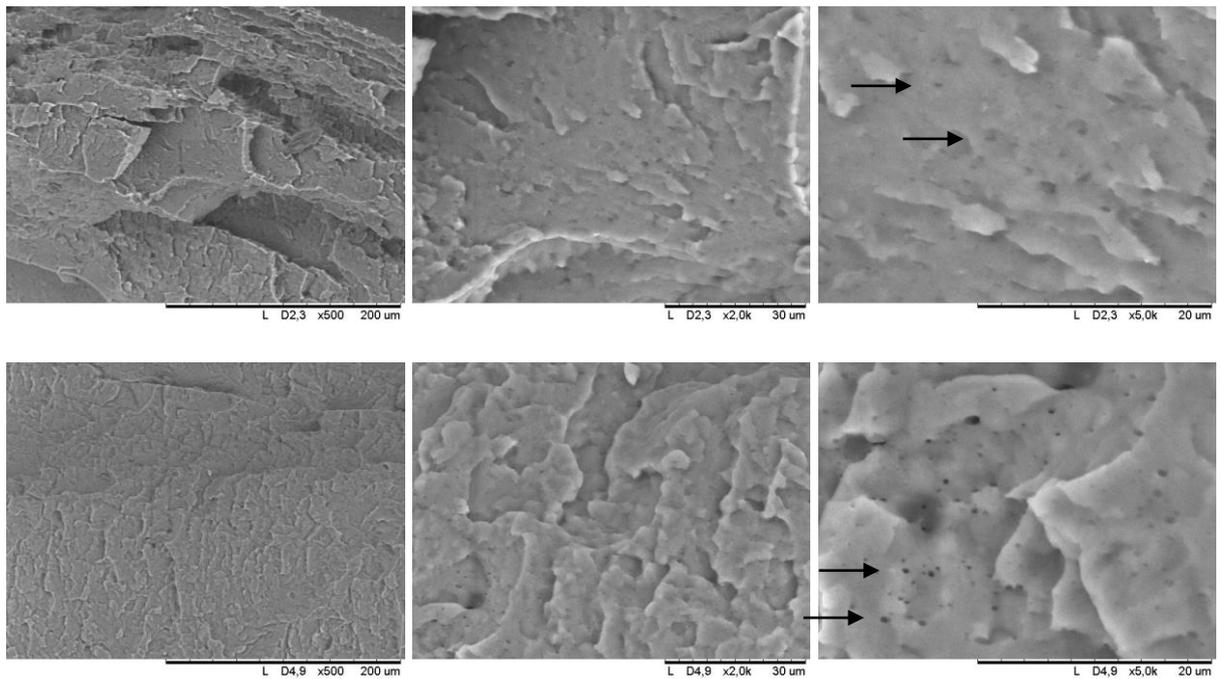


Figura 65 - Micrografias da fratura criogênica da amostra de PVC com plastificante DOTP.

Nestas condições para todas as amostras é possível observar a presença de pequenas gotículas. De acordo com o observado por Madaleno [15] muito provavelmente essas gotículas tratam-se da exsudação do plastificante no polímero. As amostras com plastificante DINCH e DOCH apresentam quantidade mais sutil da presença dessas

gotículas. Acredita-se também que estas gotículas evidenciam que o plastificante está fazendo sua função que é de separar as macromoléculas. No entanto, quanto maior a presença dessas gotículas na superfície do material observado mais provável será a migração para superfície caracterizando a exsudação do plastificante na amostra. Titow [94] avaliou que a compatibilidade com a matriz, no caso o PVC, é característica fundamental para uma dada substância ser considerada plastificante para este polímero. E sua permanência de maneira estável é característica de extrema importância para o desempenho desta formulação, evitando assim uma possível exsudação.

Outra avaliação realizada via microscopia foi a absorção de plastificante pela resina. Neste teste uma pequena amostra da resina foi imersa em cada plastificante à 80°C e permaneceram em avaliação por 10min em temperatura constante. A Figura 66 apresenta as imagens referentes a essa análise.

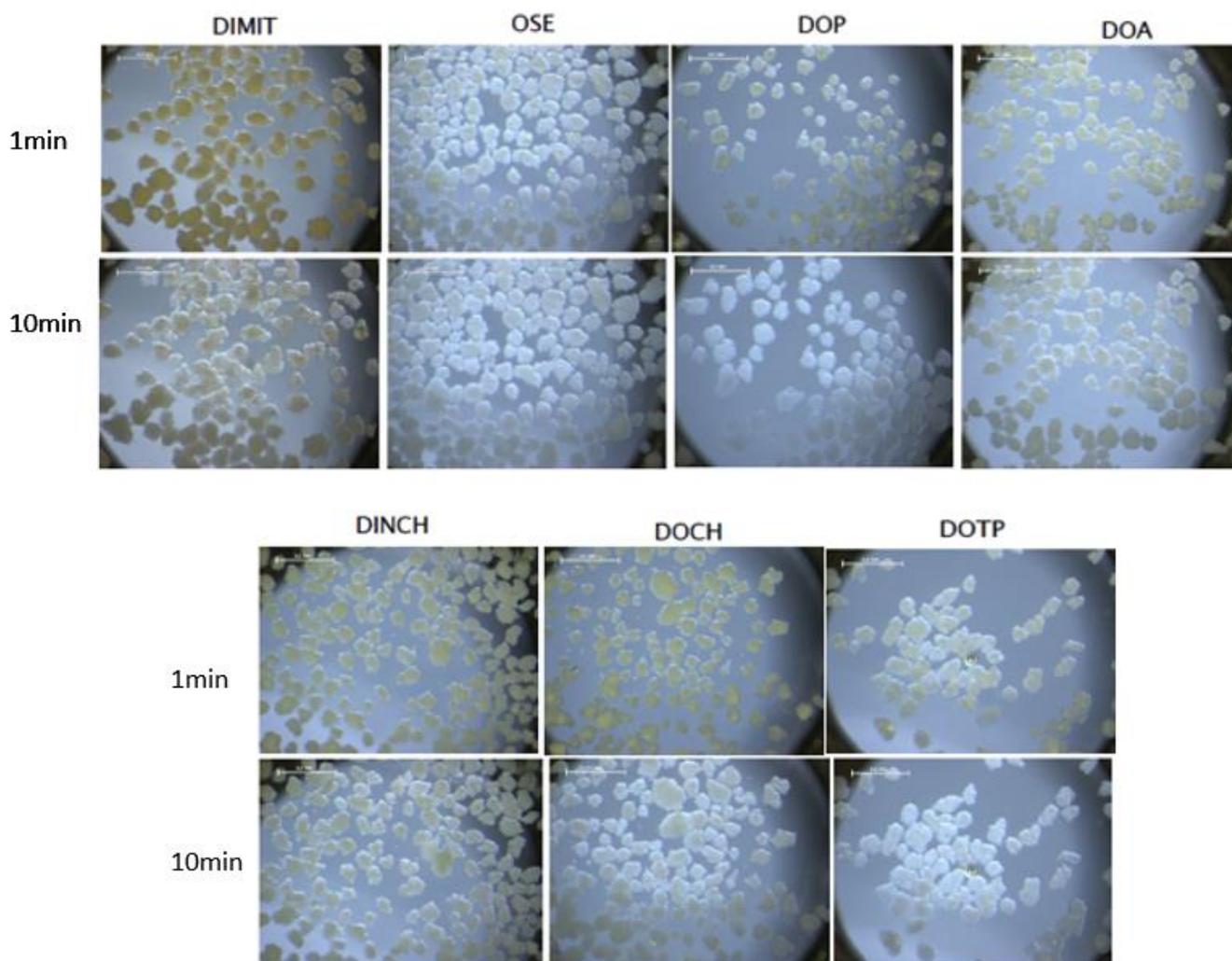


Figura 66 - Micrografia óptica de grãos de PVC imersos em diferentes plastificantes.

De acordo com o exemplo da Figura 66, que retrata apenas o primeiro e o último minuto de uma das análises, é possível observar que os plastificantes OSE e DOP foram os que apresentaram uma maior resposta de absorção ao entrar em contato com a amostra de resina PVC (maior inchamento da partícula e transparência à luz), seguidos pelo DOTP e o DOA que também apresentaram um bom inchamento de partícula. Os plastificantes DINCH, DOCH apresentaram comportamento semelhantes e o DIMIT foi o que apresentou pior comportamento perante aos demais. Outras imagens desta avaliação, feita em duplicata, estão apresentadas no anexo VII deste trabalho.

5.3 Avaliação de migração dos plastificantes

O uso de PVC flexível em alguns casos é restringido devido a migração de plastificante que afeta as propriedades do material [95]. Desta forma, avaliou-se a migração das formulações através da metodologia adotado por Perito [59] apresentada anteriormente. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 67 a seguir.

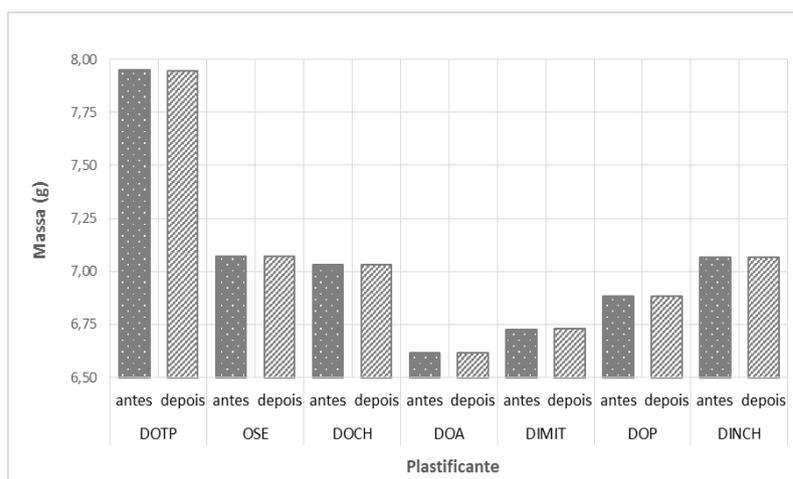


Figura 67 - Resultados das amostras avaliadas no teste de exsudação segundo Perito [59].

Avaliando os resultados constata-se que a variação entre a massa dos corpos de prova antes e depois do ensaio foi depressível. Segundo Marcilla et al. (2004), há um elevado número de fatores que influenciam em uma previsão do grau de migração de um plastificante em um polímero, assim, a experimentação é inevitável [45]. Desta forma, avaliou-se na bibliografia outros métodos para estudar a migração deste aditivo e implementou-se a metodologia quantitativa apresentada por Quadro et al. [60]. Os resultados médios semanais e finais estão exibidos respectivamente na Figura 68 e Figura 69 a seguir.

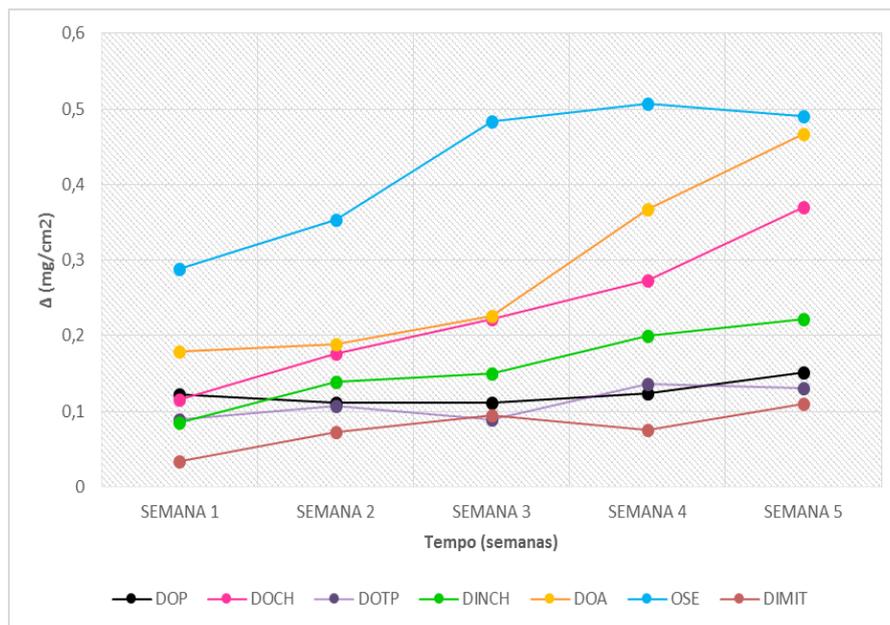


Figura 68 - Resultados médios de exsudação semanais para o teste de migração realizados em duplicata.

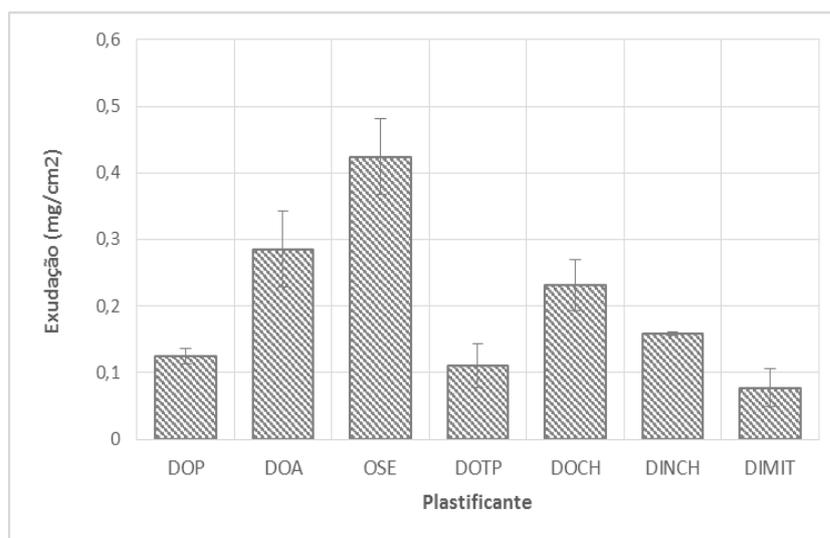


Figura 69 - Resultados finais médios de exsudação para o teste de migração segundo Quadro et al. [60].

Era esperado um acréscimo semanal do delta entre as medidas de massa do corpo de prova, conforme observado na Figura 68, uma vez que a amostra ficou gradativamente mais tempo exposta as condições do teste. Através deste ensaio pode-se observar que o plastificante com maior porcentagem de migração foi a formulação contendo OSE e o com menor foi a amostra contendo DIMIT, enquanto que o DOTP apresentou resultado semelhante a referência DOP. Condizente ao observado nos estudos de Perito quanto maior a massa molar do plastificante menor são os valores de exsudação, uma vez que a configuração das moléculas incluindo sua polaridade e massa molecular

influenciam na atração relativa entre polímero e plastificante. Além disso, plastificantes ramificados tendem a exsudar menos do que plastificantes lineares, o que explica os maiores valores de exsudação para o composto com DOA em relação ao DOP [41, 59]. No que diz respeito aos plastificantes DOCH e DINCH, que possuem estrutura da cadeia bem similares ao DOP, observa-se resultados de exsudação superiores ao esperado.

Igualmente ao observado por Ambrogi et al. [95], verifica-se que houve correlação entre os resultados de dureza e migração. Isso acontece porque a redução do volume livre e conseqüentemente a mobilidade segmentar afeta a difusão do plastificante através da matriz do polímero. Assim, espera-se que materiais mais duros tenham menor porcentagem de migração do plastificante. Os mesmos autores também citam que eventos de reticulação previnem a migração do plastificante, isso explica porque o DIMIT obteve os menores valores de migração já que outros testes evidenciam eventos de reticulação nesta amostra.

É importante salientar que no caso do uso de plastificantes em embalagens (principalmente as utilizadas no setor alimentício), uma menor migração é desejável. Neste aspecto o DIMIT mostra-se adequado e compatível com as necessidades do mercado.

5.4 Propriedades térmicas

Para avaliação comparativa da estabilidade térmica dos compostos foram realizados tanto o ensaio termogravimétrico TGA como ensaios estáticos e dinâmicos, via estufa Metrastat e reômetro Hakke respectivamente. Realizou-se também avaliações das temperaturas de transição vítrea via DSC e DMA de cada composto e alguns ensaios de envelhecimento e perda de massa em câmaras de UV que serão apresentados neste tópico.

5.4.1 TGA

A Figura 70 mostra as curvas comparativas de TGA. Esta análise relaciona a perda de massa em função da temperatura para cada composto de PVC avaliado.

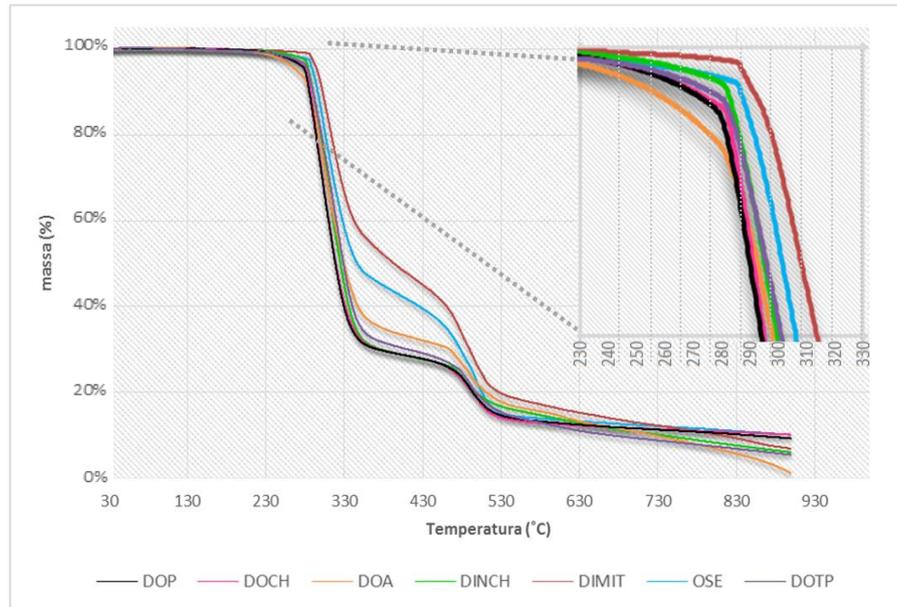


Figura 70 - Curvas comparativas de TGA dos compostos de PVC com diferentes plastificantes.

Segundo De Paoli (2008), a curva de TGA para o PVC apresenta dois estágios de decomposição (perda de massa) em função da temperatura. No primeiro patamar temos a formação de HCl com 65% de conversão e, no segundo, acontece a reticulação de ligações do tipo C=C. Esses processos de degradação iniciam-se nos defeitos da cadeia, ou seja, nas ligações fracas seguindo o mecanismo apresentado na Figura 71. Além disso, a concentração e o tipo de defeitos dependem muito da forma de obtenção do PVC [96].

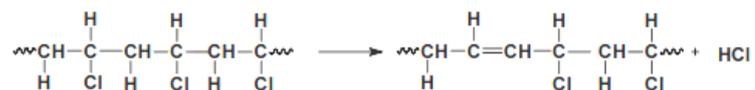


Figura 71 - Reação de degradação do PVC.

Entre os plastificantes estudados, verifica-se que o plastificante nomeado como DIMIT teve um comportamento semelhante ao do óleo de soja. Certamente a composição química destes plastificantes vegetais contribuíram para uma melhor estabilidade térmica. No detalhe (ampliação) do gráfico, apresentado na Figura 70, observa-se que o plastificante DIMIT iniciou o processo de degradação a uma temperatura de aproximadamente 285°C e portanto, maior que os demais corpos de prova. Esse fenômeno pode estar relacionado a massa molar deste plastificante, que caracteriza um oligômero, deslocando o início de degradação do polímero para temperaturas maiores. Ainda segundo De Paoli, a mobilidade das macromoléculas afetará a estabilidade térmica do PVC flexível. De acordo com o autor essa mobilidade está relacionada pelo grau de cristalinidade e pela forma como a fase cristalina se localiza no material polimérico depois

de processado [96]. Desta forma, os fenômenos de reticulações, evidenciados em outras análises, no composto com DIMIT pode estar influenciando também nesse resultado.

5.4.2 Metrastat

Para avaliação da estabilidade térmica estática dos compostos foi realizado um ensaio via Metrastat. Na Figura 72, encontra-se a imagem dos corpos de prova em função do tempo de exposição. Os demais gráficos comparativos de cor estão disponíveis no anexo VIII deste trabalho.

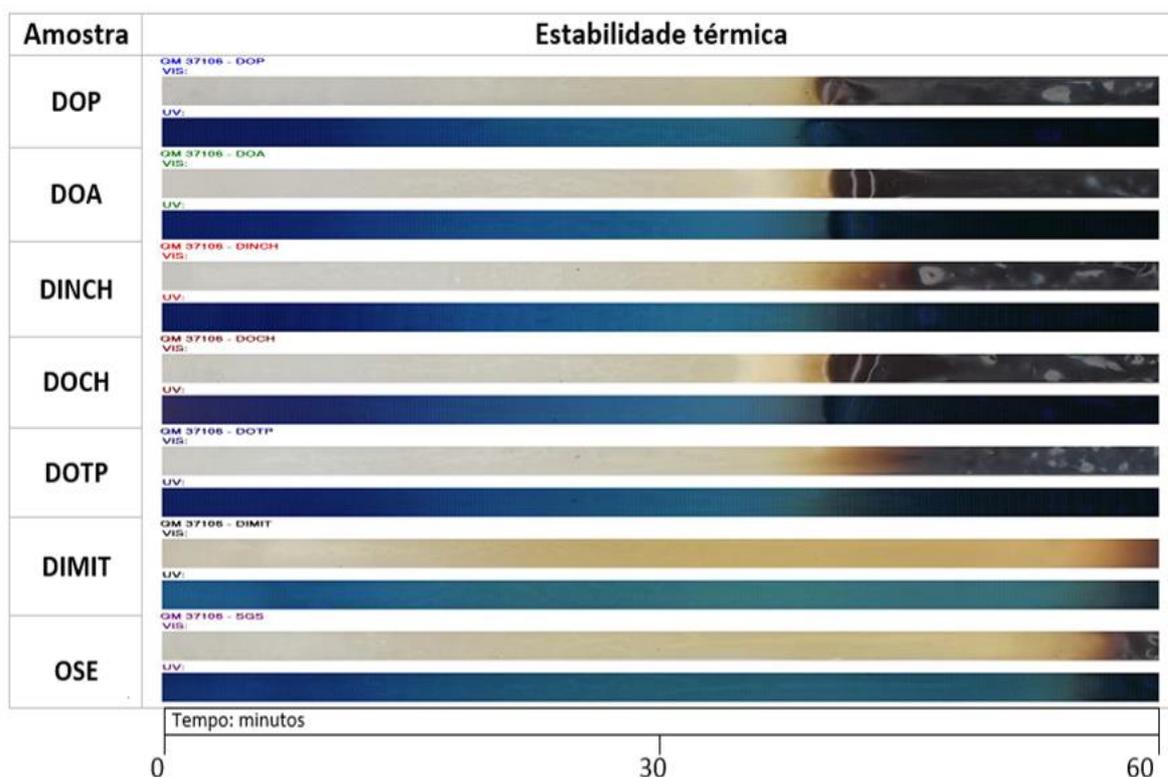


Figura 72 - Estabilidade térmica estática dos compostos de PVC com diferentes plastificantes.

Neste ensaio os compostos de PVC com maior estabilidade térmica foram os plastificados com DIMIT e OSE, confirmando os resultados observados via TGA, fato que pode ser influenciado pelo tamanho e/ou composição química dos respectivos plastificantes, conforme informações apresentadas na Tabela 3 e discutidas nos resultados de IF e FTIR. Quanto aos demais plastificantes, observa-se que o início da degradação foi semelhante ao tempo do composto com o plastificante referência: DOP.

5.4.3 Estabilidade térmica dinâmica

O estudo da degradação das formulações de PVC apresenta grande importância para o desenvolvimento e avaliação do material quando submetido ao estágio de processamento. Os resultados dos ensaios de estabilidade térmica dinâmica estão apresentados na Figura 73. Estas avaliações foram realizadas com 74g de cada amostra a uma temperatura de 180°C com rotação dos rotores do reômetro a 80rpm.

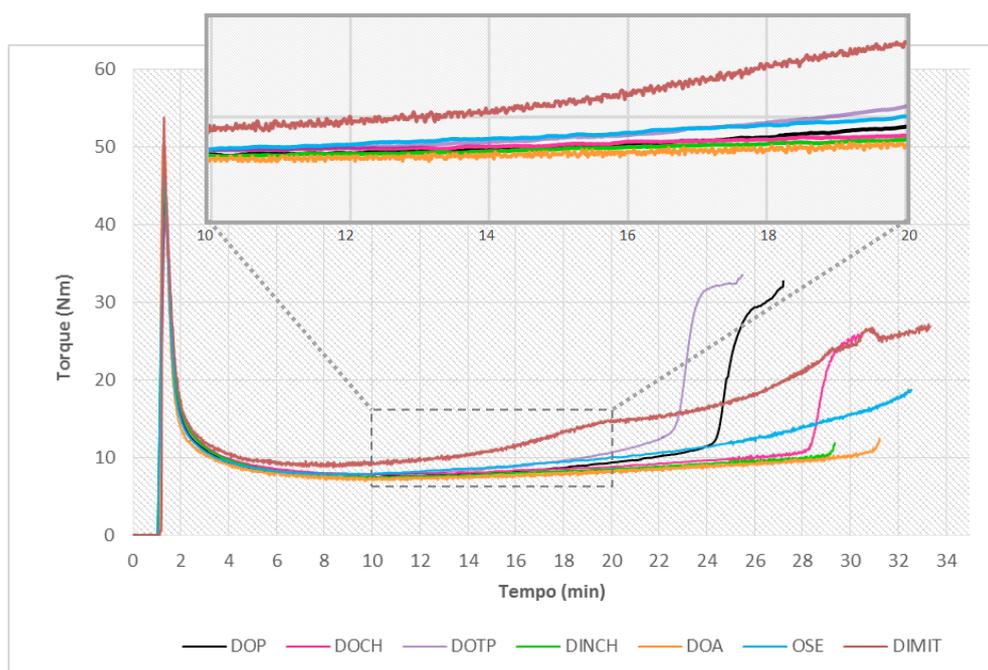


Figura 73 - Curvas dos testes de estabilidade térmica dinâmica realizados na Haake.

Conforme comentado anteriormente, quando a temperatura e a viscosidade atingem valores constantes temos o denominado torque de equilíbrio. Este torque indica o esforço da máquina para movimentar a massa fundida. A partir daí, a massa perde a sua plasticidade com o tempo e observa-se a elevação do torque da máquina indicando o início da degradação do composto dentro do reômetro [81].

Observa-se que para a maioria das amostras houve dois momentos de inflexão das curvas de torque apresentadas no gráfico da Figura 73, o primeiro, caracterizado por uma leve curvatura (ampliação da região no gráfico) que se inicia por volta de 10min do carregamento do produto na máquina. A segunda inflexão, mais pronunciada, acontece em aproximadamente 25min para o DOP e posteriormente para as demais amostras. No entanto, para os composto com OSE e DIMIT não se observou essa segunda inflexão durante o período de avaliação. Sabendo-se que a inflexão da curva de torque representa

um início de degradação pode-se concluir que a partir de 10min de processamento há alterações das propriedades dos materiais nas condições do teste. Contudo, a carbonização e completa degradação acontece em um tempo maior. Segundo Rodolfo et al. esse aumento repentino no torque da máquina é também devido à formação de ligações cruzadas no composto, induzidas pela geração do cloreto de hidrogênio. Isso pode, até mesmo, levar a perdas de equipamento devido a acidez do sistema [12].

Nota-se intensa relação entre os testes de Metrastat, TGA e estabilidade dinâmica no reômetro, além disso, é importante ressaltar que este último envolve os processos de cisalhamento dos grãos durante o processamento e permite a comparação da energia demandada pela máquina durante o processamento. Nesta avaliação os compostos com o plastificante DIMIT e OSE foram os que primeiro evidenciaram processos brandos de degradação (primeira inflexão) e o composto com DOTP foi o primeiro a ter um processo mais brusco de degradação (segunda inflexão), que poderia impactar fortemente o processo e as condições da máquina. Observa-se ainda que o composto com DOA, DINCH, DOCH apresentaram resultados piores que o DOP para alterações iniciais de torque. No entanto, esses compostos aguentaram por muito mais tempo até sofrerem uma variação mais brusca do torque. A tabela com todos os valores de tempo, temperatura e torque encontram-se no anexo IX.

5.4.4 DSC e DMA

Medindo-se o calor liberado ou absorvido, várias propriedades podem ser determinadas e utilizadas para caracterizar uma determinada amostra. Entre as propriedades empregadas para caracterizar polímeros, a transição vítrea, T_g (*glass transition temperature*) pode ser determinada a partir de curvas DSC, nas quais aparece como uma mudança na linha base do fluxo de calor pela temperatura [97]. A Figura 74 apresenta o comportamento das curvas de DSC em (a) e (b) para os compostos de PVC avaliados.

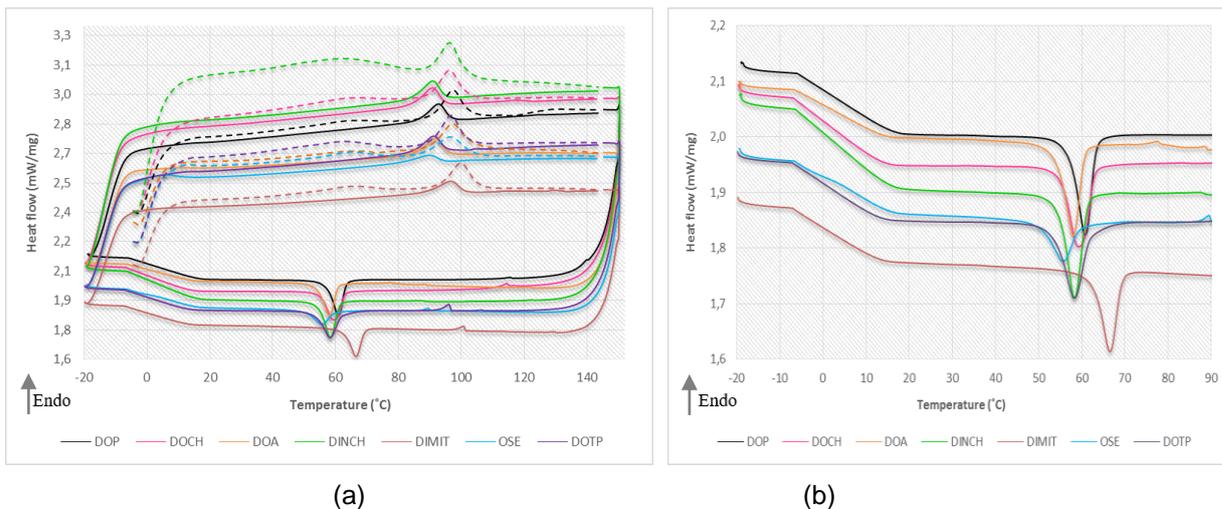


Figura 74 - (a) Curva completa da avaliação dos compostos via DSC (b) Detalhe do ciclo de resfriamento no DSC para os compostos de PVC com diferentes plastificantes.

O primeiro ciclo de aquecimento no DSC (traço tracejado), apresentado na Figura 74 (a), é realizado para eliminar tensões residuais de processamento e apagar o histórico térmico das amostras, observa-se que os compostos apresentam um pico que corresponde a temperatura de fusão cristalina (T_m) do produto em torno de 98°C. A Figura 74 (b) exhibe uma ampliação do comportamento das amostras durante o ciclo de resfriamento. Observa-se que os compostos apresentaram um evento exotérmico em torno de 60°C, que provavelmente trata-se da cristalização parcial do PVC ou decomposição de alguns dos componentes do composto plastificado [98] e uma transição secundária em torno de 0 a 5°C.

Segundo Gilbert [99], a temperatura de fusão final de uma amostra de PVC plastificado é em torno de 260°C. Segundo Alves et al., Gilbert e Vyvoda foram os primeiros a identificar dois picos endotérmicos para compostos de PVC processados, mostrando o comportamento complexo de fusão para esse tipo de material. Além disso, segundo os autores, as temperaturas de processamento padrão, entre 180 e 200°C para extrusão, não são altas suficiente para fundir todos os cristalitos. Assim, apenas uma fusão parcial ocorre nessa temperatura. A parte cristalina que se fundiu pode se recristalizar durante o resfriamento, e uma nova ordem cristalina pode ser criada denominada “cristalização secundária”, além daquela proporcionada pelos cristais que não fundiram durante o processamento, denominados como cristais primários [81]. Assim, acredita-se que a energia medida durante o evento exotérmico no resfriamento se refere ao rearranjo das moléculas da fase líquida, que perdem energia e se acomodam no estado sólido após o processamento.

Conforme comentado anteriormente a função do plastificante é diminuir a T_g da resina de PVC. Sabendo-se que esses valores são representados pela mudança na linha de base durante o resfriamento das amostras via DSC [Figura 74 (b)], verifica-se que as temperaturas de transição vítreas para os compostos avaliados foram semelhantes e em torno de -5°C . Segundo Rodolfo et al. (2006), a T_g do polímero puro de PVC é de aproximadamente 85°C , ou seja, houve uma redução significativa desse valor para todas as formulações estudadas. No entanto, esperava-se uma temperatura de transição vítrea mais baixa para as formulações de PVC flexíveis, uma vez que o PVC possui unidades de repetição estereorregulares curtas que podem conduzir a valores de cristalinidade de no máximo 10% em volume [12, 99, 81, 100].

Como o DMA é cerca de 10-100 vezes mais sensível que o DSC nas mudanças que ocorrem na T_g esta análise é capaz de detectar transições indetectáveis no DSC [62]. Assim, avaliou-se esse parâmetro por DMA através de um ensaio que chegou a -100°C e constatou-se valores de T_g que variaram de -17°C para o composto com o plastificante DOA a 15°C para o composto com DIMIT. Todos os valores encontrados via análise de DMA estão apresentados nos gráficos das Figura 75 e Figura 76.

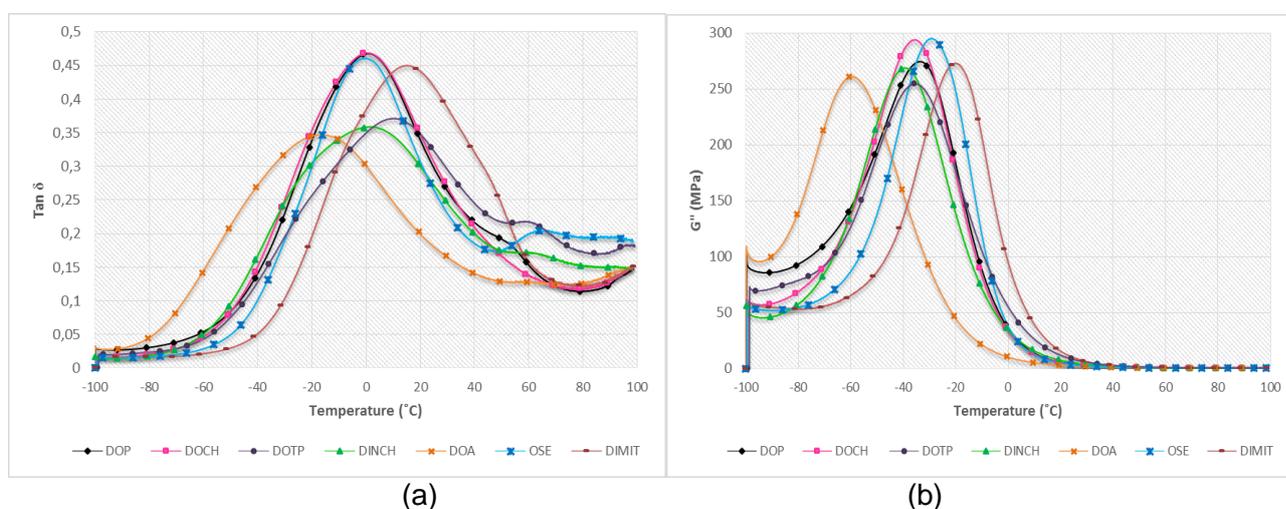


Figura 75 - (a) Curvas $\tan \delta$ (b) Curvas G'' – DMA para composto de PVC com diferentes plastificantes.

Nota-se também que os eventos de transições secundárias observadas nas análises de DSC podem ser visualizadas nas curvas de $\tan \delta$ em DMA. Atualmente existem várias metodologias para definição da T_g via DMA. O gráfico apresentado na Figura 76 mostra comparativamente os valores de T_g para cada amostra considerando os picos das curvas $\tan \delta$ e os picos das curvas do módulo de perda (G'').

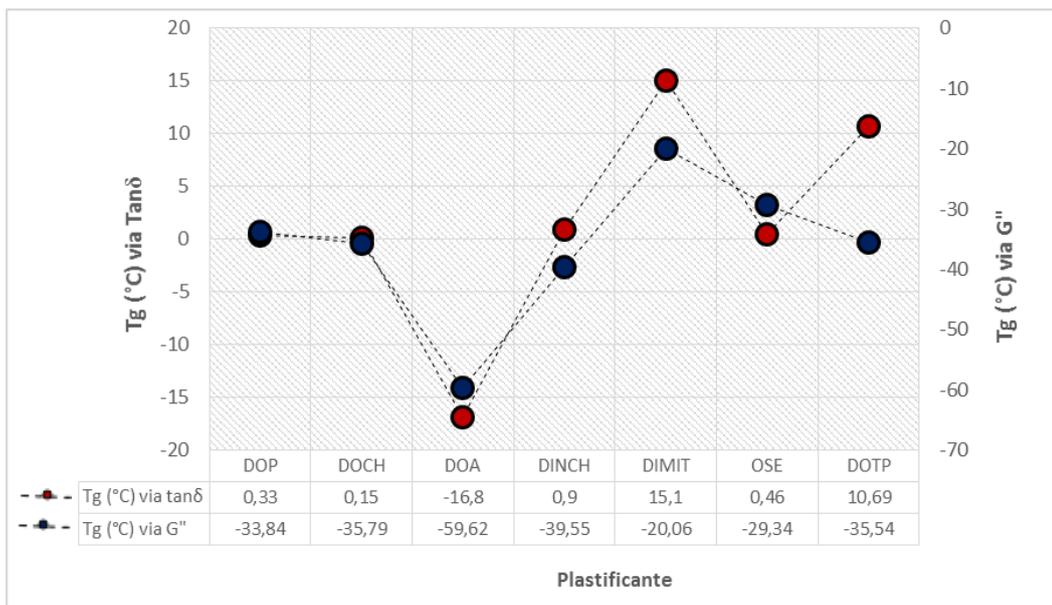


Figura 76 - Tg para as amostras avaliadas via DMA.

As temperaturas correspondentes ao máximo dos picos das curvas G'' e tanδ não são justamente iguais porque refletem características distintas dos materiais. A variável G'' está relacionado com o espectro de relaxação do composto, enquanto que a variável tanδ é o balanço entre a energia dissipada e armazenada do material e a diferença entre essas variáveis depende da estrutura: massa molar e composição do composto. Normalmente quanto maior os espectros de relação maior é a heterogeneidade do material.

Verifica-se maior diferenciação entre os valores de T_g através dos métodos de análise via DMA quando comparados aos valores encontrados via DSC, principalmente para os compostos com plastificante DOA, DIMIT e DOTP que apresentaram valores bem distintos em relação as outras amostras. Assim, pode-se concluir que dentre as amostras avaliadas o DOA é o plastificante com maior poder de redução da T_g do PVC, enquanto que o DIMIT e o DOTP não foram tão efetivos para redução destes valores. Já os compostos formulados com os plastificantes DOCH, DINCH e OSE apresentaram valores de T_g similares ao composto com DOP. Outros resultados dos testes de DMA estão disponíveis no anexo VIII deste trabalho.

5.4.5 Perda de massa

A Figura 77 apresenta os resultados de variação da perda de massa após o período de envelhecimento das amostras em estufa.

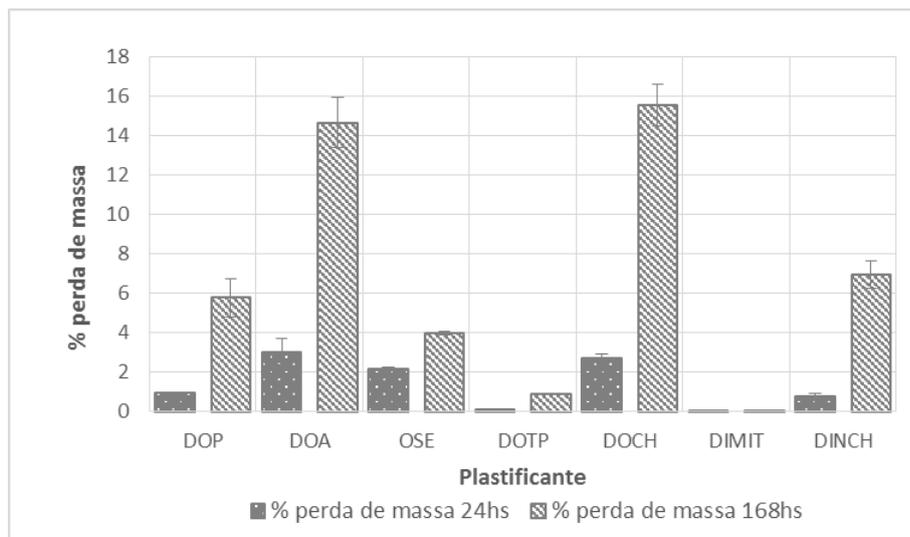


Figura 77 - % perda de massa dos compostos após tempo de envelhecimento de 24 e 168 horas.

Pode-se perceber que a amostra DIMIT possui a menor porcentagem de perda de massa após os dois períodos de envelhecimento. Esse resultado era esperado após o ensaio de TGA e Metrastat terem mostrado que este composto apresentava maior estabilização térmica em relação aos demais. Destaca-se aqui que o DOTP apresentou resultados satisfatórios em termos de perda de massa em relação as outras amostras. Além disso, é possível verificar que o DOA e o DOCH tiveram as maiores perdas de massa, principalmente após 168 horas de avaliação.

Para Wypych (2004), a perda de massa em função da temperatura pode ser o resultado da degradação, evaporação e volatilização dos componentes dos plastificantes ou ainda degradação e volatilização de outros componentes da mistura [7]. Segundo Hociko et al. (2014), plastificantes de origem vegetal apresentam baixa performance quando submetidos a um teste de perda de massa devido à sua alta volatilidade e baixa compatibilidade deste tipo de plastificante com o polímero. Nota-se, no entanto, que neste estudo estes plastificantes (OSE e DIMIT) tiveram boas respostas de estabilidade à perda de massa, inclusive com valores similares ou menores que a referência DOP. Além disso, este plastificante não possui anel aromático, característica que influencia, a pior, na compatibilidade com o PVC.

Observa-se que o composto com DOA obteve o maior valor de perda de massa após 168hrs de avaliação. Condizente com a literatura que apresenta estudos afirmando que todos os ésteres dibásicos alifáticos, tal como os adipatos, contribuem com boas propriedades a baixa temperatura, no entanto, prejudicam a compatibilidade em PVC e a difusão controlada da perda de plastificante no produto final [84]. Os demais plastificantes apresentaram menor perda de massa que o plastificante de referência DOP. Além disso,

por possuírem moléculas similares, esperava-se resultados similares entre as amostras DOCH e DINCH, no entanto, observa-se que o DOCH foi mais sensível a perda de massa.

5.4.6 Envelhecimento em câmara UV

O tipo de plastificante utilizado afeta não só a estabilidade térmica, mas também a resistência química dos compostos. As figuras abaixo apresentam as imagens comparativas das alterações considerando aspectos visuais e físicos, após o período de envelhecimento das amostras em câmaras UV. Nesta avaliação o envelhecimento das amostras foi efetuado em dois sistemas de câmaras considerando corpos de prova diferentes. Os resultados do primeiro teste, em condições mais severas, estão apresentados na Figura 78.

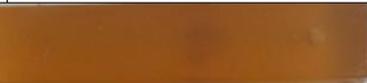
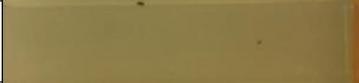
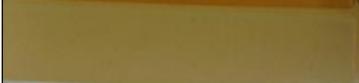
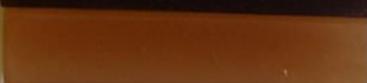
Plastificante	Amostra antes	Amostra depois
DOP		
DOA		
DINCH		
DOCH		
DOTP		
DIMIT		
OSE		

Figura 78 - Avaliação visual antes e depois de 45 dias na câmara com ciclos de luz UV e condensação.

As avaliações de aparência das amostras após 45 dias na câmara de UV mostram a intensa modificação de cor da alternativa DIMIT e um destaque um pouco mais acentuado de mudança de cor para o composto plastificado com DINCH, enquanto que os demais compostos apresentaram cor final semelhante ao DOP. Este resultado indica que a alternativa DIMIT precisa ser readequada no que diz respeito à estabilidade do produto final que pode estar exposto às condições de intempéries e altas temperaturas.

O segundo sistema de ensaio utilizou corpos de prova na forma de placas. Os resultados estão apresentados na Figura 79.

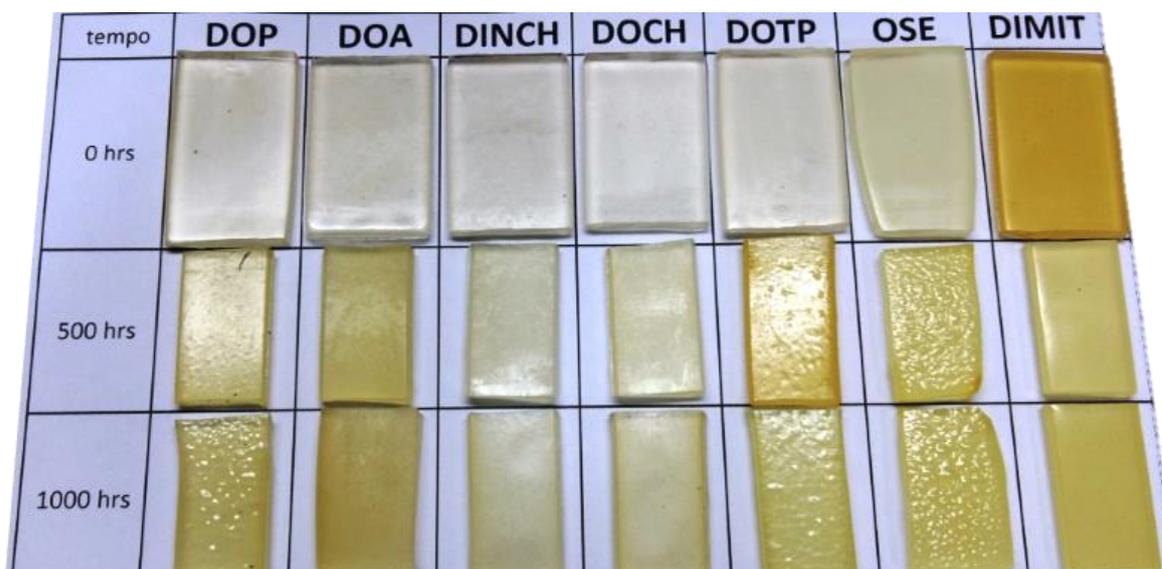


Figura 79 - Segunda avaliação visual das amostras após período na câmara com ciclos de luz UV e condensação.

Nesta avaliação observa-se variações de cores menos acentuadas do que no sistema do teste anterior, mostrando melhores resultados (menores variações de cor) para os compostos formulados com DINCH e DOCH. As demais amostras apresentaram aparência de cor semelhantes ao DOP. Entretanto, neste teste pode-se observar aspectos relacionados a migração dos plastificantes, principalmente para as alternativas com OSE, DOP e DOTP, que apresentaram a presença de pequenas bolhas na superfície do corpo de prova após a avaliação.

6. COMPARATIVO GERAL

Com o intuito de uma visualização geral dos resultados encontrados neste trabalho, o gráfico apresentado na Figura 80 mostra a diferença entre o comportamento dos diferentes plastificantes, explanados anteriormente, em relação à referência DOP (linha preta). O gráfico leva em consideração os valores das propriedades avaliadas quantitativamente e apresentados na Tabela 9.

Dependendo da aplicação final do PVC plastificado uma determinada característica pode ser positiva e outra negativa e quando alterada a aplicação pode-se alterar a relevâncias entre as propriedades. Desta forma, o gráfico apresenta apenas a diferença entre os valores encontrados e não uma comparação entre a performance do plastificante alternativo em relação ao DOP.

Tabela 9- Resultados dos principais testes consolidados

Plastificante	Propriedades Mecânicas						
	Resistência a tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	IF (g/10min)	Dureza Shore A	Resistência a abrasão (%)	Resiliência
DOP	0,99	600	2,35	45,33	64,40	1,18	13,33
DOA	0,78	491	0,88	70,61	64,00	1,01	21,33
OSE	1,03	632	2,45	38,20	62,00	0,98	14,00
DOTP	1,13	504	3,33	42,28	68,40	1,11	13,00
DOCH	0,91	502	2,65	44,25	64,40	1,02	12,67
DIMIT	1,1	467	3,63	9,63	70,80	1,33	11,00
DINCH	0,88	419	3,14	65,58	69,20	1,11	13,67

Plastificante	Testes de Estabilidade e processamento							
	Tempo de gelificação (min)	Tempo de plastificação (min)	Energia para plastificação (J)	Tempo de fusão (min)	Metrastat ΔE (vis) (min)	Perda de massa (%) 24hrs	Perda de massa (%) 168hrs	Migração (mg/cm ²)
DOP	0,35	1,29	4550	12,91	37	0,93	5,77	0,12
DOA	1	3,11	5910	11,96	35,5	3,04	14,66	0,29
OSE	0,53	2	4900	9,5	50	2,18	3,99	0,42
DOTP	0,79	2,9	5700	9,33	36,1	0,07	0,90	0,11
DOCH	0,67	2,46	5480	12,08	35,1	2,72	15,54	0,23
DIMIT	0,92	2,93	5730	7,27	54	0,00	0,01	0,08
DINCH	1,17	3,74	7340	11,58	36	0,78	6,95	0,16

Plastificante	COR				Ópticas			Propriedades	
	YI	L	a	b	Brilho	Opacidade	Claridade	Tg (DMA) (°C)	Densidade (g/cm ³)
DOP	18,02	73,41	-2,27	8,79	33,8	80,97	33,7	0,33	1,18
DOA	23,71	74,75	-1,23	11,14	15,4	86,87	24,8	-16,84	1,16
OSE	25,30	68,68	-3,47	12,20	28,5	98,27	7,6	0,46	1,19
DOTP	17,53	72,25	-1,81	8,26	36,3	92,12	23,6	10,69	1,18
DOCH	20,00	77,30	-1,72	9,84	21,7	82,49	31,7	0,15	1,17
DIMIT	80,02	58,01	2,49	34,81	27,3	65,34	43,4	15,05	1,19
DINCH	18,88	78,81	-1,29	9,25	27,1	86,30	28,5	0,89	1,17

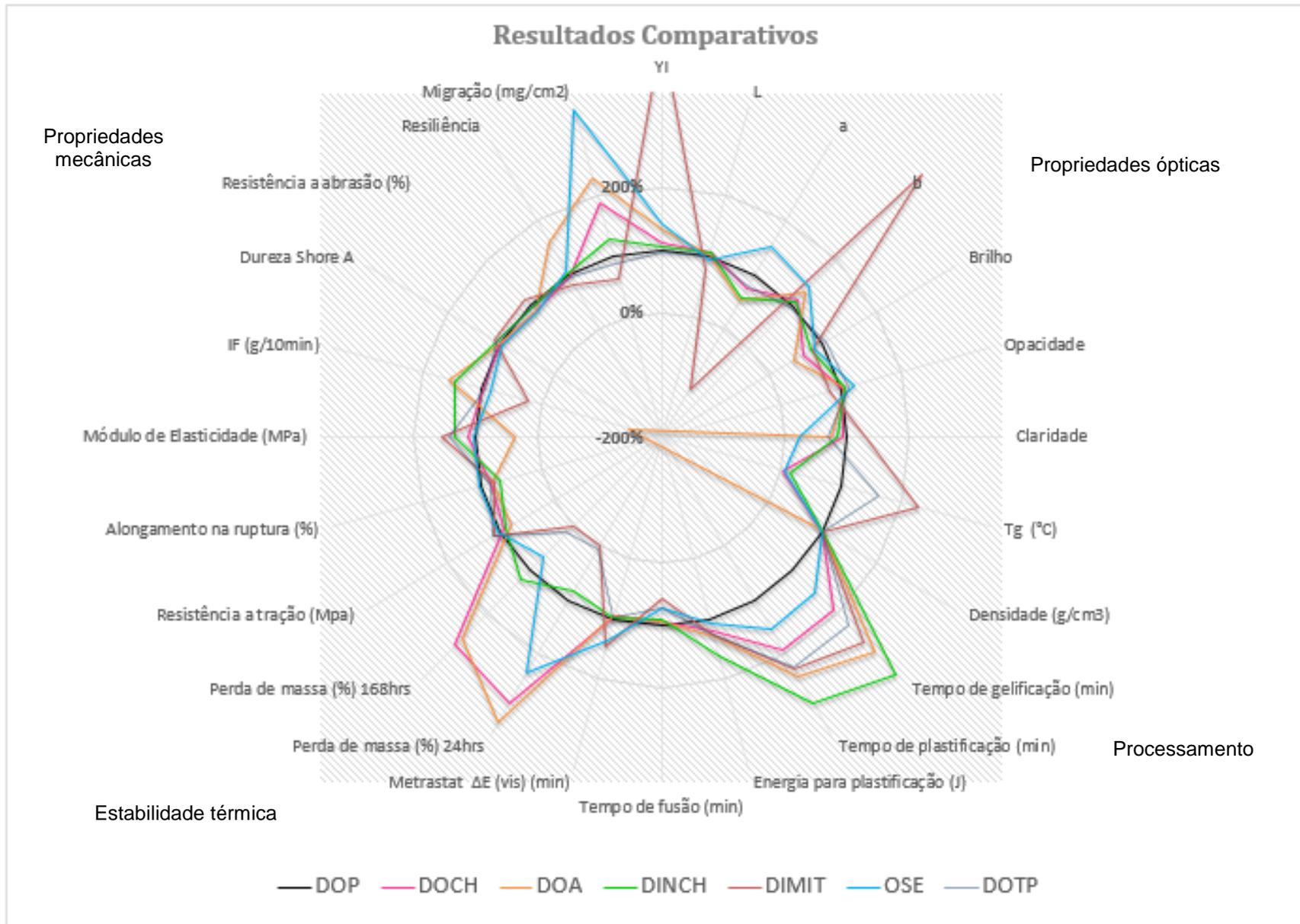


Figura 80 - Comparação de todas as propriedades nas amostras avaliadas.

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, assim como o levantamento bibliográfico apresentados neste trabalho permitem concluir que o PVC flexível é um polímero de grande versatilidade de aplicações. Sua composição inclui o uso de plastificantes, que em sua grande maioria são derivados dos ésters de ácidos ftálicos, conhecidos como ftalatos, os quais têm demonstrado, em diversas pesquisas, potencial tóxico para animais e humanos, além de serem considerados importantes contaminantes do meio ambiente. Os resultados avaliados pelas várias metodologias mostram que dependendo da natureza do plastificante o composto pode apresentar características distintas embora mantendo-se constante o teor deste aditivo na formulação do PVC.

Os compostos flexíveis de PVC começam a degradar a uma temperatura de aproximadamente 280°C, contudo, a influência das condições de intemperismo acelera o processo de oxidação/decomposição dos compostos. De acordo com os ensaios realizados, verificou-se que os plastificantes de origem vegetal apresentaram estabilidade térmica superior aos demais quando formulados com o PVC, no entanto, para o composto plastificado com DIMIT os resultados de cor após 45 dias em uma câmara UV em condições mais intensas não satisfazem produtos que exigem transparência e brancura. Além disso, o resultado de índice de fluidez com este plastificante ficou bem inferior as demais alternativas, isso pode caracterizar problemas de processamento para uma aplicação industrial, também evidenciadas nas avaliações de reologia. Desta forma, esta opção de plastificante poderia substituir o DOP em aplicações específicas como materiais mais rígidos e escuros mas, para substituição mais amplas recomenda-se avanços no desenvolvimento da sua formulação com o PVC.

Em relação a processabilidade a formulação com plastificante DOA e com OSE mostraram bons resultados para substituição do DOP tanto nas avaliações no reômetro de torque como no reômetro de placa rotacional. No entanto, algumas características mecânicas como resistência a tração para o DOA, dureza para o OSE e principalmente os dados de exsudação para o OSE podem comprometer a utilização destes plastificantes em algumas aplicações.

Verificou-se ainda, que mesmo pertencendo a mesma classe alguns plastificantes resultam em propriedades bem diferentes, como foi o caso dos plastificantes vegetais OSE e DIMIT. As interações desses plastificante com o polímero foram diferenciadas devido a grande diferença de suas MM e grupos de cadeia diferentes. Os plastificantes DINCH, DOCH, DOTP são os mais indicados como contra tipo ao DOP, uma vez que poucas propriedades foram significativamente diferentes em relação a referência. As principais variações estão nas propriedades de processamento e migração. Em termos de

processabilidade os melhores resultados apontam para o DOA como alternativa, no entanto, as análises realizadas advertem que esse plastificante não possui melhor resistência química e perda de massa em estufa quando comparados ao DOP.

Observa-se também que a utilização desses plastificantes alternativos pode acarretar aumento de custo energético visto a necessita de maior energia na extrusão durante a etapa de processamento desses compostos. O DOP foi o plastificante que demandou menos energia para processamento do PVC plastificado e o mais próximo a este foi o alternativo OSE. Sendo assim, em termos de custos de processamento essa é a opção mais indicada para substituição do DOP.

Ainda, para aplicações que necessitem de menor rigidez, recomenda-se a utilização de DINCH e/ou DOA. Esse último apresenta maior flexibilidade que os demais plastificantes já que teve a maior redução de T_g em relação ao polímero puro. Segundo a literatura essa é a principal propriedade para avaliar a efetividade de plastificação com PVC flexível. Importante ressaltar que as propriedades podem ser adaptadas às exigências do mercado ao alterar-se o tipo e a quantidade de plastificante.

Além das avaliações comparativas dos diferentes plastificantes em relação a referência do mercado, conclui-se que este estudo tem importância em prol da saúde pública e da proteção aos consumidores de produtos com PVC plastificado, sendo um potente indutor de futuras inovações tecnológicas e incentivo aos estudos para avanço e adequação do mercado envolvendo plastificantes.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dos resultados deste estudo surgiram algumas sugestões de futuros trabalhos:

- Desenvolvimento e melhoramento de algumas propriedades do plastificante alternativo DIMIT para viabilizá-lo como plastificante para PVC.
- Avaliar o efeito da concentração dos diferentes plastificantes nas propriedades do PVC e determinar os valores ótimos para atingir propriedades similares ao DOP nos produtos flexíveis de PVC.
- Avaliar a mistura de diferentes plastificantes nas propriedades do PVC.
- Avaliar a migração dos compostos em temperaturas baixas negativas ou via técnica com n-heptano que simula interação com líquidos gordurosos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – Dietrich O. Hummel, **Atlas of Plastics Additives - Analysis by Spectrometric Methods**, ISBN 3-540-42414-8, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2002.
- 2 – Mustafizur Rahman, Christopher S. Brazel, **The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges**. Prog. Polym. Sci. 29 pg 1223–1248, The University of Alabama, Tuscaloosa, USA, 2004.
- 3 – Manish K. Mundra, A. Ghosh-Dastidar, Robert F. Eaton, and Norman Chin, **Performance comparison of Bio-based Plasticizers with selected phthalate and non-phthalate alternatives Wire & Cable Jacket application**. International Wire & Cable Symposium - Proceedings of the 61st IWCS Conference, Spring House, PA, USA pg 381-385
- 4 – Roy T. Gottesman and Donald Goodma, **Poly(vinyl chloride)**, The Vinyl Institute, A Division of the Society of the Plastics Industry, Tenneco Polymers, Inc., Flemington, NJ 08822 - New York, 1985.
- 5 – Smith, Kevin; Gamboa-Torres, Ana. - Chemical Economics Handbook - **Polyvinyl Chloride (PVC) Resins**, IHS Chemical, 2014.
- 6 – Lynch, Michelle - **Chemsystems PERP Program, Polyvinyl Chloride (PVC)**, Nexant, USA, 2013.
- 7 – Wypych, G. **Handbook of plasticizer**. ChemTec Publishing, 2004.
- 8 – Site: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.003.829>, acesso em 04 de maio de 2017.
- 9 – Site: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/PVC.pdf> e Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008, ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Acesso em 13 de maio de 2017.
- 10 – Thuy T. Bui, Georgios Giovanoulis, Anna PalmCousins , Jörgen Magnér, Ian T. Cousins, Cynthia A. deWit, **Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters**, Science of the Total Environment 541 pg 451–467, 2006.
- 11 – site <http://www.pvc.org>, acesso em 07 de maio de 2017.
- 12 – Rodolfo Jr., A.; Nunes, L. R.; Ormanji, W. **Tecnologia do PVC**, 2a edição; ProEditores Associados Ltda., Brasil, 2006.
- 13 – Schellerer, Karl-Martin. Paste PVC – A global market overview, **Congresso PVC 2017**. Brighton, UK, 2017.
- 14 – Site: <http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polyvinyl-chloride/> acesso em 23 de maio de 2017.
- 15 – Madaleno, E. **Formulação de PVC biodegradável com adição de plastificante e amido de origem vegetal**. Dissertação, Programa de Pós Graduação - Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco, São Paulo, 2009.
- 16 – Site: <http://www.braskem-ri.com.br/o-setor-petroquimico> acesso em 26 de maio de 2017

- 17 – Lacerda A. R., **Modelagem matemática de processo de produção de pvc por polimerização em suspensão em reator de batelada**, dissertação apresentada pelo Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.
- 18 – Silva F. R., Nelson de Góis M. L. **Tecnologias para a produção e purificação do PVC**, Revista CIATEC – UPF, vol.5 (1), p.p.12-26, 2013.
- 19 - Saeki, Y.; Emura, T. **Technical progresses for PVC production** Progress in Polymer Science 27, p. 2055–2131, 2002.
- 20 – Canevarolo, S. V. Jr. **Ciência dos Polímeros**. 2ª Ed. São Paulo, Artiber Editora Ltda, 2006.
- 21 – Summers, J. W.. **Encyclopedia of Chemical Technology - Vinyl Polymers (PVC) Poly(vinyl chloride)**. 4ª Ed, 1996.
- 22 – Xie, T. Y.; Hamielec, A. E.; Wood, P. E.; Woods, D. R. **Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion – mechanism, kinetics and modelling**. Polymer, 32 (3), 537 - 557, 1991.
- 23 – Sidiropoulou, E., Kiparissides, C. **Mathematical modeling of PVC suspension polymerization: a unifying approach and some new results**. Journal of Macromolecular Science – Chem. A27(3), 257- 288, 1990.
- 24 – Kiparissides, C. **Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions**. Chemical Engineering Science, 51 (10), 1637-1659, 1996.
- 25 – Cebollada, A. F.; Schmidt, M. J.; Farber, N. J.; Capiati, N. J.; Vallés, E. M. Suspension polymerization of vinyl chloride. I. **Influence of viscosity of suspension medium on resin properties**. Journal of Applied Polymer Science 37, 145 - 166, 1989.
- 26 – Allsopp, M.W.; **The development and importance of suspension PVC morphology**. Pure & Appl. Chem. , Vol.53, pp.449 – 465, 1981.
- 27 – Vargas, D. S., Santana, R. M. C. **Estudo comparativo das propriedades do policloreto de vinila utilizando plastificantes alternativos ao dioctil ftalato**, Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Porto alegre - RS, 2016
- 28 – Nass, L. I.; Heiberger, C. A. **Encyclopedia of PVC**. V. 1, p. 271, New York, 1976.
- 29 – Clancy, T.C.; Mattice, W.L. **Miscibility of Poly(vinyl chloride) Melts Composed of Mixtures of Chains with Differing Stereochemical Composition and Stereochemical Sequence**. Macromolecules, v. 34, p. 6482-6486, 2001.
- 30 – Sun, Q. *et al.* **Crystallization and Relaxation Behavior of Partially Disentangled Poly(vinyl chloride) Prepared from Large Molecule Solvent Dioctyl Phthalate**. Macromolecules, v. 35, p. 7089-7092, 2002.
- 31 – Behnisch, J.; Zimmermann. H.; Anders, H. **The Influence of Tacticity on the Thermal Degradation of PVC**. Polymer Degradation And Stability, v. 13, p. 113-119, 1985.

- 32 – Susin, Carolina; Cavallero, Alain. **PVC stabilisers: a 15 year journey on the sustainability road** by European Stabiliser Producers Association (ESPA), Brighton PVC, 2017.
- 33 – Antonio Rodolfo Jr.; Lúcia Helena I. Mei. **Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC**, Polímeros vol.17 n.º.3 São Carlos – SP, 2007.
- 34 – Michelle A. Souzal; Luiz A. Pessan; Antonio Rodolfo Jr., **Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/argilas organofílicas**, Polímeros vol.16 n.º.4, São Carlos, 2006.
- 35 – Rabello, M. **Aditivação de polímeros**. Editora Artliber, São Paulo, 2000.
- 36 – Tharanathan R. N. **Biodegradable films and composite coatings: past, present and future**. Trends in Food Science & Technology; 14: 71-78, 2003.
- 37 – Daniels, P.H, **A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-plasticizer Interaction**. Journal of vinyl & Additive Technology; 10: 219-223, 2009.
- 38 - Aiken, W., Alfrey, T., Janssen, A., Mark, A. **Creep behavior of plasticized vinylite VYNW**. Journal of Polymer Science; 2: 178–198, 1947.
- 39 - Wickson, E. J., **Handbook of Polyvinyl Chloride Formulation**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- 40 – Kilpatrick, A.J., **Some Relations Between Molecular Structure and Plasticizing Effect**. Journal of Applied Physics; 11: 255–262, 1942.
- 41 – Boletim Técnico 01 PVC, Braskem, **Efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de PVC**, Julho de 2002, disponível em: https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Plastificantes.pdf
- 42 – Michael McDermott, NexantThinking – **Process Evaluation/Research Planning, Non-Phthalate Plasticizers**, PERP 2014S5, 2014.
- 43 – Agaciaka, P.; Yahiaoui, S.; Djabourov, M.; Lasuye, T.; **Dehydration and drying poly(vinyl)chloride (PVC) porous grains: 1.Centrifugation and drying in controlled humid atmospheres**. Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 469, 132–140, 2015.
- 44 – Emerson Madaleno; Derval dos S. Rosa; Sonia F. Zawadzki; Tiago H. Pedrozo; Luiz P. Ramos, **Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC**, Polímeros vol.19 no.4, São Carlos - SP, 2009.
- 45 – Marcilla, A.; Garcia, S.; Garcia-Quesada, J.C. **Study of the migration of PVC plasticizers**. Elsevier, J. Anal. Appl. Pyrolysis 71, 457- 463, 2004.
- 46 - Mancini, S. D., Mattos, B. B.; Pinto, L. M. H.; Silva, G. B.; Rodolfo Junior, **PVC Flexível, Plastificantes e Novas Tendências**, “Cleaner production towards a sustainable transition”, São Paulo, Brasil, 2015.
- 47 – <https://phthalates.americanchemistry.com/>, pesquisado em 28 de maio de 2017.
- 48 – Brugger, B; Pfeiffer, M; Otter, R. **Market Trends in Indoor Vinyl Applications** presented by BASF, Brighton PVC, 2017.

49 – site: <http://www.plasticisers.org>. Acesso em 30 de maio de 2017.

50 - Tanaka, T. **Reproductive and neurobehavioural effects of bis (2- ethylhexyl) phthalate (DEHP) in a cross-mating toxicity study of mice**. Food and Chemical Toxicology, 43: 581-589, 2005.

51 - Heudorf. U.; Mersch-Sundermann. V.; Angerer. J.; Phthalates: **Toxicology and exposure**. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 210: 623 - 634, 2007.

52 - Tanaka, T. **Reproductive and neurobehavioural toxicity study of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) administered to mice in the diet**. Food and Chemical Toxicology, 40: 1499-1506, 2002.

53 – C. Michel, T. Amano. **Assessment of PVC absorption speed with alternative plasticisers** by Shin-Etsu PVC, Brighton PVC, 2017.

54 – Estrasburgo. Diretiva 2005/84/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, 14 de dezembro de 2005. Altera, pela vigésima segunda vez, a Diretiva 76/769/CEE do Conselho relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados- Membros respeitantes à limitação da colocação no mercado e da utilização de determinadas substâncias e preparações perigosas (ftalatos nos brinquedos e artigos de puericultura). **Lex:** Jornal Oficial da União Europeia, L 344/40.

55 – Sá, Mayara C., **Desenvolvimento de método analítico por cromatografia líquida para determinação de ftalatos em plásticos**, dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, 2013.

56 – Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos, EdUFSCar, 2000.

57 – Site: <http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>. Acesso em 11 de junho de 2017.

58 – Site: <http://www.dpcpipe.com/Archive/2014/5/abrasion>. Acesso em 29 de junho de 2017.

59 – Perito, Eder Dutra. **Estudo de plastificantes alternativos ao Dioctilftalato (dop) para um composto de poli(cloreto de vinila) (pvc)**, Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, 2011.

60 – Quadro Jr, Jacyr V.; Mendonça, Marcos A. T.; Piagentini, Roberto and Madaleno, Emerson. **Novel comparative exudation test method** by Nexoleum Bioderivados S. A, Brighton PVC, 2017.

61 – Lucas, E. F.; Soares. B. G.; Monteiro, E. **Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

62 – Menard, K. P. and Menard, N. R. **Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers**. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 1- 33, 2015.

63 - Tabela de Valores de Absorção no Espectro de Infravermelho para Compostos Orgânicos – Danilo Periotto, UFSCar 2012, fornecida em: <https://pt.slideshare.net/periotto/tabela-de-valores-de-absoro-no-espectro-de-infravermelho-para-compostos-orgnicos>

- 64 - Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7ª edição. New York. John Wiley & Sons, INC., 2005.
- 65 - Rosa, D. S, Silveira A.F., Madaleno E., Tavares M, I, B. **Estudo do Efeito da Incorporação de Plastificante de Fonte Renovável em Compostos de PVC**, Polímeros, vol. 23, n. 4, p. 570-577, 2013
- 66 - Souza, M. L.; Corio, P. e Temperini M. L. A.; **Aplicação de espectroscopias RAMAN e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de pvc esticável**, Quim. Nova, Vol. 32, No. 6, 1452-1456, 2009
- 67 – Robertson, Ian; **Advantages of Adulterant Screen for Detection of Olive Oil Adulteration by Attenuated Total Reflectance (ATR) FT-IR**, PerkinElmer, Inc. Shelton, CT, 2014.
- 68 - A. Marcilla, S. Garcia, J.C. Garcia-Quesada, **Migrability of PVC plasticizers**, Polymer Testing 27, 221–233, 2008.
- 69 – Stuart A., Megan M. McCallum, Daming Fan, Dale J. LeCaptain, Choon Y. Lee, Dillip K. Mohanty, **Poly(vinyl chloride) plasticized with succinate esters: synthesis and characterization**, Polym. Bull. 65: 589–598, 2010.
- 70 – Carvalhais, J. C. M. **Estudo do comportamento de absorção de resinas de PVC com diferentes plastificantes**. Dissertação apresentada para título de Mestre em Química, Universidade de Coimbra, 2013.
- 71 – Coltro, L.; Pitta, J. B. ; Madaleno, E.,. **Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films**. Elsevier, Polymer Testing 32, 272–278, 2013.
- 72 – Site: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/statistics/basic-statistics/how-to/correlation/perform-the-analysis/select-the-method/>, pesquisado em 10 de junho de 2017.
- 73 – Immich, A. P.S.; **Reticulação de compostos poliméricos para recobrimento de superfícies**. Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2009.
- 74 - Rabello, M.; Paoli, M. A. D. **Aditivção de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2013.
- 75 – Genhai G. Liang, Wayne D. Cook, Henry J. Sautereau, Abbas Tcharkhtchi, **Diallyl Orthophthalate as a reactive plasticizer for improving PVC processibility, Part II: Rheology during cure**. Polymer, pg 2635–2642, 2009.
- 76 - Francisquetti, Edson L.; Pistor, Vinicios; Fiorio, Rudinei; Andrade, Mara Z.; Zattera, Ademir J.; Jacobi, Marly A. M., **Evaluation of Mechanical Properties and Physical Interactions of a Ternary Blend of Poly(ethylene-co octene)/Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/Poly(vinyl chloride) in the molten state**. J. APPL. POLYM. SCI., 2012.
- 77 – Site: <http://www.world-of-rheology.com>, pesquisado em 20 de agosto de 2017.
- 78 – Pezzin G., Montecatini-Edison S.p.A; **Rheology and plasticization of polyvinyl chloride**, Laboratorio di Porto Marghera, Venezia, Italy.

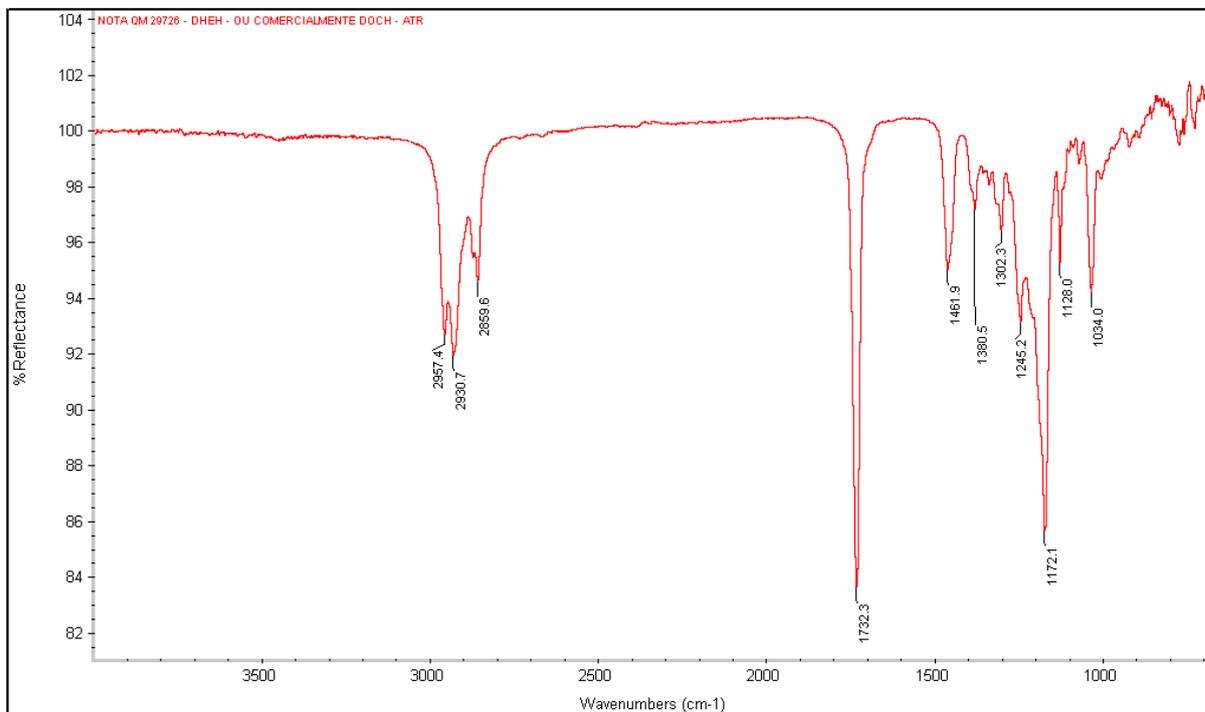
- 79 - Wasilkoski M. C., **Comportamento mecânico dos materiais poliméricos**. Tese de doutorado, engenharia e ciência dos materiais. Setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2006.
- 80 - Sugimoto, Masataka; Suzuki, Takuya; Aoki, Yuji; SukumArAn, Sathish k.; koy, Kiyohito; **Nonlinear Stress Relaxation of Plasticized Poly(vinyl chloride)**, Journal of the Society of Rheology, Japan, 2015.
- 81 – Alves, J. P. D, Rodolfo Jr., A. - **Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 2, p. 165-173, 2006.
- 82 - Laurent M. Matuana and Jae-Woo Kim, **Fusion Characteristics of Rigid PVC/Wood-Flour Composites by Torque Rheometry**, Michigan State University, Journal of Vinyl & Additive Technology, 2007.
- 83 – Archer Daniels Midland Company; Daniel Stephen VAN, Haveren Jacobus Van, Augustinus Emmanuel Frissen, DE KOLK Johannes Cornelis VAN, **Improved stabilized flexible PVC compositions and articles made therefrom**, WO2013184661 A1, 2013. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2013184661>, acesso em 15 de julho de 2017.
- 84 – Wilkes, C.; Summers, J.; Daniels, C.. **PVC Handbook**, Hanser, 2005.
- 85 – Wilson, A. S. **Plasticisers Principles and Practice**. Cambridge, The Institute of Materials, 1995.
- 86 – Aouachria, K.; Quintard, G.; massardier-nageotte, V.; belhaneche-bensermra, N. **The effect of Di-(-2-ethyl hexyl) phthalate (DEHP) as plasticizer on the thermal and mechanical properties of PVC/PMMA blends**. Polímeros vol.24 no,4 São Carlos, 2014.
- 87 – Hociko, C. C.; Rodolfo, A. **Influência dos plastificantes de origem vegetal em policloreto de vinila (PVC)**. Revista Oswaldo Cruz, n.2 abril-junho, 2014.
- 88 – Krauskopf, L. G. **How about alternatives to phthalate plasticizers?**. Journal of vinyl & additive technology, vol. 9, n. 4, p. 159-171, 2003.
- 89 - Agnes F. Martins, Bruno de A. Napolitano, Leila L.Y. Visconte, Regina C.R. Nunes , Ana M. Furtado. **Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo**, Polímeros vol.12 no.3 São Carlos, 2002.
- 90 - Moraes, Juliano Oséias de; Neto, Francisco F. R.; Piza, Marcelo T. P.; Franco, Sinésio D.; **Efeito das propriedades mecânicas no desgaste abrasivo de poliuretanos mdi-bd**, 15° POSMEC. FEMEC/UFU, Uberlândia-MG, 2005.
- 91 - Shipway, P.H.; Ngao, N.K. **Microscale abrasive wear of polymeric materials**. Wear, Vol. 255, p. 742-750, 2003.
- 92 - Barra, Guilherme; **Fundamentos de reologia de materiais poliméricos**, Apostila de processos, PEC - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - nível Mestrado Acadêmico, Universidade de Pernambuco.
- 93 - B. L. Shah, V. V. Shertukde, **Effect of Plasticizers on Mechanical, Electrical, Permanence, and Thermal Properties of Poly(vinyl chloride)**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 90, 3278–3284, 2003.

- 94 -TITOW, W. V. **PVC Technology . Encyclopedia of PVC** – Volume 1: Resin manufacture and properties, Elsevier, 1984.
- 95 - Veronica Ambrogi, Witold Brostow, Cosimo Carfagna, Marianna Pannico, Paola Persico, **Plasticizer Migration From Cross-Linked Flexible PVC: Effects on Tribology and Hardness**, polymer engineering and science, 2012.
- 96 - Marco-Aurelio De Paoli, **Degradação e Estabilização de Polímeros**, 2ª versão on-line editada por João Carlos de Andrade, Chemkeys, 2008.
- 97 – Bannach G.; Perpétuo G.L.; Cavalheiro, Éder T.G.; Cavalheiro, C.C.S.; Rocha R.R. **Effects of the thermal history on thermal properties of polymers: an experiment for thermal analysis education**, Química Nova vol.34, São Paulo, 2011.
- 98 – Monteiro, E.E.C; Pita, V.J.R.R. Estudos térmicos de misturas PVC/plastificantes: Caracterização por DSC e TG. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1996.
- 99 - Gilbert, Marianne, **Crystallinity in Poly(vinyl Chloride)**, Polymer Reviews, 34: 1, 77 - 135, 1994.
- 100 – D. J. Hourston, **Degradation of plastics and polymers**, Department of Materials, Loughborough University, UK, 2010.

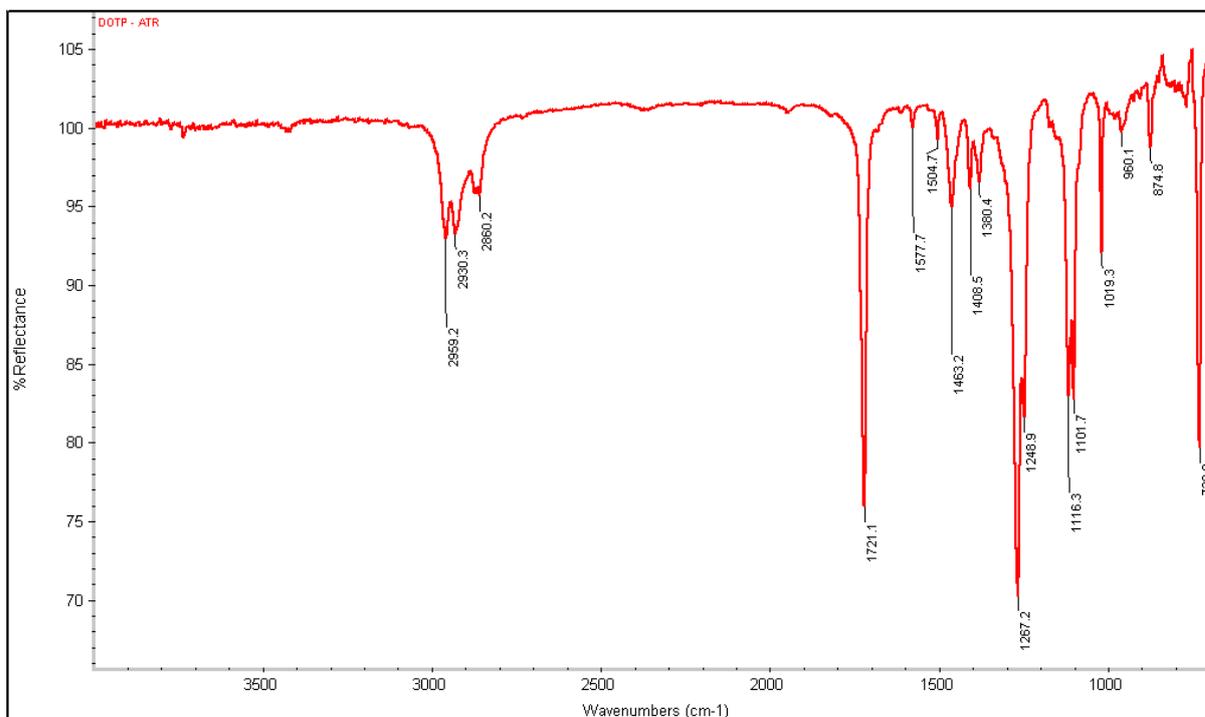
10. ANEXOS

10.1 Anexo I – Gráficos FTIR dos plastificantes e da resina PVC

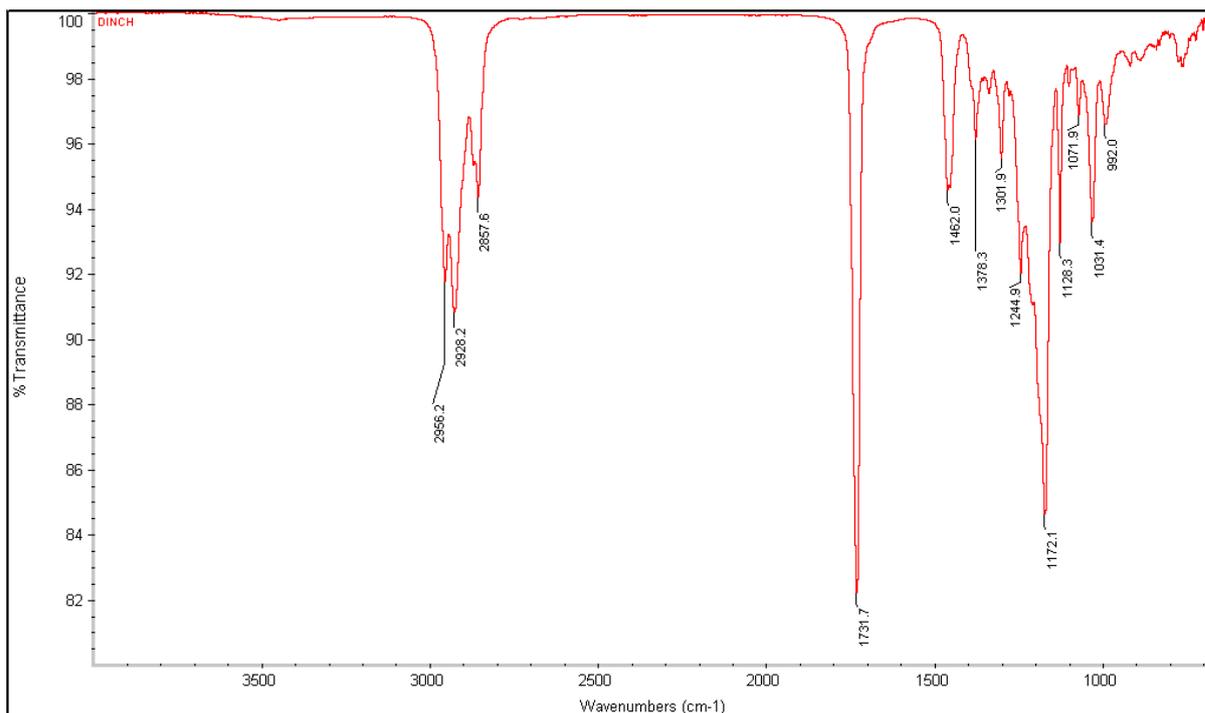
10.1.1 Plastificante DOCH



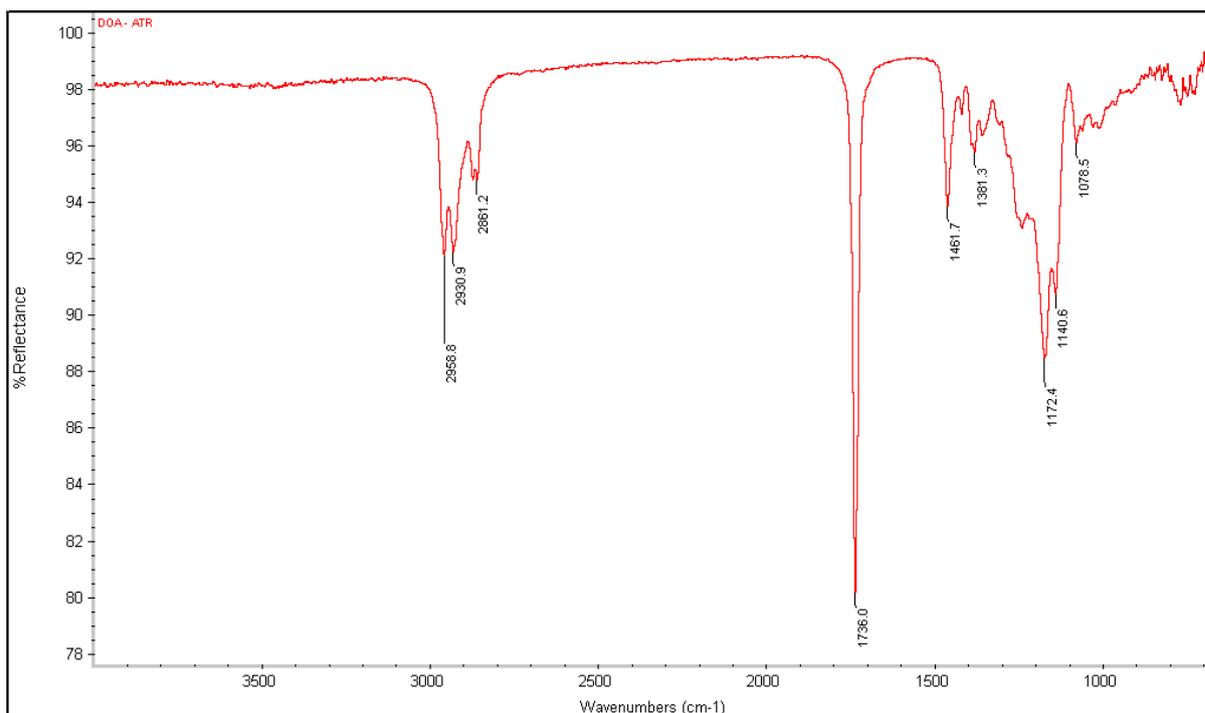
10.1.2 Plastificante DOTP



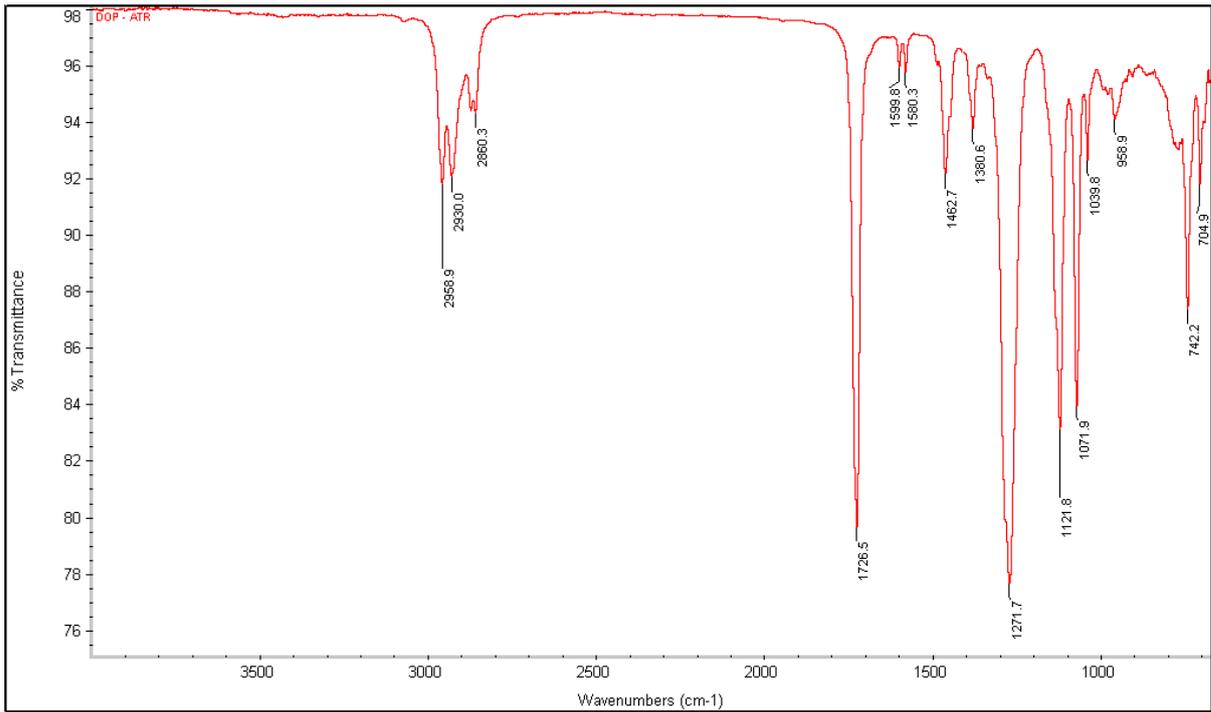
10.1.3 Plastificante DINCH



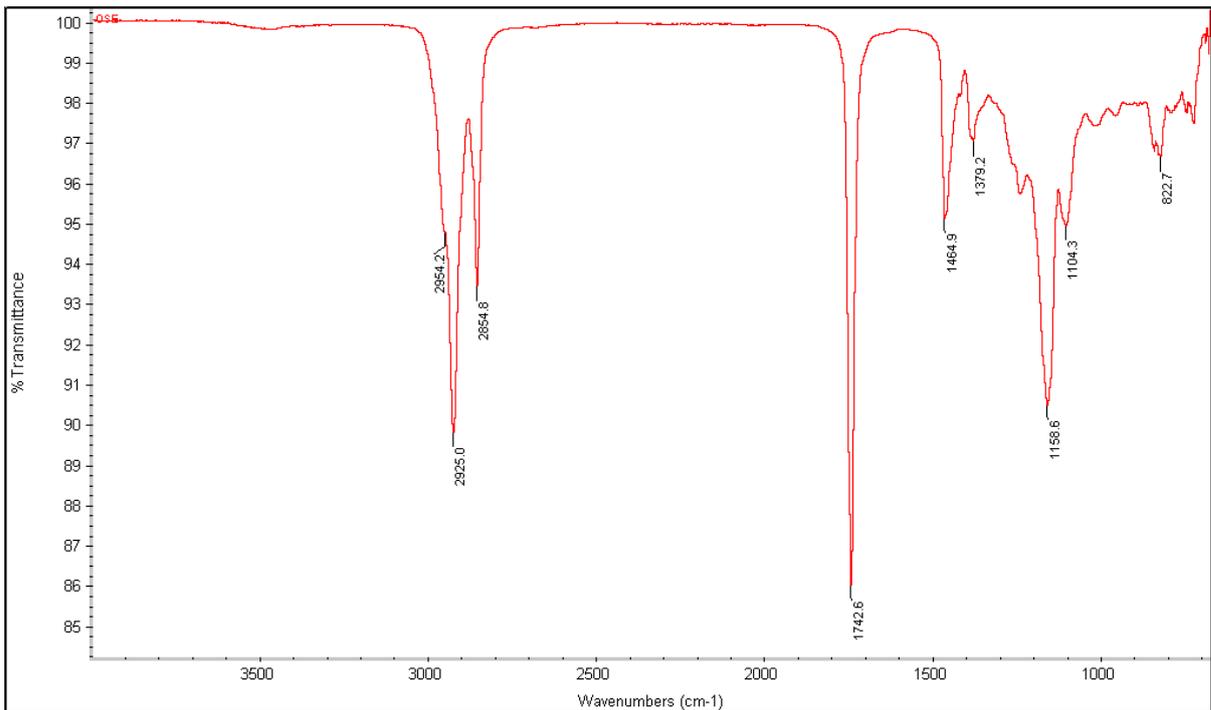
10.1.4 Plastificante DOA



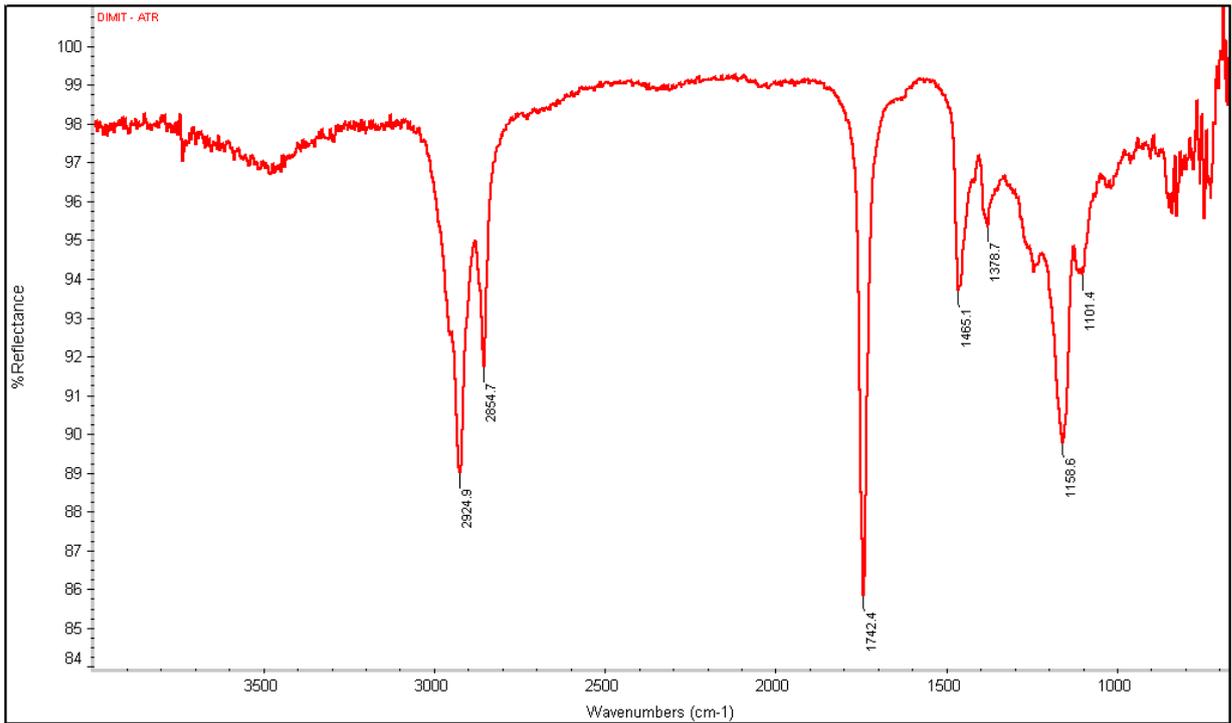
10.1.5 Plastificante DOP



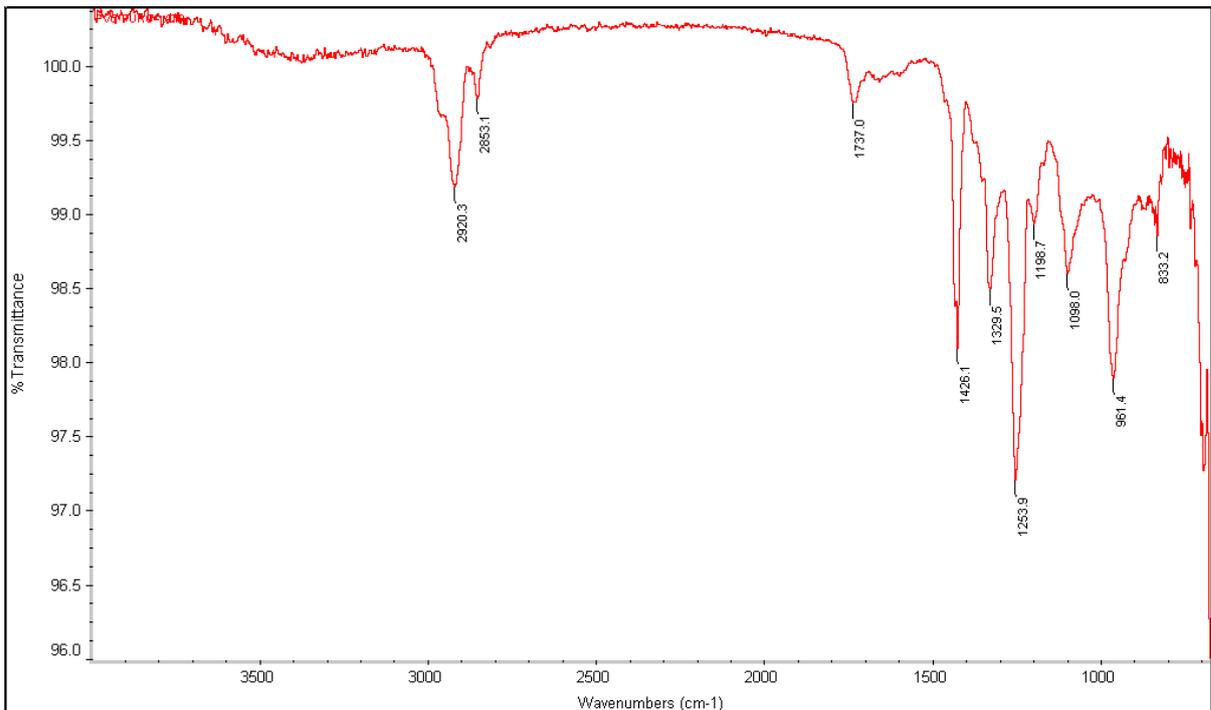
10.1.6 Plastificante OSE



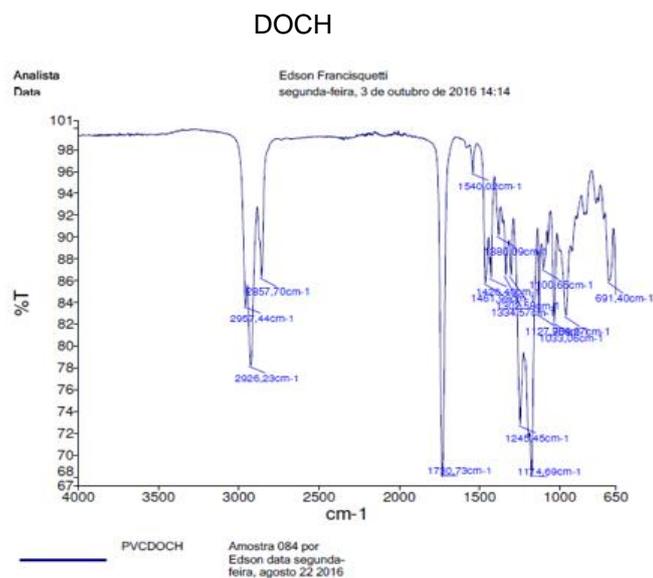
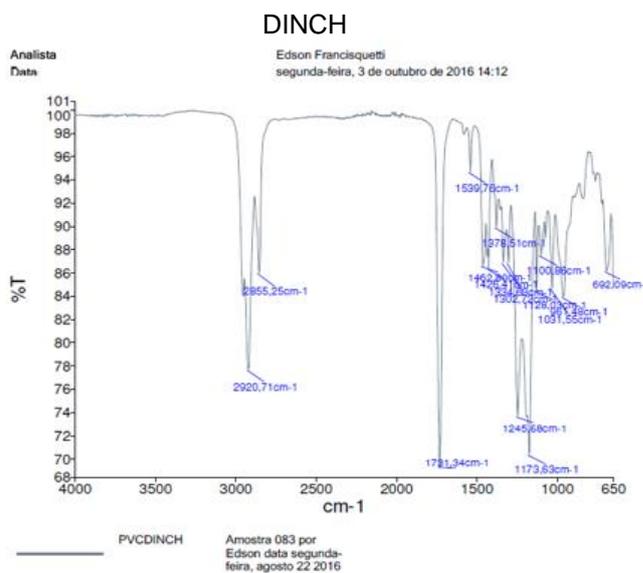
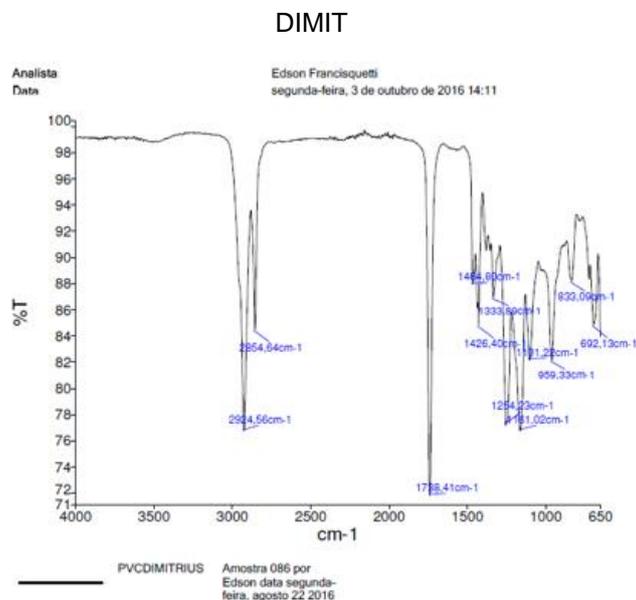
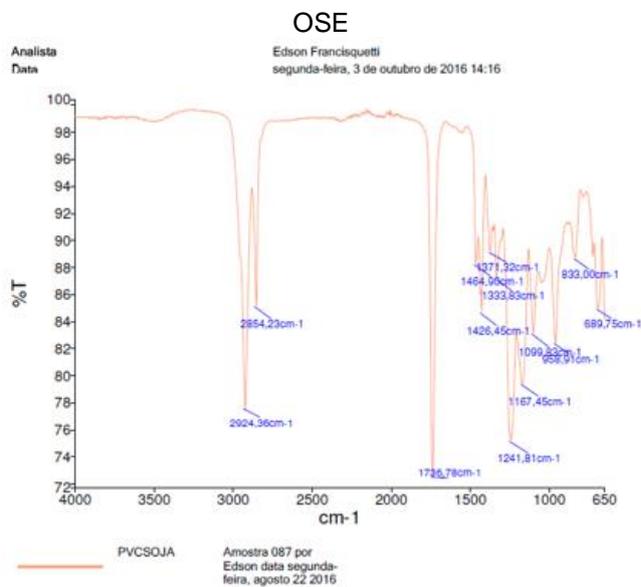
10.1.7 Plastificante DIMIT

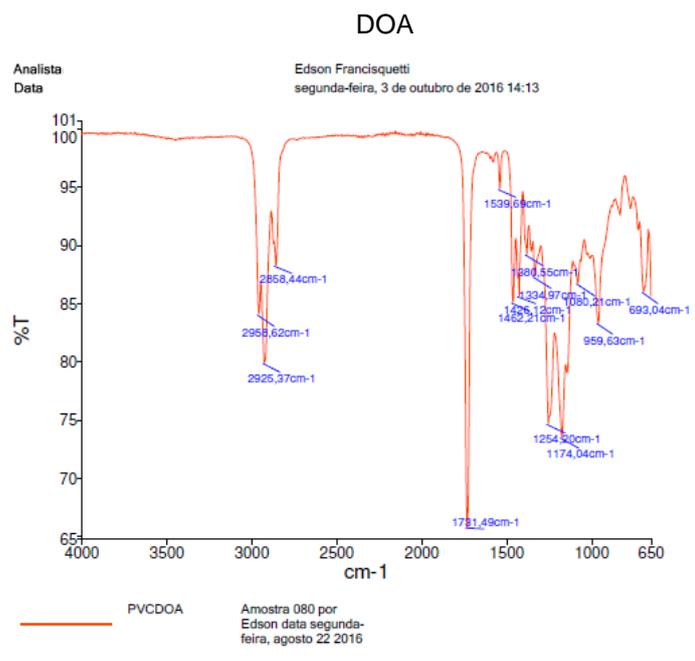
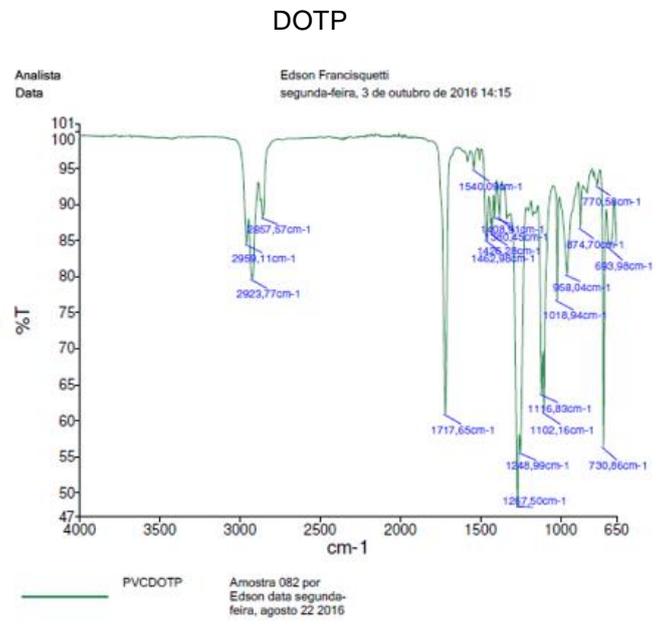
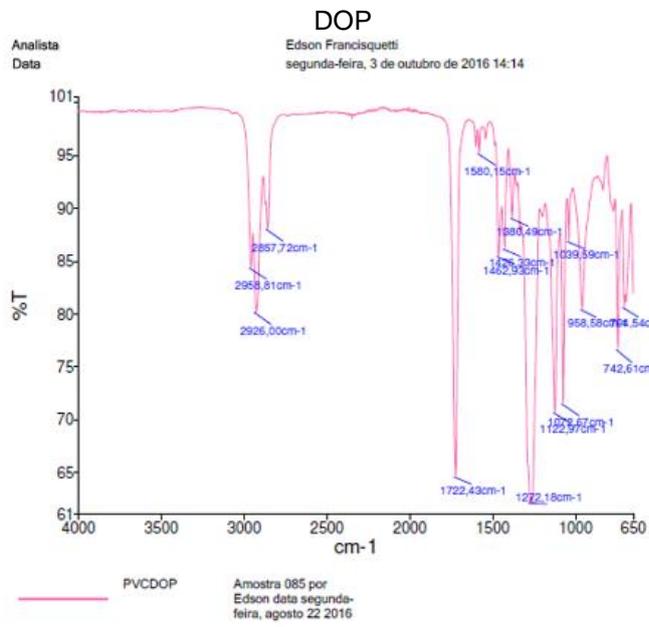


10.1.8 Resina pura de PVC

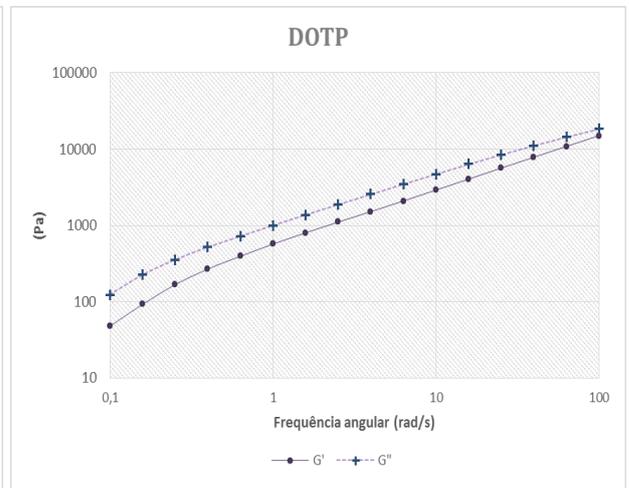
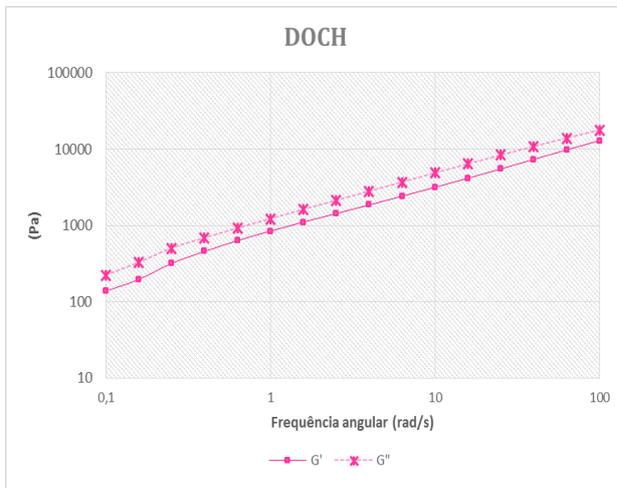
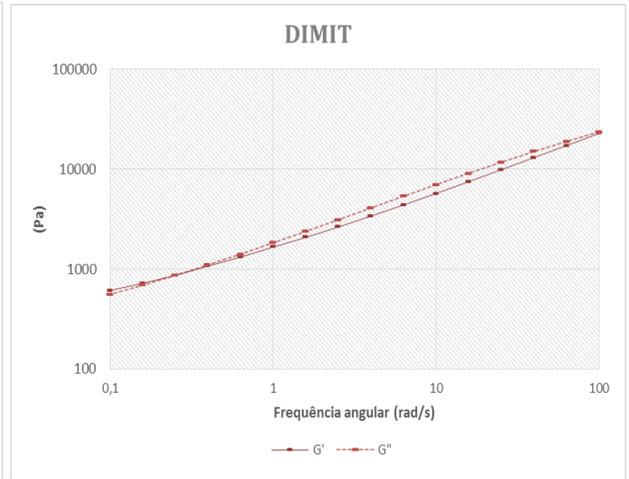
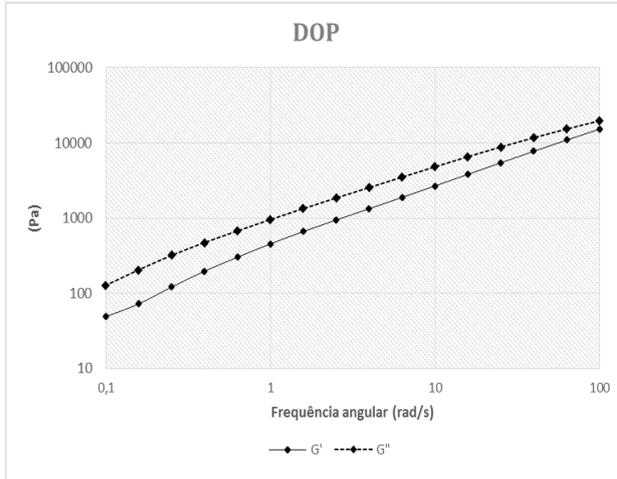


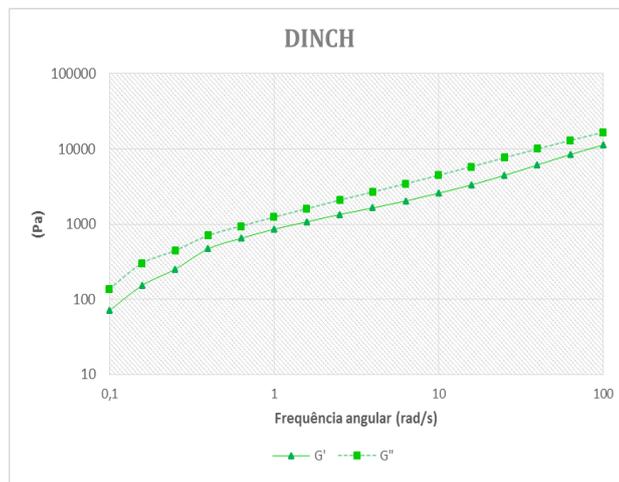
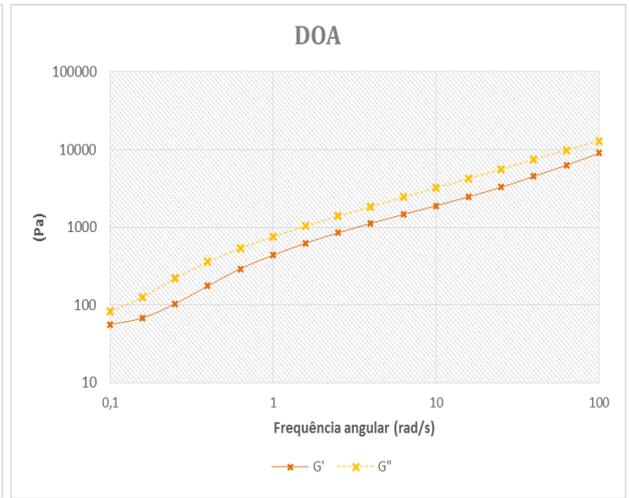
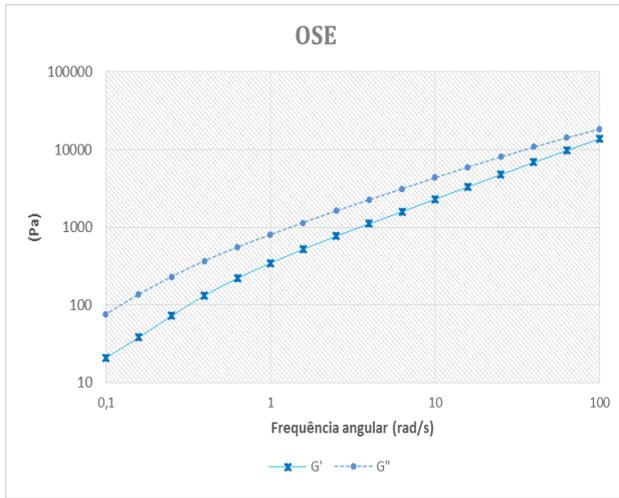
10.1.9 FTIR dos compostos de PVC





10.2 Anexo II - Gráficos das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para cada formulação.





10.3 Anexo III - Tabelas referentes aos ensaios de gelificação e fusão e estabilidade térmica dinâmica realizados na HAAKE

Tabela 1: Apresenta os resultados obtidos de Gelificação das amostras

Amostra	Tempo (min)	Torque (Nm)	Temperatura (°C)	Energia (J)
DOP	0,35	12,1	106	1,15x10 ³
DOA	1,0	6,43	103	1,57x10 ³
DINCH	1,17	5,54	103	1,82x10 ³
DOCH	0,67	7,57	105	1,25x10 ³
DOTP	0,79	6,13	105	1,32x10 ³
OSE	0,53	8,31	105	935
DIMIT	0,92	6	104	1,4x10 ³

Tabela 2: Apresenta os resultados obtidos de Plastificação das amostras

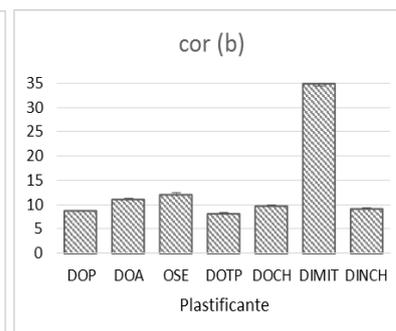
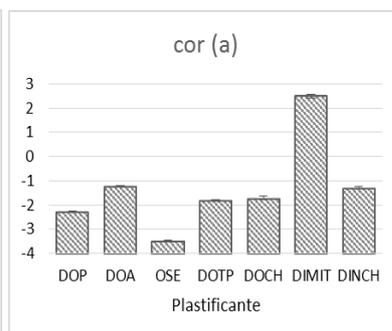
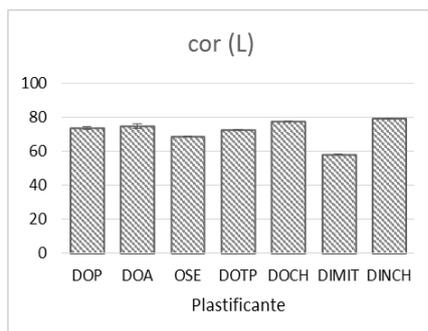
Amostra	Tempo (min)	Torque (Nm)	Temperatura (°C)	Energia (J)
DOP	1,29	15,8	103	4,55x10 ³
DOA	3,11	8,84	102	5,91x10 ³
DINCH	3,74	8,57	103	7,34x10 ³
DOCH	2,46	11,4	102	5,48x10 ³
DOTP	2,90	10,6	102	5,70x10 ³
OSE	2,0	13,9	102	4,90x10 ³
DIMIT	2,93	11,1	102	5,73x10 ³

Tabela 3: Apresenta os resultados obtidos de Estabilidade Térmica das amostras

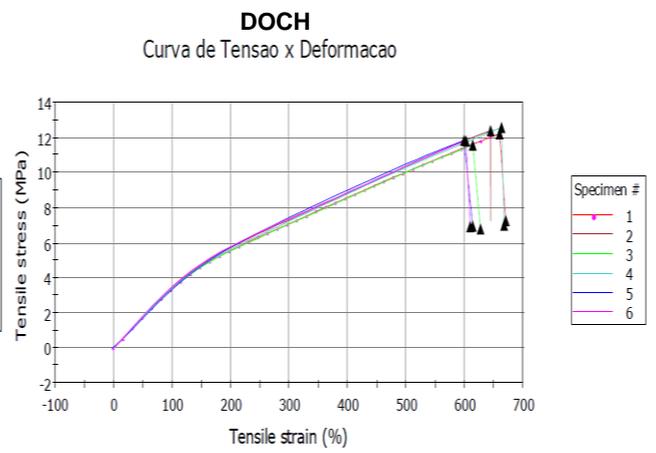
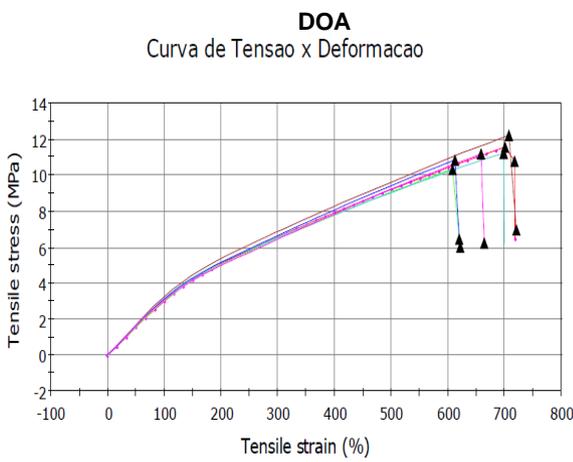
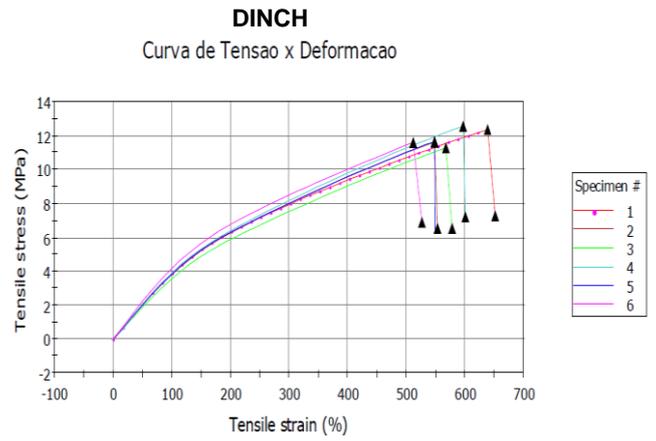
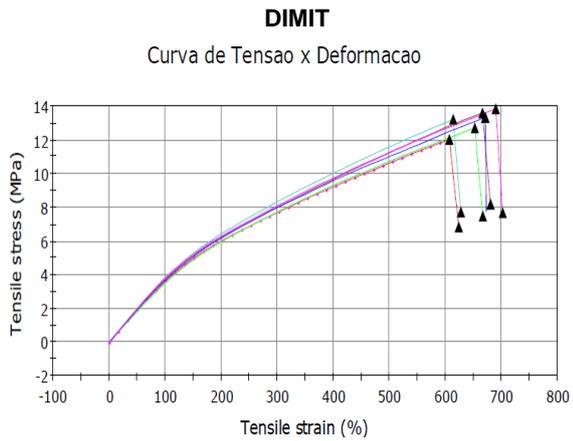
Amostra	Tempo (min)	Torque (Nm)	Temperatura (°C)	Tempo forte inclinação (min)
DOP	12,91	8,13	185	22,94
DOA	11,96	7,28	185	30
DINCH	11,58	7,74	185	27,96
DOCH	12,08	7,86	185	26,89
DOTP	9,33	7,84	184	21,4
OSE	9,50	8,12	184	-
DIMIT	7,27	9,41	183	18,94

10.4 Anexo IV – Resultados dos parâmetros de cor L.a.b

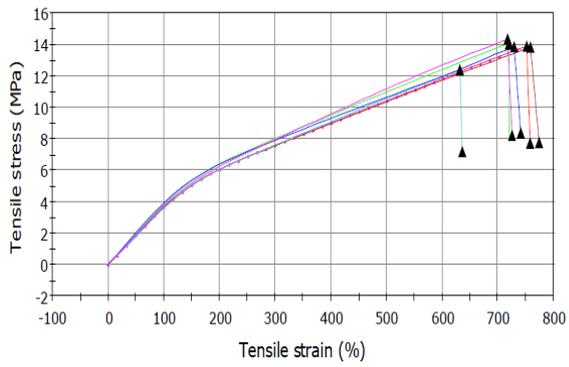
AMOSTRA	LEITURAS	YI E313 [C/2]	WI E313 [C/2]	L	A	B
PLAST DOP	1	17,89	-3,74	73,86	-2,25	8,76
	2	17,99	-3,91	73,96	-2,27	8,82
	3	18,17	-6,94	72,41	-2,29	8,78
	Média	18,02	-4,86	73,41	-2,27	8,79
	Desvio	0,14	1,80	0,87	0,02	0,03
	CV	0,79	-37,02	1,18	-0,88	0,35
PLAST DOA		YI E313 [C/2]	WI E313 [C/2]	L	a	b
	1	23,73	-14,28	75,44	-1,25	11,24
	2	23,68	-14,04	75,50	-1,24	11,22
	3	23,72	-17,55	73,31	-1,20	10,96
	Média	23,71	-15,29	74,75	-1,23	11,14
	Desvio	0,03	1,96	1,25	0,03	0,16
PLAST DINCH		YI E313 [C/2]	WI E313 [C/2]	L	a	b
	1	18,88	4,57	78,90	-1,31	9,26
	2	19,02	4,35	79,01	-1,32	9,35
	3	18,75	4,42	78,52	-1,24	9,13
	Média	18,88	4,45	78,81	-1,29	9,25
	Desvio	0,14	0,11	0,26	0,04	0,11
PLAST DOCH		YI E313 [C/2]	WI E313 [C/2]	L	a	b
	1	19,87	-1,66	77,50	-1,76	9,81
	2	20,06	-2,23	77,46	-1,75	9,90
	3	20,06	-2,82	76,95	-1,64	9,80
	Média	20,00	-2,24	77,30	-1,72	9,84
	Desvio	0,11	0,58	0,31	0,07	0,06
PLAST DOTP		YI E313 [C/2]	WI E313 [C/2]	L	a	b
	1	17,43	-3,88	72,24	-1,79	8,21
	2	17,49	-3,85	72,42	-1,83	8,27
	3	17,66	-4,74	72,10	-1,81	8,30
	Média	17,53	-4,16	72,25	-1,81	8,26
	Desvio	0,12	0,51	0,16	0,02	0,05
PLAST DIMIT		YI E313 [C/2]	WI E313 [C/2]	L	a	b
	1	80,03	-206,85	58,18	2,43	34,95
	2	80,25	-207,48	58,24	2,46	35,09
	3	79,79	-205,62	57,60	2,57	34,39
	Média	80,02	-206,65	58,01	2,49	34,81
	Desvio	0,23	0,95	0,35	0,07	0,37
PLAST OSE - OLVEX 51		YI E313 [C/2]	WI E313 [C/2]	L	a	b
	1	25,16	-35,49	68,52	-3,47	12,11
	2	25,18	-35,54	68,53	-3,47	12,12
	3	25,57	-35,99	68,99	-3,48	12,37
	Média	25,30	-35,67	68,68	-3,47	12,20
	Desvio	0,23	0,28	0,27	0,01	0,15
CV	0,91	-0,77	0,39	-0,17	1,21	



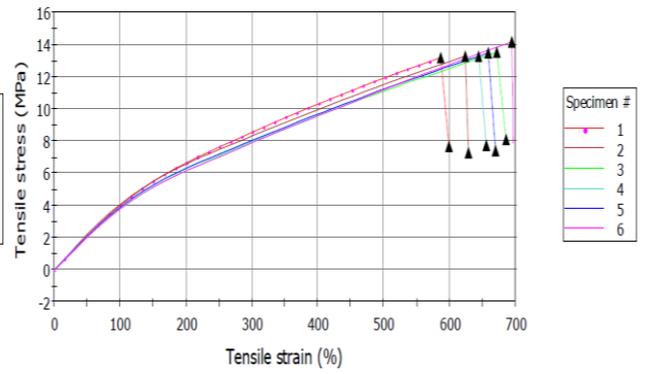
10.4.1 Anexo V - Gráficos dos testes de tração realizados nos crepes dos compostos no CT&I Braskem.



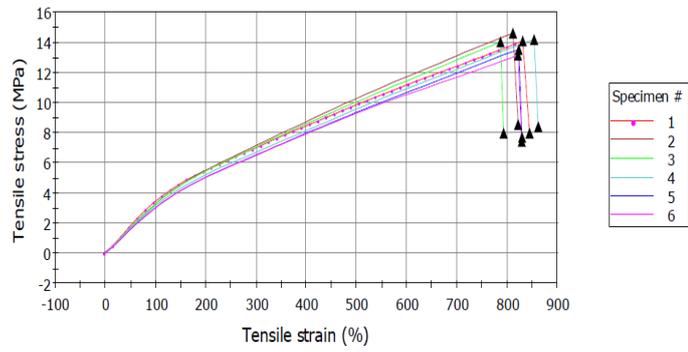
DOP
Curva de Tensao x Deformacao



DOTP
Curva de Tensao x Deformacao



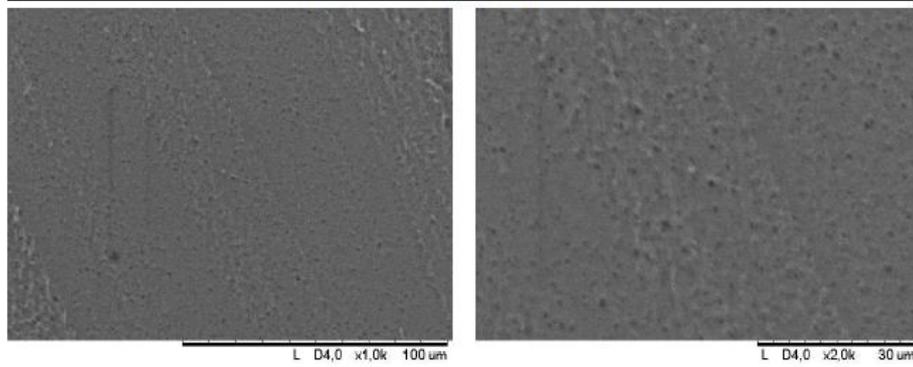
OSE
Curva de Tensao x Deformacao



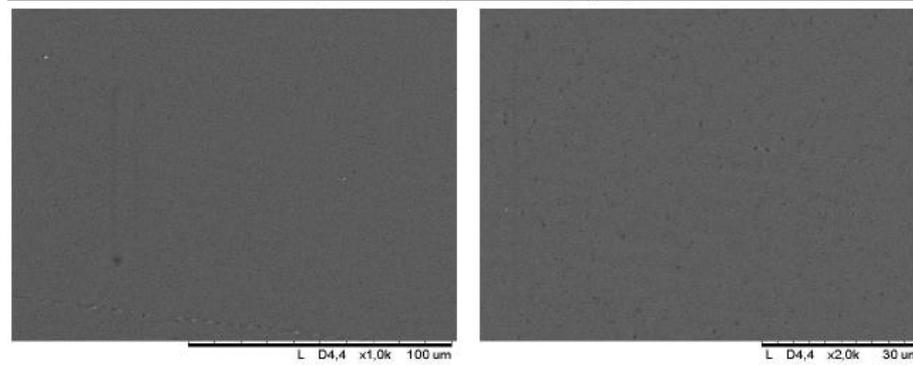
10.1 Anexo VI - Imagens dos testes de MEV no corte das amostras injetadas.

DOP

Região analisada logo após a preparação.

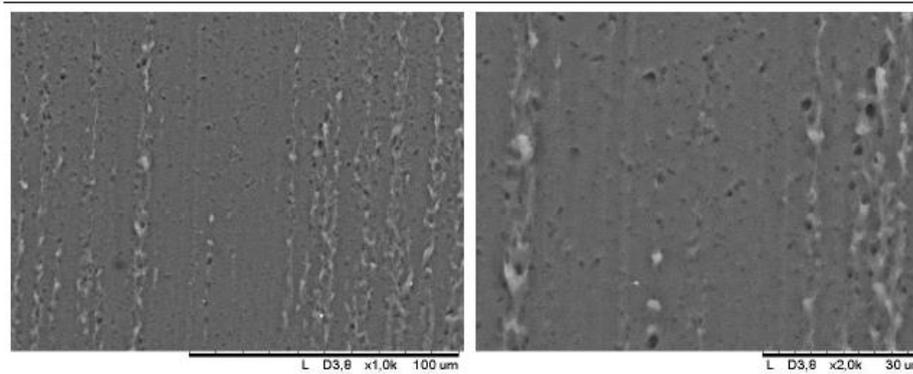


Região analisada após 10 dias da preparação.

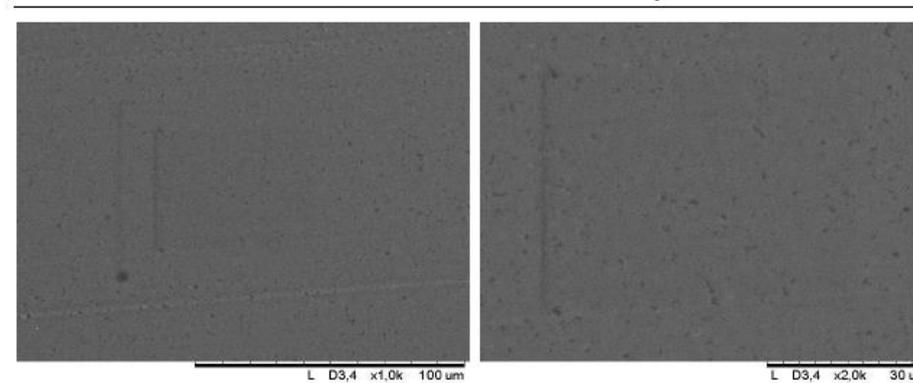


DINCH

Amostra analisada logo após a preparação.

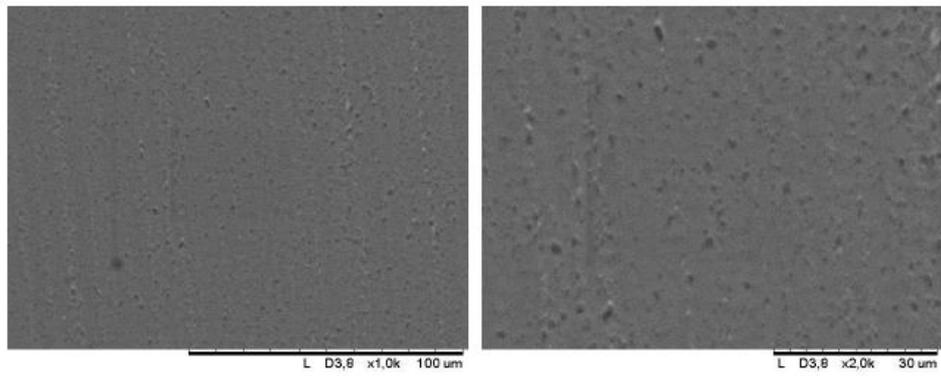


Região analisada após 10 dias da preparação.

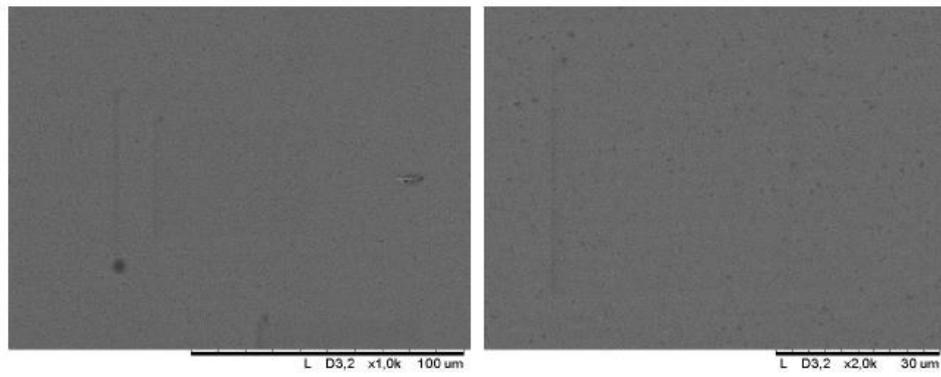


DOCH

Amostra analisada logo após a preparação.

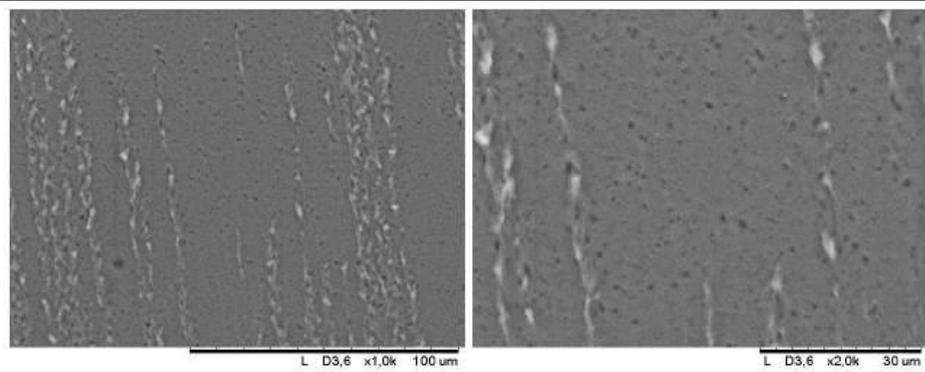


Região analisada após 10 dias da preparação.

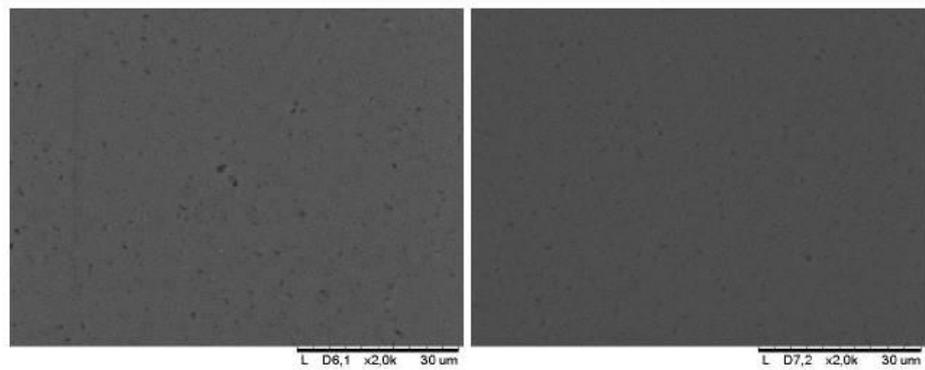


DOTP

Amostra analisada logo após a preparação.

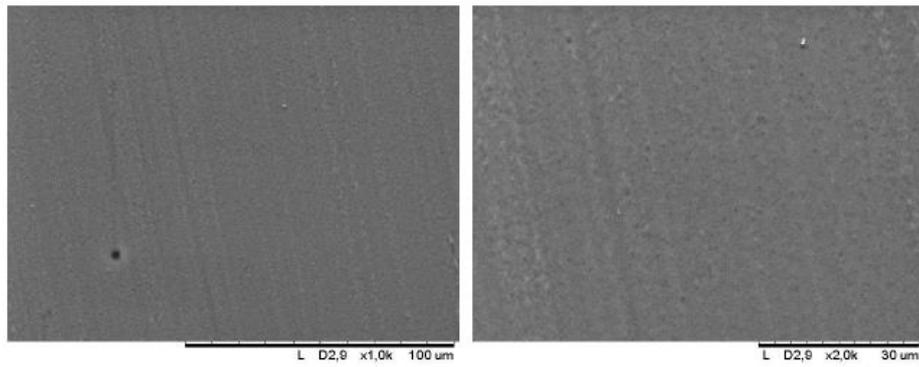


Região analisada após 10 dias da preparação.

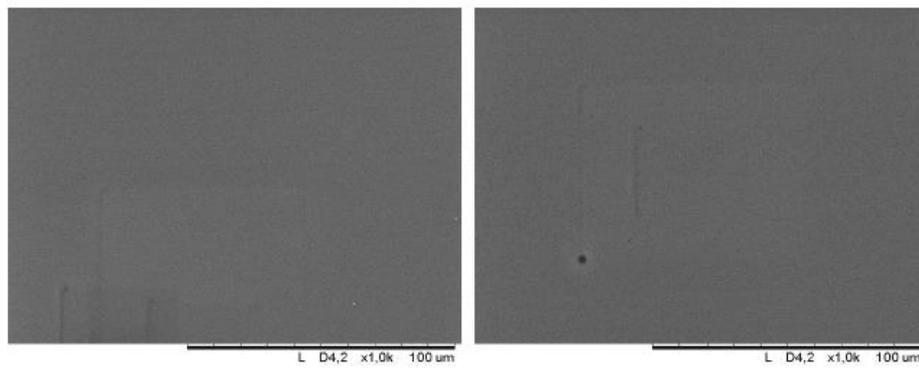


DIMIT

Amostra analisada logo após a preparação.

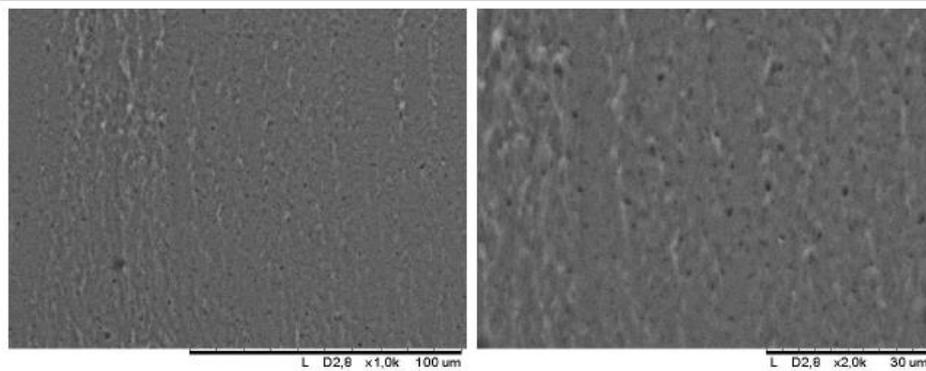


Região analisada após 10 dias da preparação.

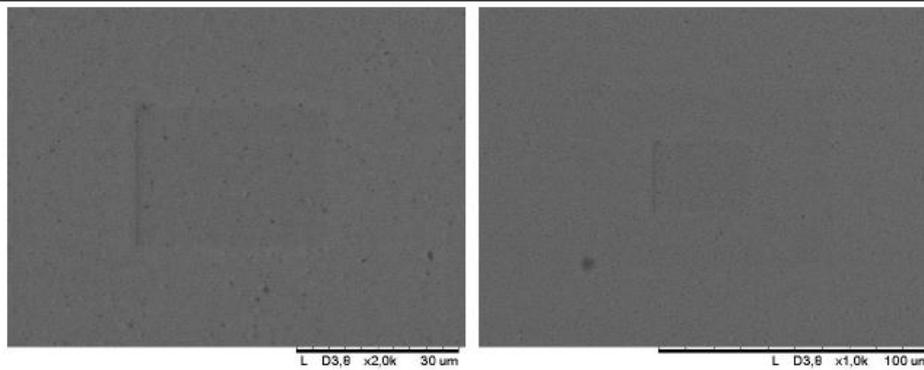


OSE

Amostra analisada logo após a preparação.

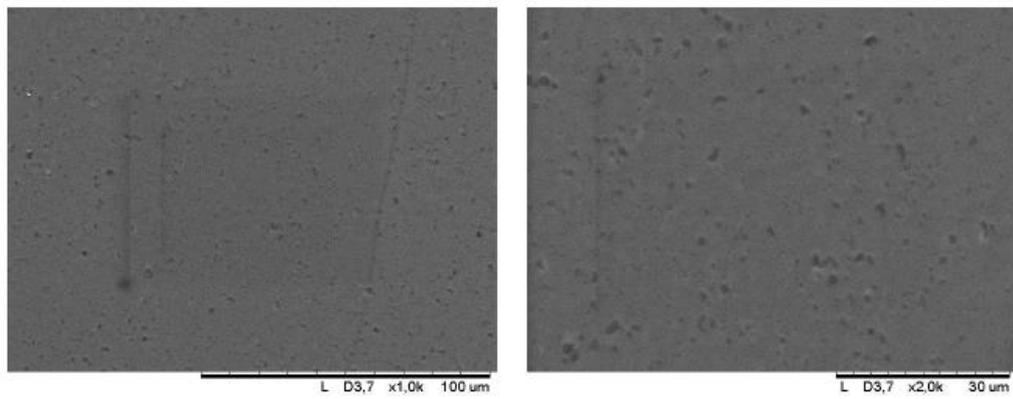


região analisada após 10 dias da preparação.

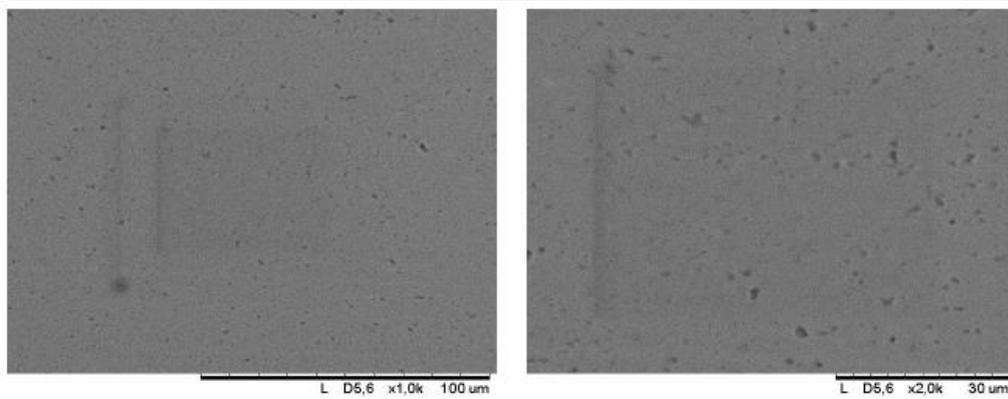


DOA

Amostra analisada logo após a preparação.



Região analisada após 10 dias da preparação.



10.2 Micrografias ópticas de grãos de PVC com os diferentes plastificante

As figuras a seguir apresentam as imagens obtidas via microscopia óptica representando o comportamento de absorção dos plastificantes, utilizados neste trabalho, na resina de PVC.

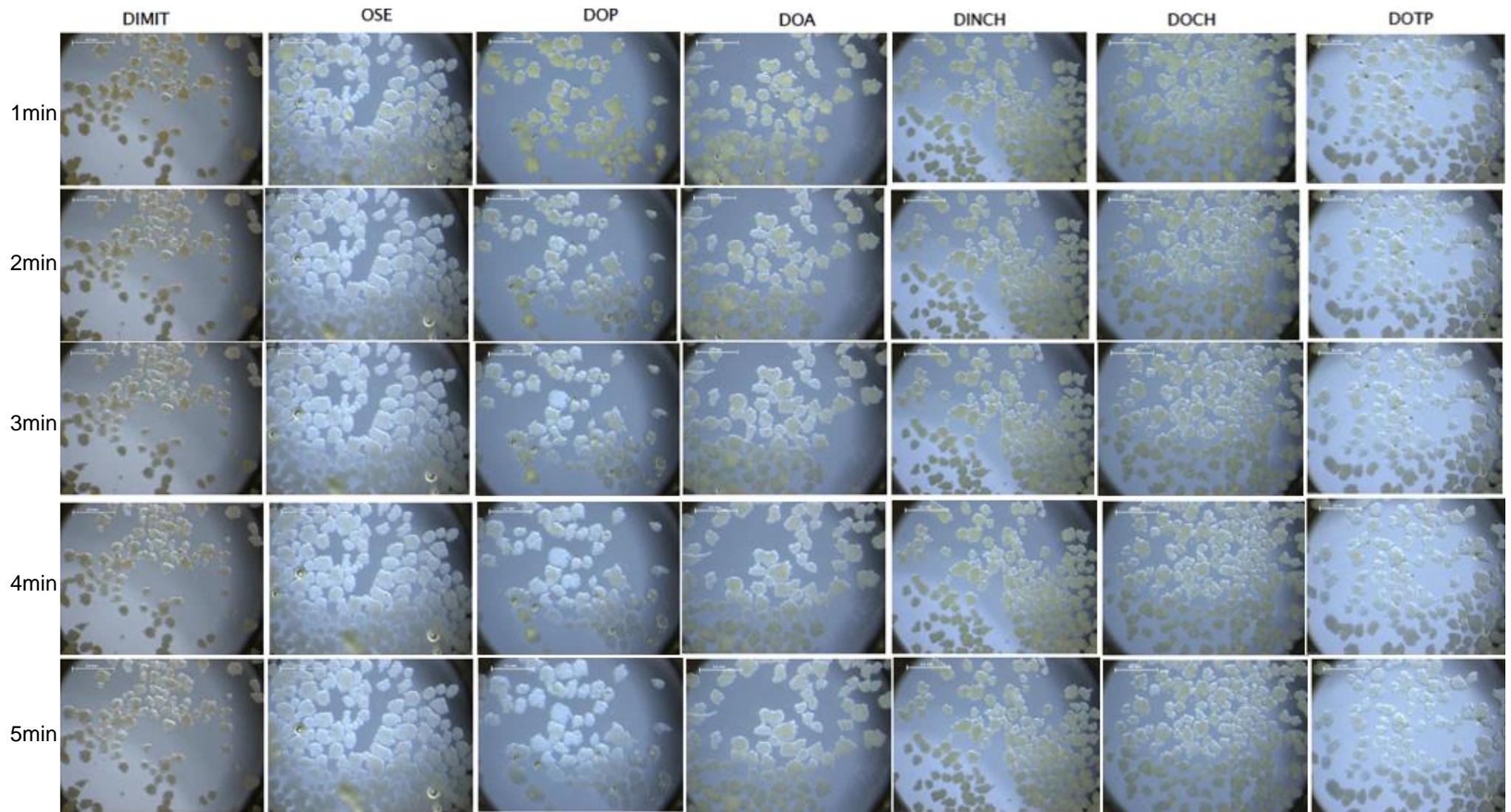


Figura 81 - Primeira avaliação de absorção de plastificacante (1 a 5 min)

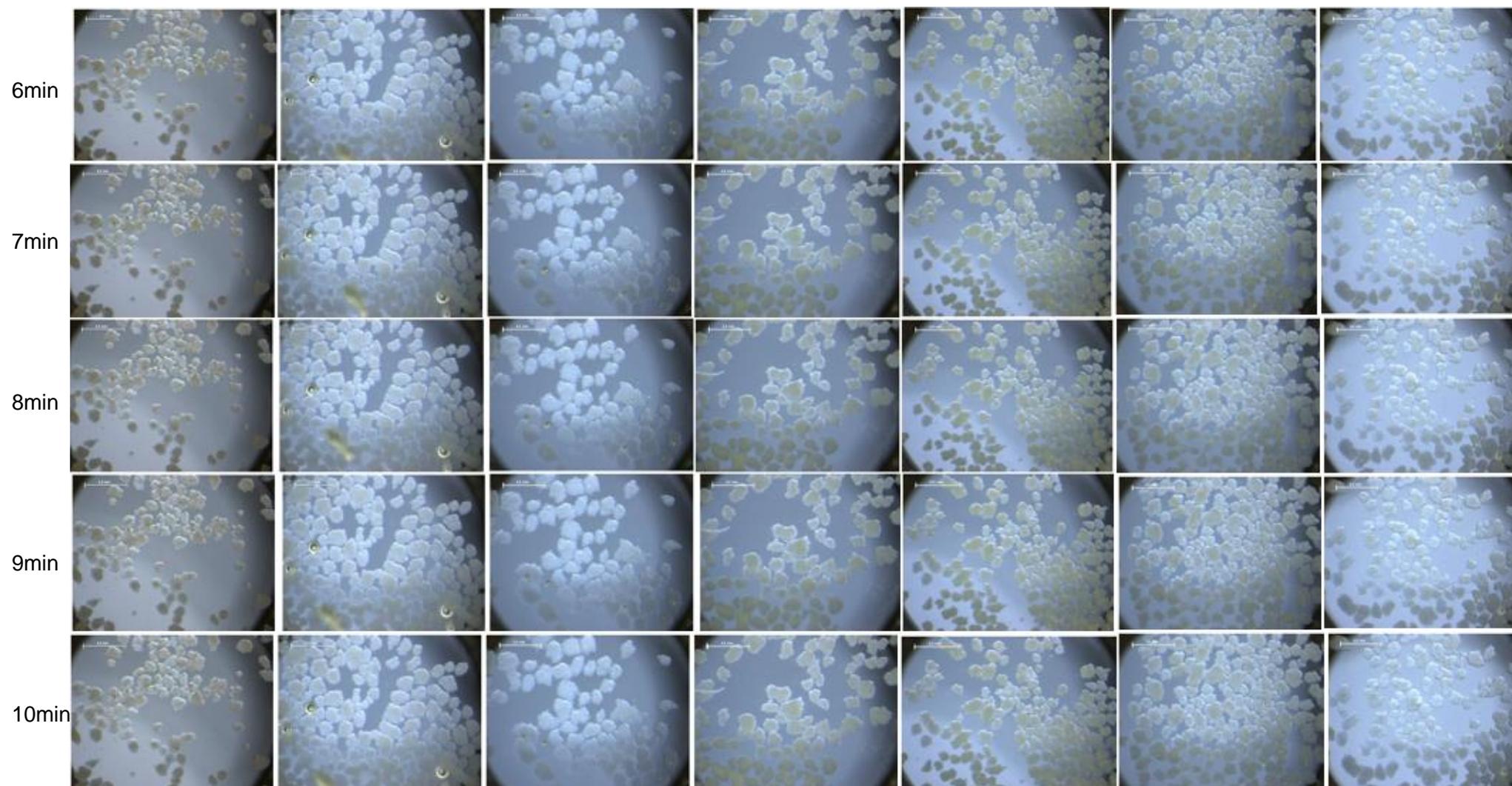


Figura 82 - Primeira avaliação de absorção de plastificante (5 a 10 min)

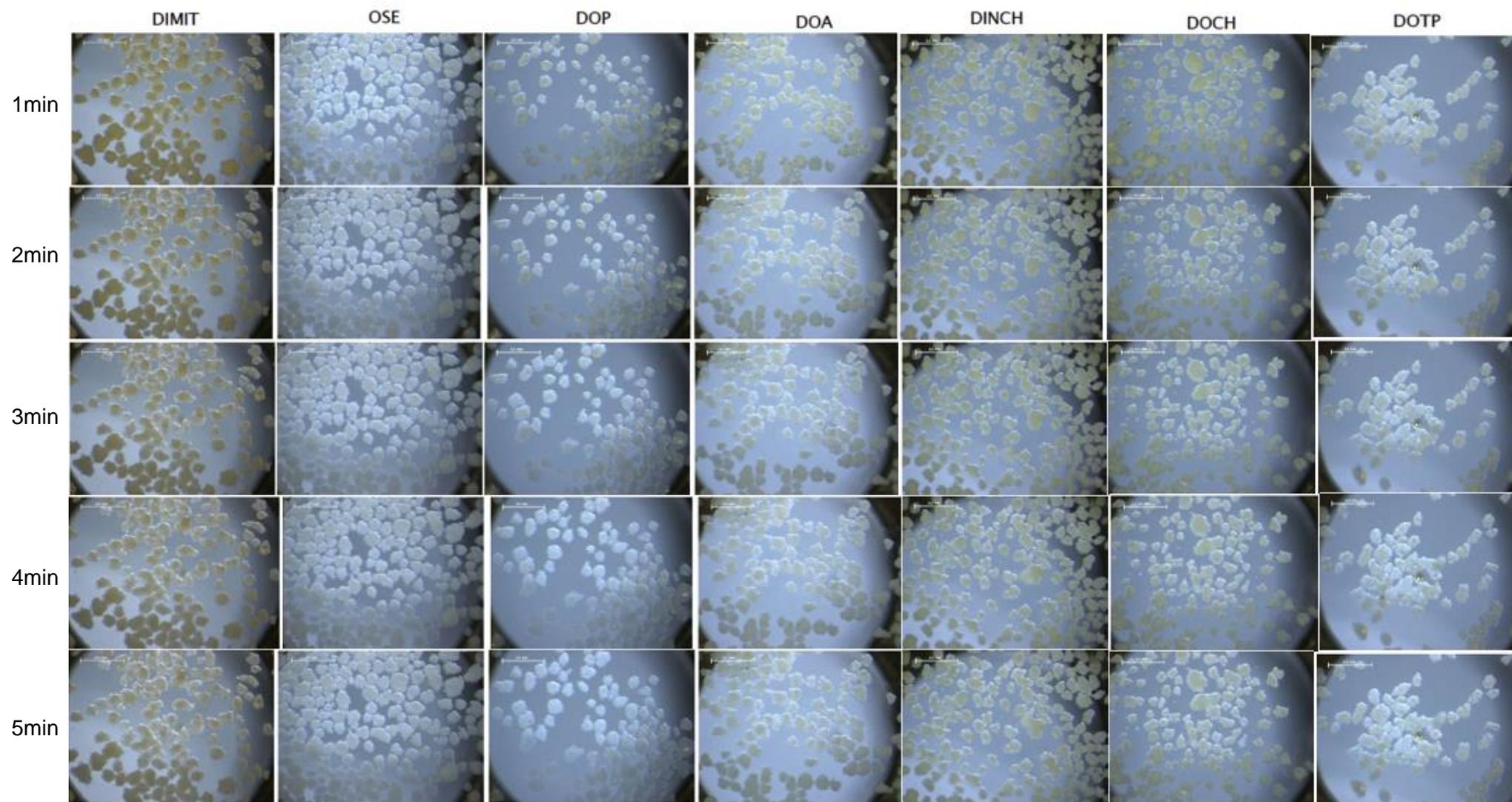


Figura 83 - Segunda avaliação de absorção de plastificacante (1 a 5 min)

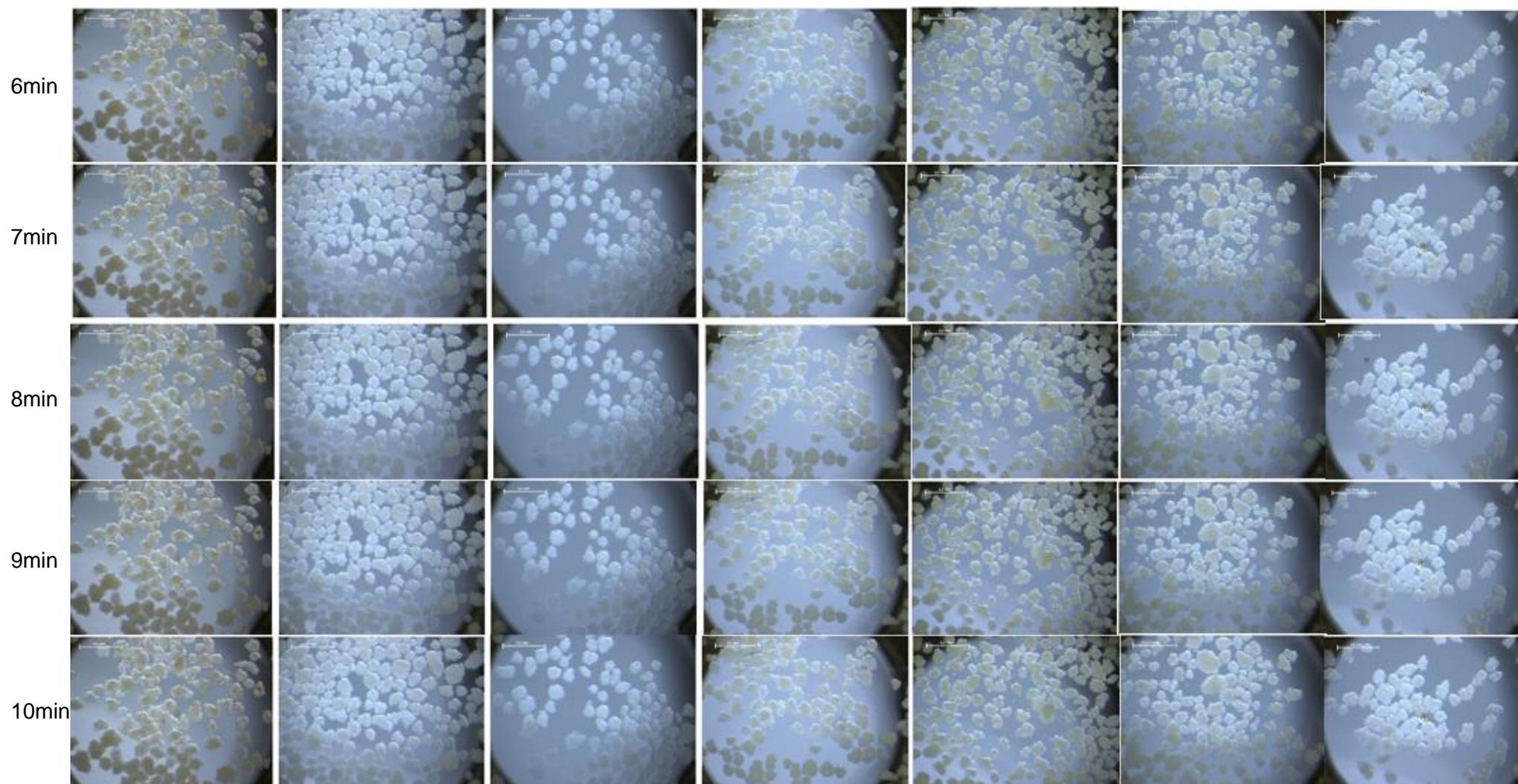
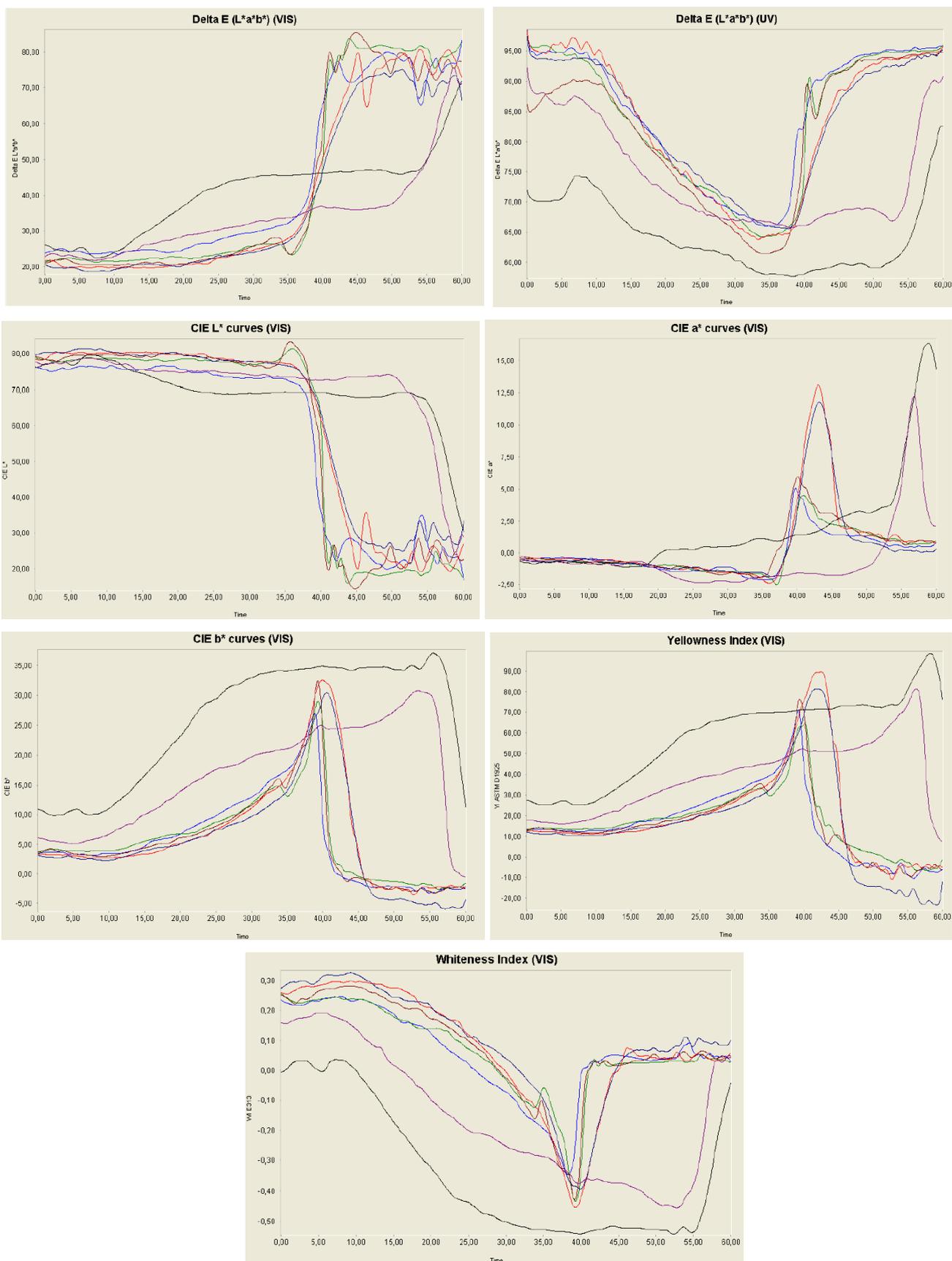


Figura 84 - Segunda avaliação de absorção de plastificante (5 a 10 min)

10.3 Anexo VII – Gráficos de cor dos testes de avaliação térmica Metrastat



DOP - DOA - DINCH - DOCH - DOTP - DIMIT - OSE

10.4 Anexo VIII - Resultados DMA

