

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

**AVALIAÇÃO DE PLASTIFICANTE ELASTOMÉRICO EM SUBSTITUIÇÃO AO
DIOCTIL FTALATO NAS PROPRIEDADES DE POLI(CLORETO DE VINILA)**

RAFAEL DOMINGOS DALAGNOL

Porto Alegre

2019

RAFAEL DOMINGOS DALAGNOL

**AVALIAÇÃO DE PLASTIFICANTE ELASTOMÉRICO EM
SUBSTITUIÇÃO AO DIOCTIL FTALATO NAS
PROPRIEDADES DE POLI(CLORETO DE VINILA)**

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

ORIENTADOR: Prof^ª. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre

2019

RAFAEL DOMINGOS DALAGNOL

**AVALIAÇÃO DE PLASTIFICANTE ELASTOMÉRICO EM
SUBSTITUIÇÃO AO DIOCTIL FTALATO NAS
PROPRIEDADES DE POLI(CLORETO DE VINILA)**

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, UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Luis Catto, UNIVATES

Doutor pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, RS - Brasil.

Prof. Dr. Douglas Alexandre Simon, IFRS – Campus Farroupilha.

Doutor pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, RS - Brasil.

Prof. Dr. Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti, IFRS – Campus Farroupilha.

Doutor pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, RS - Brasil.

Prof^a. Dra. Mara Zeni Andrade, IFRS – Campus Farroupilha

Doutor pela Universidade de Milão, UNIMI, Itália.

Coordenador do PPGE3M: _____

Prof. Dr. Alfonso Reguly

Porto Alegre, Novembro de 2019.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, em especial pela dedicação e apoio em todos os momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa.

A professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pela oportunidade oferecida assim como pelos ensinamentos e orientação para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Edson Luiz Francisquetti pelo auxílio e disponibilidade de espaço e infraestrutura para a realização de algumas avaliações.

Aos colegas do PPGE3M pelo seu auxílio nas tarefas desenvolvidas durante o curso e apoio na revisão deste trabalho, em especial Andreia Bercini, Carlos Henrique Romoaldo, Laura de Andrade Souza e demais colegas do Lapol.

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

PUBLICAÇÕES

DALAGNOL, R. D; FRANCISQUETTI, E.L.; SANTANA, R.M.C. Avaliação De Plastificante Polimérico Alternativo ao Dioctil Ftalato nas Propriedades do PVC Submetido ao Envelhecimento Acelerado In: 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15 CBPol), Bento Gonçalves – RS, Brasil, 2019 (trabalho completo).

RESUMO

O poli(cloreto de vinila), PVC, é um dos polímeros mais versáteis devido a sua facilidade de incorporação de aditivos em sua resina fazendo com que o composto varie entre o extremamente rígido ao altamente flexível. Os aditivos mais utilizados são os plastificantes a base de ftalatos. Contudo, existem diversas restrições e regulamentações destes plastificantes ftaláticos especialmente com a saúde. Desta forma, o objetivo da presente pesquisa foi avaliar o efeito da substituição do dioctil ftalato (DOP) por um plastificante polimérico alternativo de base butílica elastomérica (PIB/DOCH) em compostos de PVC. Este efeito foi avaliado em base de propriedades físicas, químicas, mecânicas e reológicas, além de uma avaliação comparativa das mudanças das propriedades físicas e mecânicas após ensaio de envelhecimento acelerado. Os resultados demonstraram que a proporção 60/40 plastificante polimérico apresenta melhores resultados de incorporação na resina de PVC, comparada com as demais proporções. O composto de PVC plastificado com PIB/DOCH apresentou aceitáveis características físicas, químicas e visuais comparado com o DOP. Entre as formulações, o composto com 50pcr de PIB/DOCH apresentou melhores efeitos de plastificação, além de propriedades aceitáveis quando comparado com o composto com DOP. Entretanto, sob esforço de tração o plastificante polimérico não possui bom desempenho quando comparado com o DOP, limitando a sua aplicação quando submetido a este tipo de esforço. Contudo, em algumas aplicações o material com plastificante polimérico apresenta melhor desempenho mecânico em resiliência e módulo elástico. De forma geral, o plastificante avaliado substitui parcialmente o DOP, em compostos de PVC, sendo que a aplicação e os esforços requeridos influenciam diretamente na determinação do plastificante.

Palavras-chaves: Poli(cloreto de vinila) (PVC), dioctil ftalato, plastificante elastomérico.

ABSTRACT

Poly(vinyl chloride), PVC, is one of the most versatile polymers due to its ease of incorporating additives into its resin making the compound vary from extremely rigid to highly flexible. The most widely used additives are phthalate-based plasticizers. However, there are several restrictions and regulations for these phthalates plasticizers especially with health. Thus, the objective of the present research was to evaluate the effect of substitution the dioctyl phthalate (DOP) with an alternative polymeric butyl-based elastomeric plasticizer (PIB/DOCH) in PVC compounds. This effect was evaluated on the basis of physical, chemical, mechanical and rheological properties, as well an evaluation after an accelerated aging test. The results showed that the proportion 60/40 polymeric plasticizer presents better results of incorporation in the PVC resin, compared with the other proportions. The plasticized PVC compound with PIB/DOCH showed acceptable physical, chemical and visual characteristics compared to DOP. Among the formulations, the compound with 50phr of PIB/DOCH showed better plasticization effects, in addition to acceptable properties when compared to the compound with DOP. However, under tensile stress, the polymeric plasticizer does not perform well when compared to DOP, limiting its application when subjected to this type of stress. However, in some applications the material with polymeric plasticizer has better mechanical performance in resilience and elastic modulus. In general, the evaluated plasticizer partially replaces the DOP, in PVC compounds, and the required application and efforts directly influence the determination of the plasticizer.

Keywords: Poly(vinyl chloride) (PVC), dioctyl phthalate, elastimeric plasticizer.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	16
	2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
	2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
	3.1 PVC.....	17
	3.2 Composto de PVC.....	20
	3.2.1 Plastificantes.....	26
	3.2.1.1 Plastificantes Comerciais.....	28
	3.2.1.2 Plastificantes Ftalatos.....	30
	3.2.1.3 Plastificantes Poliméricos.....	32
	3.2.1.4 Regulamentação dos Plastificantes.....	33
	3.2.2 Estabilizantes Térmico.....	34
	3.2.3 Lubrificantes ou Auxiliares de Fluxo.....	35
	3.3 Aplicações.....	35
4	MATERIAIS E METODOLOGIA.....	37
	4.1 Materiais Utilizados.....	37
	4.2 Metodologia.....	37
	4.2.1 Etapa 1 – Definição da miscibilidade PIB/DOCH.....	38
	4.2.2 Etapa 2: Preparação dos Compostos de PVC.....	38
	4.3 Ensaios de Caracterização.....	40
	4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	40
	4.3.2 Densidade.....	40
	4.3.3 Índice de Fluidadez do Fundido (MFI).....	41
	4.3.4 Termogravimetria.....	41
	4.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	41
	4.3.6 Análise Dinâmica Mecânica.....	42
	4.3.7 Reometria Oscilatória.....	42
	4.3.8 Ensaio de Dureza.....	43
	4.3.9 Ensaio de Resiliência.....	44
	4.3.10 Ensaio de Abrasão.....	44
	4.3.11 Ensaio de Tração.....	44
	4.3.12 Ensaio de Envelhecimento Acelerado.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
	5.1 ETAPA 1 – Definição da miscibilidade PIB/DOCH.....	46
	5.2 ETAPA 2 – Preparação do composto de PVC.....	47
	5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	49

5.2.2	Densidade	51
5.2.3	Índice de Fluidadez do Fundido (MFI)	51
5.2.4	Termogravimetria (TGA)	52
5.2.5	Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC)	55
5.2.6	Análise Dinâmica Mecânica (DMA).....	58
5.2.7	Reometria Oscilatória	60
5.2.8	Propriedades Mecânicas	63
5.2.9	Ensaio de Tração	65
5.2.10	Ensaio de Envelhecimento Acelerado	68
5.2.11	Comparativo Geral	73
6	CONCLUSÃO.....	75
7	REFERÊNCIAS	76

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação da polimerização e obtenção do PVC.....	18
Figura 2–Representação esquemática do processo de polimerização em suspensão	19
Figura 3 - Relação entre o valor K e a massa molar numérica média de resinas de PVC	20
Figura 4 – Microscopia da partícula de PVC obtida através do processo de polimerização em suspensão, aumento de 645x	23
Figura 5 – Microscopia da resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em emulsão, aumento de 16.000x.....	23
Figura 6 – Representação esquemática da atenuação da atração das cadeias de PVC devido à ação do plastificante	27
Figura 7 – Relação de consumo de plastificantes na América	29
Figura 8–Análise mundial de aplicações de PVC plastificado	36
Figura 9– Fluxograma para definição de percentual de mistura PIB/DOCH.....	38
Figura 10– Fluxo do processo de preparação dos compostos e corpos de prova	40
Figura 11– Relação do valor de dureza do composto de PVC com o teor de plastificante.....	43
Figura 12– Representação do sistema colorimétrica de coordenadas L*a*b*	45
Figura 13 – Separação do plastificante polimérico durante a extrusão na concentração de 60pcr.	47
Figura 14 – Dispersão da fase borrachosa na matriz de PVC: (a) <i>pseudo-network</i> ; (b) <i>network</i> ; (c) partículas bem dispersas	48
Figura 15 – Espectro obtido por FTIR-ATR de: (a) Resina de PVC SP100; (b) Plastificante Polimérico PIB/DOCH; (c) Plastificante DOP; (d) Composto de PVC com PIB/DOCH; (e) Composto de PVC com DOP.	50
Figura 16 – Termogramas obtidos por TGA de: (a) Composto de PVC com Plastificante Polimérico; (b) Composto de PVC com DOP;	53
Figura 17 – DTG obtido por TGA de: (a) Composto com Plastificante Polimérico; (b) Composto com DOP;	53
Figura 18 – Resultados das análises de DSC dos compostos de PVC com: (a)Plastificante Polimérico PIB/DOCH (b)DOP.	56
Figura 19 - Resultados obtidos pelo ensaio de DMA dos compostos de PVC: (a) Módulo de Armazenamento; (b) Módulo de Perda.....	58
Figura 20 - Curvas $\tan \delta$ dos compostos de PVC obtidas por DMA.....	60
Figura 21 - Viscosidades Complexas obtidas pelo ensaio de Reometria Oscilatória de:.....	61
Figura 22 - Módulos de Armazenamento e Perda obtidos pelo ensaio de Reometria Oscilatória dos compostos de PVC.	63
Figura 23 - Curvas Tensão versus Deformação obtidas pelo ensaio de tração.	66
Figura 24 – Corpos de prova após ensaio de tração dos compostos de PVC plastificados com: (a) Plastificante Polimérico PIB/DOCH; (b) DOP.	66
Figura 25 – Espectro obtido por FTIR-ATR antes e após envelhecimento acelerado de: (a) Composto de PVC com PIB/DOCH; (b) Composto de PVC com DOP.....	69
Figura 26 - Avaliação visual antes e depois de 96 horas na câmara com ciclos de luz UV e condensação dos compostos de PVC: (a) PIB/DOCH; (b) PIB/DOCH envelhecido; (c) DOP; (d) DOP envelhecido.....	70
Figura 27 - Curvas Tensão versus Deformação obtidas pelo ensaio de tração após 12 ciclos de envelhecimento de: (a) Composto com PIB/DOCH; (b) PVC Plastificado com DOP.	71

Figura 28 – Micrografias MEV da superfície de fratura dos compostos de PVC antes e após envelhecimento com aumento de 400x.....	72
Figura 30 - Comparativo geral de todas as propriedades avaliadas.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC.	22
Tabela 2 – Algumas propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes graus de plastificação.	24
Tabela 3 – Algumas características de cargas minerais utilizadas em compostos de PVC.....	25
Tabela 4 – Comparativo de vantagens e desvantagens das principais famílias de plastificantes.	30
Tabela 5 – Relação dos atributos para plastificantes ftaláticos.	34
Tabela 6 – Características químicas dos plastificantes utilizados.	37
Tabela 7 - Formulação dos compostos em parte por cem de resina (pcr)	39
Tabela 8 - Perdas de Massa e Intervalos de Decomposição a partir de análises de TGA.	52
Tabela 9 - Resultados das propriedades de dureza, resiliência e perde de massa por abrasão dos compostos de PVC.	64
Tabela 10 - Valores médios obtidos pelo ensaio de tração.....	65
Tabela 11 – Coordenadas L*a*b* de cor e índice de brilho para os compostos de PVC.	70
Tabela 12 - Resultados das propriedades mecânicas de tração antes e após envelhecimento acelerado.	71

LISTA DE ABREVIATURAS

%X _c	Grau de cristalinidade
a	Peso aparente da amostra seca
ATR	<i>Attenuated total reflection</i>
BBP	Ftalato de benzil butila
Cálcio e Zinco	CaZn
CPSIA	<i>The consumer product safety improvement act</i>
d	Densidade do líquido de imersão
DEHP	Di-2-etilhexil ftalato
DIBT	Diisobutil ftalato
DIDP	Diisodecil ftalato
DINP	Diisononil ftalato
DINP	Diisononil ftalato
DL ₇₉ P	Ftalatos lineares
DMA	Análise dinâmica mecânica
DNOP	Di-n-octil ftalato
DOA	Diocetil adipato
DOCH	Bis(2-etilhexil) ciclohexano-1,2-dicarboxilato
DOP	Diocetil ftalato
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTDP	Ditridecil ftalato
DTG	Termogravimetria derivada
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier
IPT	Instituto de pesquisas tecnológicas
L	Peso aparente da amostra mergulhada no líquido de imersão
L/D	Comprimento por diâmetro
M _{cp}	Massa final da amostra
M _{cp}	Massa inicial da amostra
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MFI	Índice de fluidez do fundido
M _n	Peso molecular numérico médio
MVC	Monômero cloreto de vinila
M _w	Peso molecular ponderal médio
pcr	Partes por cem de resina
PIB	Poliisobuteno
P _m	Percentual de perda de massa
PVC	Poli(cloreto de vinila)
rpm	Rotações por minuto
S _p	Densidade relativa
T _c	Temperatura de cristalização
T _g	Transição vítrea
TGA	Termogravimetria
T _m	Temperatura de fusão
UV	Ultra violeta
Valor K	Índice de massa molar

1 INTRODUÇÃO

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o mais versátil entre os polímeros, devido à necessidade e a facilidade de incorporação de aditivos e plastificantes. Deste modo, ele pode ter suas características modificadas desde o extremamente rígido ao altamente flexível, modificando somente os teores de aditivos. Atualmente, o PVC é o terceiro termoplástico mais consumido em todo mundo, com um consumo superior a 33 milhões de toneladas por ano [1; 2]. Em compostos de PVC flexíveis o principal aditivo utilizado é o plastificante, visto que a resina é naturalmente rígida. A utilização de plastificantes no PVC é essencial para que seja possível a alteração de certas propriedades da resina, e com isso obter um material cuja aplicação se dê em produtos flexíveis.

A incorporação de diferentes plastificantes na resina de PVC promovem características distintas, tanto na facilidade de obtenção do composto plastificado quanto em propriedades físicas. O uso de plastificante inicialmente foi para facilitar o processamento de polímeros rígidos. No caso do PVC (naturalmente rígido), em um misturador a 160°C torna-se difícil sua processabilidade. Próximo a esta temperatura, o PVC sem plastificantes não funde. Se a temperatura do misturador for aumentada ocorre sinais visíveis de degradação do material[3]. Desta forma, quando trata-se de PVC é essencial o uso de plastificantes e demais ativos a fim de proteger o composto contra a degradação térmica durante seu processamento.

Os mais comuns plastificantes industriais, chamados de ftalatos, são usados há mais de 50 anos em variadas aplicações de produtos destinados para o consumo. O dioctil ftalato (DOP) é um plastificante utilizado especificamente para PVC, possuindo uma ótima relação custo x benefício e apresenta excelentes propriedades para aplicações em geral [4]. O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) afirma que a classe de plastificantes ftaláticos está sendo regulamentada, devido ao fato de que alguns plastificantes (DOP, por exemplo), possuem potencial prejudicial à saúde. Nos últimos anos, surgiram diversos trabalhos que confirmam a potencial toxicidade destes plastificantes ftalatos, estes que podem afetar o sistema reprodutor com baixas doses de exposição [5; 6].

Os ftalatos são considerados resíduos perigosos e são classificados como poluentes quando indústrias os liberam no meio ambiente. A União Europeia proibiu o uso de alguns ftalatos em cosméticos e outros produtos de consumo, em resposta a preocupações com exposição e toxicidade [4; 7].

Nos últimos anos existem algumas pesquisas referentes a plastificantes alternativos ao DOP, como descritas nos trabalhos de Perito [8], Vargas [9], Mattana [10] e Chiellini *et al.*

[11]. Porém em sua grande maioria estes estudos avaliam potenciais plastificantes de mesma natureza que o DOP, como óleos plastificantes. Os autores concluem que, dos plastificantes avaliados, nenhum substitui completamente o DOP, sendo que em determinadas características o DOP ainda possui desempenho superior.

Nesse sentido o objetivo de este estudo foi avaliar a potencial substituição do DOP por um plastificante alternativo polimérico de base butílica elastomérica, a fim de comparação de determinadas propriedades, e os efeitos nas propriedades finais dos compostos plastificados, de forma a não gerar preocupações toxicológicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência de um plastificante polimérico de base butílica elastomérica, poli(isobuteno) (PIB) nas propriedades reológicas, mecânicas e térmicas de uma formulação de PVC, e a possibilidade de substituição do plastificante DOP, considerando que seu uso é restrito e regulamentado pelos órgãos competentes em algumas aplicações.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Pesquisar e avaliar as informações (conceitos, propriedades chave, mercado e importância) da utilização de polímero PVC assim como seus aditivos, em especial tipo de plastificante;
- Avaliar o uso de um plastificante polimérico como possível substituto de plastificante convencional (DOP) em compostos de PVC;
- Avaliar as propriedades físicas, químicas, mecânicas e reológicas dos compostos de PVC com o plastificante polimérico alternativo ao DOP buscando desempenho similar ou superior.
- Avaliar a influência do envelhecimento acelerado nas propriedades do PVC plastificado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PVC

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é um polímero que vem conquistando um espaço cada vez maior no mercado mundial. O Brasil foi responsável pelo consumo anual de cerca de 2,5% das resinas de PVC [12]. Uma das características mais importantes do PVC está em sua alta versatilidade de propriedades, uma vez em que se pode ter uma grande variação de suas propriedades. Isto porque os compostos de PVC possuem a capacidade de serem modificados, devido à grande variedade de aditivos e principalmente plastificantes que podem ser utilizados para a obtenção do composto [2; 13]. Ao final do ano de 2017, as resinas de PVC tiveram um aumento de 4% em seu consumo comparado com o mesmo período do ano anterior. A demanda no mercado brasileiro no ano de 2017 foi de 1,3 milhão de toneladas, com destaque para o setor de vestuário e calçados [1].

As resinas de PVC começaram a serem desenvolvidas em 1835, após Justus von Liebig ter descoberto o monômero cloreto de vinila (MVC)[14]. Em 1872 tem-se o primeiro registro de polimerização do MVC, e a transformação em PVC, por E. Baumann. Contudo, somente em 1912 foi que Fritz Klatte criou o procedimento básico de produção do PVC. Klatte relata que os meios necessários para a produção do PVC são através da rota do acetileno, a qual tem-se a reação deste gás com o cloreto de hidrogênio. Além disso, uns anos mais tarde, foi descoberta a polimerização do MVC via radicais livres devido a ação de iniciadores orgânicos do tipo peróxido. Contudo, devido à instabilidade térmica deste polímero, a produção comercial deste ficou limitada em tentativas de construção de equipamentos que pudessem realizar o processamento do PVC sem que ocorra degradação do material.

Contudo, para o processamento do PVC, é necessário que esta resina de PVC seja estabilizada com auxílio de outros polímeros, e com isto, conferir uma maior estabilidade para o material. Somente em 1926, foi misturada a resina de PVC com dibutil ftalato ou acetato de tricresila (hoje conhecidos como plastificantes), de modo que fosse possível processá-lo, tornando extremamente flexível. Através deste processo, Waldo Semon conseguiu elaborar o primeiro elastômero termoplástico [12]. A instabilidade térmica do material foi superada posteriormente com a elaboração de compostos e sais a base de chumbo, zinco, cálcio, cádmio, bário e estanho. Estes compostos possuem as propriedades necessárias para a estabilização dos agentes responsáveis pela degradação térmica do material. Sendo assim,

começou-se a produção comercial do PVC. Por volta dos anos 30, a Alemanha iniciou a produção deste polímero, enquanto a Inglaterra teve início nos anos 40. A elevada produção de PVC teve auge na Segunda Guerra Mundial, devido a indústria da borracha entrar em crise, passando-se assim a utilizar PVC como revestimento de cabos elétricos. Em 1954, o Brasil começou produzir o PVC[12; 15].

De todos os polímeros conhecidos, o PVC é o único que pode ser produzido a partir de 57% de sal marinho, o qual é um recurso renovável, e somente o restante de 43% com matéria prima oriunda do petróleo [16]. Por meio do processo de eletrólise, o cloro é obtido, representando pouco mais que a metade da massa do PVC. O etano é a outra fração que representa esta resina, sendo este obtido através da destilação de um óleo proveniente do petróleo[12]. Para a produção de PVC, é necessária a reação entre os gases cloro e eteno, de forma que seja obtido o dicloroetano. Este composto é processado em seguida, de modo que se obtém o MVC [17]. A Figura 1 esquematiza a reação de polimerização do MVC e obtenção do PVC.

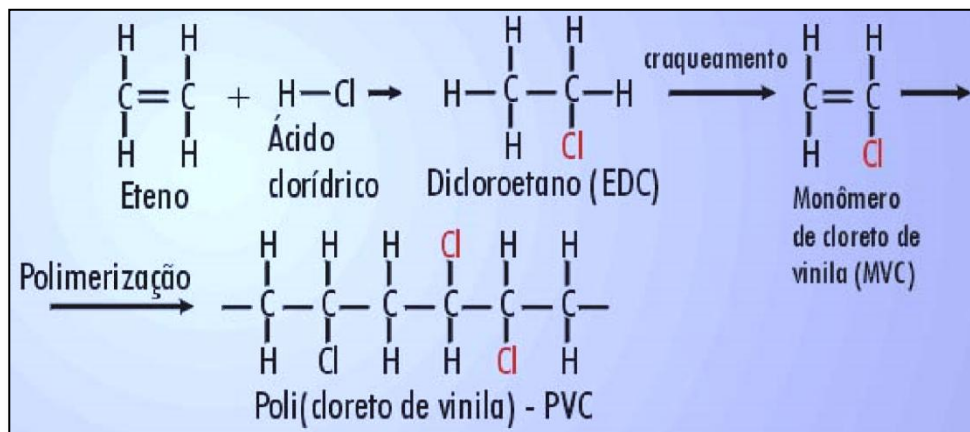


Figura 1 - Representação da polimerização e obtenção do PVC[18].

Segundo Nunes *et al.*[12], a maior parte da produção de PVC se dá por meio da polimerização de MVC em suspensão (cerca de 80%), a qual sua representação esquemática está representada na Figura 2. Neste processo, através de mecanismos de reações via radicais livres, o MVC é disperso em uma fase aquosa, e com a presença de um agente de suspensão e, através de agitação, proporciona que a polimerização aconteça no interior de gotas em suspensão[19]. A vantagem deste processo de polimerização está na alta produtividade. Além disso, o processo em suspensão promove melhor flexibilidade e características das partículas de PVC [20]. Outro processo de obtenção do PVC é através de emulsão e micro suspensão (10 a 15%), sendo que no processo de emulsão o MVC é disperso em micro gotas, através de

uma vigorosa agitação, sob fase aquosa. A reação de polimerização ocorre em um reator que suporta as pressões de vapor do MVC na temperatura de polimerização. O processo de microsuspensão é semelhante ao de emulsão, diferindo somente que o iniciador de polimerização é dissolvido no MVC.

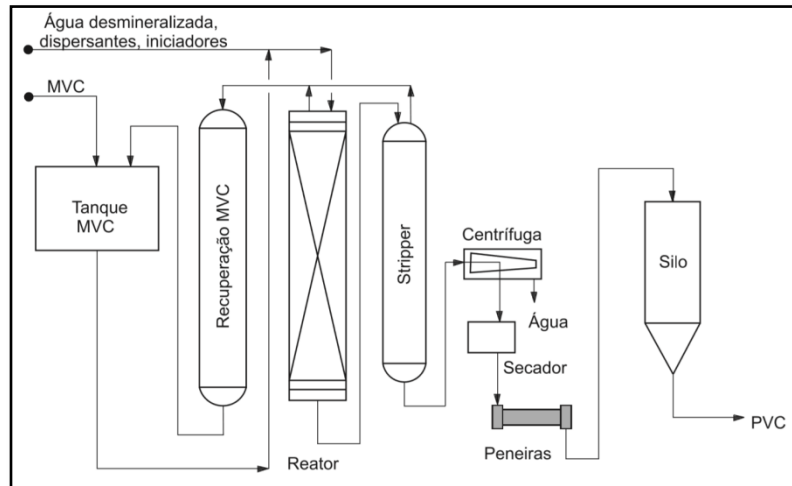


Figura 2–Representação esquemática do processo de polimerização em suspensão [12].

O cloro constitui 56,8% da massa do PVC, e por esta característica o material é caracterizado como polar, devido à eletronegatividade deste elemento. O restante da composição de PVC é composto por 38,4% de carbono e 4,8% de hidrogênio. Esta característica da polaridade do PVC é o que o torna capaz de formar compostos compatíveis com outros polímeros e/ou plastificantes [13]. E assim, proporciona a grande capacidade de incorporação dos plastificantes mais diversos de modo que seja possível à preparação de formulações com propriedades apropriadas de acordo com a aplicação desejada [2].

Além disso, o material é classificado como um polímero amorfo, ou com uma taxa muito baixa de cristalinidade, a qual é função das condições de processamento e polimerização [2]. Segundo Ibeh [21], esta característica se dá devido ao tamanho volumoso do cloro na estrutura do material. Este comportamento amorfo do PVC atribui uma faixa relativamente alta de temperatura de transição vítrea (T_g), em torno de 85°C e uma temperatura de fusão em torno de 205°C.

A massa molar das resinas de PVC pode ser expressa por valores de viscosidade inerente ou valor K. No Brasil e na Europa, o valor de K é o parâmetro mais utilizado para especificar a massa molar das resinas de PVC. Este parâmetro foi introduzido por Fikentscher, e relaciona a viscosidade relativa com a concentração da solução [12; 13]. A Figura 3 relaciona valor de K das resinas com a massa molar. Um valor K é inversamente proporcional à temperatura de polimerização, ou seja, o aumento da temperatura durante o processo de polimerização das resinas de PVC produz uma resina com menor massa molar. Além disso, maiores valores de massa molar promovem um aumento na estabilidade térmica da resina [12].

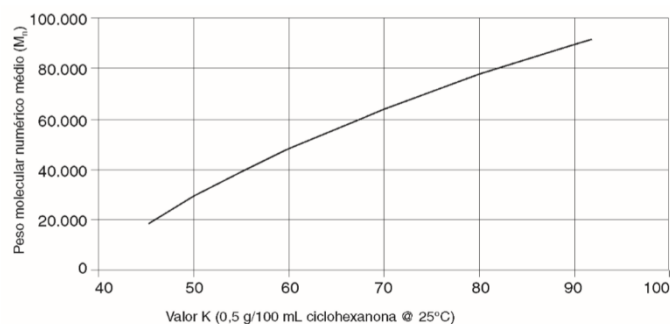


Figura 3 - Relação entre o valor K e a massa molar numérica média de resinas de PVC [12; 22].

Apesar de ser muito utilizado no meio industrial, o PVC é alvo diversas pesquisas acadêmicas há muitos anos. Isto porque, as aplicações deste material são muito restritas, devido a pouca estabilidade térmica do material [17]. Com isso, misturas de PVC vêm sendo estudadas tanto no meio acadêmico quanto industrial, a fim de obter uma melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas do material.

3.2 Composto de PVC

A ampla versatilidade do PVC deve-se principalmente pela sua capacidade e necessidade de reação com diversos aditivos. Esta capacidade é conferida através da sua estrutura polar que é resultante da maior eletronegatividade do cloro em relação aos átomos de carbono e hidrogênio [23; 24].

A combinação do poli(cloreto de vinila) com diferentes aditivos resulta nos compostos de PVC. O desenvolvimento dos compostos iniciou com o cientista americano Waldo Semon, que misturou o PVC com plastificantes, possibilitando o seu processamento, tornando-o flexível [9; 25].

Esta soma de reagentes tem como consequência um composto polimérico com as propriedades necessárias para o uso final. O objetivo é desenvolver um composto robusto, que possua propriedades aceitáveis para que atenda satisfatoriamente os requisitos da aplicação, na prática, o ideal é desenvolver o melhor composto que a aplicação pode pagar [14; 25].

A concentração dos aditivos no composto é baseada em partes por cem de resina de PVC (pcr). Entre os diferentes tipos de aditivos podem ser utilizados na formulação dos compostos encontram-se os plastificantes, estabilizantes, lubrificantes, auxiliares de processo, modificadores de impacto, agentes de expansão, auxiliares de processo, além das cargas e reforços. A mistura da resina com os aditivos pode ser realizada em diferentes processos, tais como: mistura seca de alta intensidade; mistura seca de baixa intensidade; mistura líquida de PVC; *Melt Compounding* [12; 14; 25].

A Tabela 1 apresenta os efeitos dos principais aditivos utilizados nas formulações de compostos de PVC [12].

Com a incorporação destes aditivos as características do PVC podem ser alteradas em função da aplicação final, resultando em um grande conjunto de propriedades. Um composto de PVC pode variar de extremamente rígido para altamente flexível. Os compostos rígidos são muito utilizados na construção civil, em tubulações rígidas para condução de cabos elétricos, já os compostos flexíveis podem ser utilizados nas indústrias de brinquedos e para embalagens na indústria alimentícia [12; 23; 24].

As resinas de PVC podem ser obtidas por diversos processos de polimerização, entre eles estão o processo de polimerização em suspensão e massa, e o processo de polimerização em emulsão e micro-suspensão. No processo de polimerização em suspensão o monômero é disperso em gotas na água formando partículas com diâmetro na faixa de 50 a 200 μm . Já no processo de polimerização em emulsão forma-se um polímero organizado na forma de pequenas partículas esféricas com diâmetro em torno de 0,1 a 1 μm [12].

Tabela 1 – Principais aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC.

Aditivo	Usado em resinas de		Efeito na Formulação
	Emulsão	Suspensão	
Agentes de Expansão			Formação de estrutura celular, com consequente redução de densidade.
Antibloqueios			Redução da aderência entre camadas de filmes de PVC.
Antiestáticos			Redução da tendência de formação de cargas estáticas superficiais.
Antifogging			Redução da tendência de embaçamento em filmes de PVC decorrentes da condensação de umidade ou vapor.
Biocidas			Redução da tendência de formação de colônias de fungos e bactérias em aplicações flexíveis.
Cargas			Redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas.
Deslizantes			Redução do coeficiente de atrito entre camadas de filmes de PVC.
Desmoldantes			Redução da tendência de adesão às paredes dos moldes.
Espessantes			Aumento da viscosidade do plastisol.
Estabilizantes			Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes.
Lubrificantes			Lubrificação interna e/ou externa, com consequente redução da fricção durante o processamento.
Modificadores de Fluxo			Alteração do comportamento de fluxo durante o processamento.
Modificadores de Impacto			Aumento da resistência ao impacto.
Pigmentos			Modificação da aparência.
Plastificantes			Modificação da dureza e de flexibilidade.
Redutores de Viscosidade			Redução de viscosidade de pastas.
Retardantes de Chama			Modificação das características de inflamabilidade.
Solventes			Formação de soluções com o PVC.

Fonte: Adaptado de Nunes *et al.* (2002) [12].

As Figura 4 e Figura 5 apresentam uma partícula de PVC obtida através do processo de polimerização em suspensão e uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização e emulsão, visualizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), respectivamente [12].

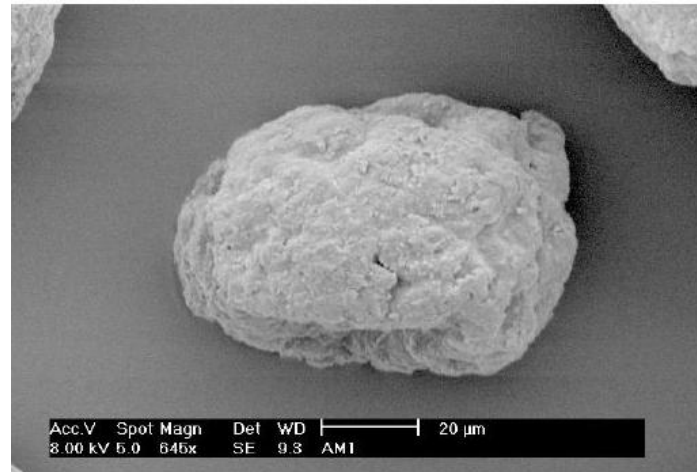


Figura 4 – Microscopia da partícula de PVC obtida através do processo de polimerização em suspensão, aumento de 645x [12].

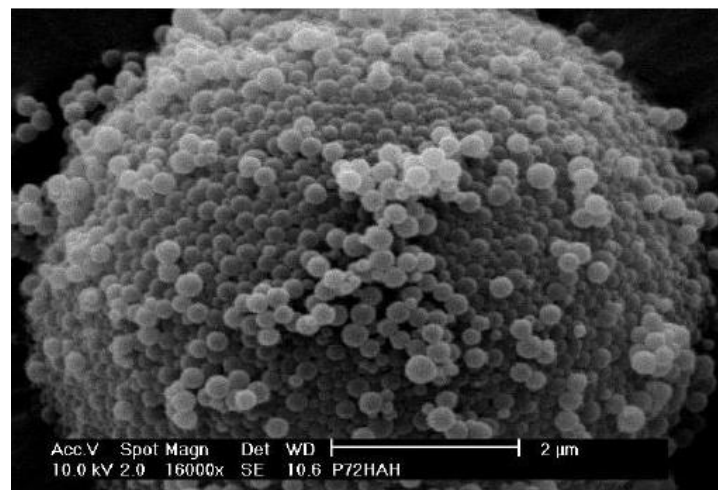


Figura 5 – Microscopia da resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em emulsão, aumento de 16.000x [12].

A massa e distribuição molar da resina, a densidade aparente e o fluxo seco são propriedades que afetam diretamente as características dos compostos de PVC. As resinas comerciais geralmente possuem uma distribuição estreita, com um índice de polidispersividade, que é determinado pela razão entre o peso molecular ponderal médio e o peso molecular numérico médio (M_w/M_n), de aproximadamente 2,0 [24; 25].

A densidade aparente é relevante para a especificação da quantidade de resina que será acomodada em determinado volume, possuindo relação direta com a produtividade durante o processamento. Ela possui extrema importância em compostos de PVC rígido, que é geralmente processado diretamente a partir do composto em pó. O fluxo seco avaliará a

facilidade que a resina ou composto em pó escoam, sendo uma característica extremamente importante, visto que, em várias etapas do processamento ocorre o escoamento [12].

Em compostos de PVC flexíveis o principal aditivo utilizado é o plastificante, visto que a resina é naturalmente rígida. Nos plastificantes, a polaridade, viscosidade e a sua facilidade de incorporação (poder solvente) são propriedades chave para a sua escolha. A absorção do plastificante está diretamente ligada à porosidade da resina, sendo muitas vezes utilizada como parâmetro de avaliação desta resina. Porém os plastificantes geralmente são determinados pela aplicação final e não pelo seu poder solvente. Sendo assim, o processo é ajustado para adequar-se às formulações [12; 14; 25].

A Tabela 2 apresenta um comparativo de diferentes propriedades de compostos de PVC com distintos graus de plastificação.

Tabela 2 – Algumas propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes graus de plastificação.

	Norma ASTM	Rígido	Semirrígido	Flexível	Muito Flexível	Altamente Flexível
Quantidade de Plastificantes (pcr)	-	0	34	50	80	600
Quantidade de Plastificante (%)	-	0	25	33	44	86
Densidade (20°C) (g.cm ⁻³)	D-792	1,4	1,26	1,22	1,17	1,02
Resistência à Tração (MPa)	D-882	>40	25	20	15	-
Alongamento na Ruptura (%)	D-882	<15	285	330	385	-
Módulo de Rigidez (Mpa)	D-747	>9.000	70	12	3	<1
Dureza Shore A	D-2240	>100	95	83	66	<10
Dureza Shore D	D-2240	80	49	<35	<20	-
Temperatura de Fragilização (°C)	D-746	>23	-16	-32	-46	-

Fonte: Adaptado de Nunes *et al.* (2002) [12].

Em compostos de PVC rígido, na maioria das vezes, são adicionadas cargas. As cargas podem ser de enchimento, onde o intuito é a redução de custo do composto, como por exemplo: pó de serra ou serragem; ou cargas funcionais. Estas trazem benefícios de melhoria nas propriedades mecânicas, dentre elas: aumento da rigidez e dureza; aumento da estabilidade dimensional; aumento de tenacidade (resistência ao impacto), dentro de um limite de incorporação. As principais cargas adicionadas geralmente são os carbonatos de cálcio natural ou precipitado, argilas, talco e sílicas [12].

A Tabela 3 apresenta as diferentes características minerais utilizadas em compostos de PVC [12].

Tabela 3 – Algumas características de cargas minerais utilizadas em compostos de PVC.

Mineral	Peso Específico (g.cm⁻³)	Índice de Refração	Dureza Mohs	Natureza da Partícula
Alumina trihidradata	2,40-2,42	1,58	2,5	Cristalina
Carbonato de Cálcio (Calcítico)	2,71	1,59	3,0	Cristalina
Carbonato de Cálcio (cretáceo)	2,70	1,50	3,0	Cristalina
Carbonato de Cálcio (precipitado)	2,68	1,63	3,0	Cristalina
Caulium calcinado	2,63	1,62	2,5	Lamelar
Mica (moscovita)	2,75	1,59	3,0	Lamelar
Microesferas de vidro	2,49	1,51-1,52	6,5	Esférica
Quartzo	2,65	1,55	7,0	Cristalina
Sílica coloidal	2,20	1,45	-	Esférica
Sílica Gel	2,00	1,54	-	Amorfa
Sulfato de Bário	4,47	1,65	3,0	Granular
Talco	2,79-2,80	1,59	1,0-1,5	Lamelar
Terra diatomácea	2,65	1,40	6,0	Fossilizada
Wollastonita	2,90	1,59	5,0	Cristalina

Fonte: Adaptado de Nunes *et al.* (2002) [12].

A mistura da resina com os aditivos pode ser realizada em diferentes processos, tais como: mistura seca de alta intensidade; mistura seca de baixa intensidade; mistura líquida de PVC [14; 25].

No processo de mistura seca de alta intensidade a velocidade de mistura é extremamente alta, seguida por uma etapa de resfriamento. Os misturadores são tanques cilíndricos de alta intensidade que possuem em seu interior hélices ou facas que atuam como ferramentas de mistura. No processo de mistura seca de baixa intensidade a velocidade de mistura é baixa e praticamente não ocorre cisalhamento, oferecendo um produto com uma distribuição uniforme de todos os ingredientes [14].

O processo de mistura líquida consiste na dispersão das resinas de PVC, obtidas anteriormente pelo processo de emulsão / micro suspensão, em plastificantes. Neste processo são utilizados misturadores verticais de dispersão em alta velocidade e misturadores planetários de baixa velocidade que são equipados com pás tipo treliça que se movimentam circularmente em torno do tanque de mistura [14].

3.2.1 Plastificantes

Geralmente, a utilização de plastificantes no PVC é essencial para que seja possível a alteração de certas propriedades da resina, e com isso obter um material cuja aplicação se dê em produtos flexíveis, uma vez que a resina de PVC é naturalmente rígida [12; 25]. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é possível definir os plastificantes como “substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento.” Simplificando, pode ser definido como toda e qualquer substância que ao ser incorporado ao PVC, provoca uma diminuição de sua dureza e um aumento de sua flexibilidade [15].

Da mesma forma, a função dos plastificantes é alterar a viscosidade do sistema, de modo que promova um aumento na mobilidade das macromoléculas[26]. Do ponto de vista histórico, o primeiro registro da utilização destas substâncias foi em 1865, quando foi adicionado óleo de algodão ao nitrato de celulose [27]. Aproximadamente 30 polímeros comerciais fazem uso de plastificante, dentre eles o PVC, o poliestireno, policarbonato e poliamidas. Apesar disto, o PVC destaca-se entre estes com aproximadamente 80% do consumo de plastificantes[28; 29; 30].

O uso de plastificante inicialmente foi para facilitar o processamento de polímeros rígidos. Utilizando o exemplo do PVC, em um misturador a 160°C torna-se difícil sua processabilidade. Próximo a esta temperatura, o PVC sem plastificantes não funde. Se a temperatura do misturador for aumentada ocorre sinais visíveis de degradação do material[3]. Com a adição de substâncias plastificantes ocorre o amolecimento e posterior fusão do PVC, sem a liberação de cloreto de hidrogênio[17; 27].

No PVC, o uso de plastificantes promove uma melhoria de sua estabilidade em baixas temperaturas, além da diminuição da resistência à tração. Contudo, ocorre também uma redução nas temperaturas de processamento, facilitando o processamento sem que ocorra degradação térmica do material [31].

Os plastificantes atuam na diminuição das forças de atração das moléculas do polímero, de modo que seja possível que as cadeias poliméricas deslizem uma sobre as outras. A Figura 6 esquematiza o modo de atração dipolo-dipolo entre as cadeias poliméricas do PVC antes e após realizada a plastificação. Esta atração atenuada faz com que algumas propriedades do composto sejam alteradas, tais como viscosidade do fundido, transição vítrea e módulo de elasticidade [12; 32].

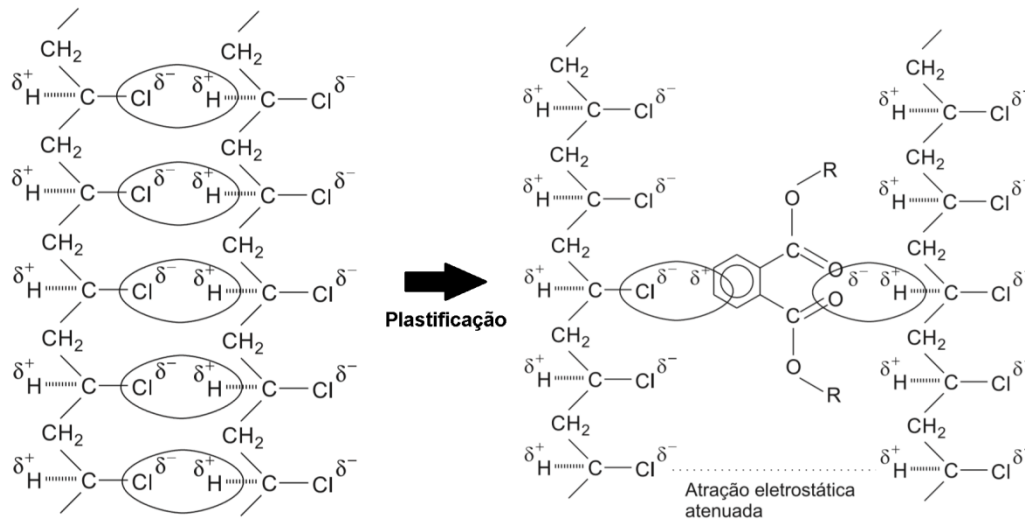


Figura 6 – Representação esquemática da atenuação da atração das cadeias de PVC devido à ação do plastificante (adaptado pelo autor) [12].

Existem duas teorias clássicas que explicam o comportamento dos plastificantes, sendo a primeira a teoria da lubrificação e a segunda a teoria do gel. A primeira teoria foi atribuída por Kirkpatrick[33], Clark [34] e Houwink, e de acordo com ela, a função do plastificante é agir na redução do atrito intermolecular entre as moléculas do polímero. Isto faz com que o plastificante atue no PVC como um lubrificante molecular, permitindo com que as cadeias poliméricas se movam livremente umas sobre as outras quando determinada força é aplicada no material [12; 29; 35].

A teoria do gel, desenvolvida a partir de estudos de Aiken[36], considera que a função do plastificante no polímero é reduzir o número de pontos de ligação, permitindo que o polímero seja deformado sem romper. O plastificante utilizado aumenta o movimento das cadeias do polímero em regiões não associadas do material. Nesta teoria, apesar do plastificante lubrificar os planos, o plastificante reduz a rigidez do material [29]. A teoria do gel explica como não-solventes para a molécula de PVC podem amolecer. Eles aumentam o espaço entre as moléculas do polímero, reduzindo assim as interações polímero-polímero nos locais onde as cadeias poliméricas poderiam se associar[15; 29; 35; 36].

Os plastificantes disponíveis no mercado são divididos em dois grandes grupos. Esta divisão se dá principalmente pela compatibilidade do plastificante com a resina de PVC. O grupo de plastificantes primários possuem alta compatibilidade com o PVC, promovendo assim, uma gelificação rápida e eficaz, consistindo na solvatação das cadeias poliméricas de PVC pelo plastificante. Os plastificantes secundários possuem a compatibilidade limitada de modo que não exercem tanta influência na gelificação do material. Normalmente, são

utilizados em simultaneamente com os plastificantes primários, com o objetivo de redução de custos e obtenção de propriedades específicas [12; 15; 37].

Além da modificação de propriedades, os plastificantes também estão sujeitos a migração ou exsudação da matriz polimérica, conforme verificado por Santos Rosa *et al.*[38] e Mattana [10]. Uma das características essenciais das propriedades dos plastificantes é a permanência, ou seja, relaciona-se com a resistência à migração do plastificante para a superfície do material [12; 39]. A exsudação do plastificantes pode acarretar diversas complicações para o composto final, tanto em relação ao desempenho quanto de propriedades. Dependendo da aplicação em que o material for utilizado, a migração pode ser um fator negativo no desempenho e efetividade do composto. A migração só ocorre no momento que o material entrar em contato com um meio que facilite esta exsudação. Por exemplo, em embalagens alimentícias, o plastificante deve ter mínima afinidade com os alimentos em que ele for acondicionado, a fim de evitar esta migração [12; 13].

A exsudação do plastificante pode ocorrer de dois modos: por difusão de dentro para fora das cadeias poliméricas do PVC, e por evaporação do plastificante fora da membrana do PVC [40; 41]. A taxa de migração está diretamente relacionada com a estrutura molecular, com a massa molar e linearidade do plastificante. Imediatamente após o processamento a taxa de exsudação do plastificante para a superfície é elevada. Após esta migração parcial, as cadeias poliméricas de PVC ficam mais próximas devido as interações dipolo-dipolo. Isto promove uma progressiva diminuição da taxa de difusão do plastificante [42; 43].

As propriedades de massa molar, linearidade e polaridade definem a capacidade de retenção do plastificante na estrutura do PVC. A mobilidade do plastificante dentro das cadeias poliméricas é um fator importante na exsudação, a qual é proporcional com a massa molar do plastificante. Uma maior a massa molar promove uma diminuição da mobilidade geral, dificultando a migração do plastificante [17; 44]. A linearidade do plastificante é outro fator que influencia na taxa de exsudação. Um plastificante que não possui ramificações é classificado como linear. Plastificantes ramificados, ou seja, não lineares, têm a tendência de uma menor taxa de migração [13; 29; 32].

3.2.1.1 Plastificantes Comerciais

Como comentado anteriormente, o PVC é o material polimérico que possui maior demanda no consumo de plastificantes em todo o mundo. Existem cerca de 1.000 plastificantes conhecidos, contudo apenas 10% destes são destinados para fins comerciais. Os plastificantes para PVC são os do tipo ésteres, na sua maior parte. Contudo há uma

diversidade de outros plastificantes, tanto sintéticos quanto naturais. Normalmente os plastificantes utilizados são os adipato, os ftalatos e o óleo de soja epoxidado[15; 26; 27].

Dentre os plastificantes mais consumidos, destacam-se o dioctil ftalato (DOP) e o dioctil adipato (DOA). Estes são classificados como plastificantes primários, sendo do tipo óleo, incolores, inodoros, não voláteis e insolúveis em água. Apesar do DOA possuir destaque, o DOP é o plastificante mais consumido e com melhor desempenho dentre todos os plastificantes disponíveis[27; 35]. Cerca de 70% dos plastificantes usados em PVC são do tipo ftalato [45]. O DOP ficou comercialmente disponível em 1940, e desde então permaneceu como o plastificante de PVC com maior destaque, utilização e aplicação em todo o mundo [46]. As relações dos plastificantes mais consumidos na América nos últimos 10 anos estão descritos na Figura 7.

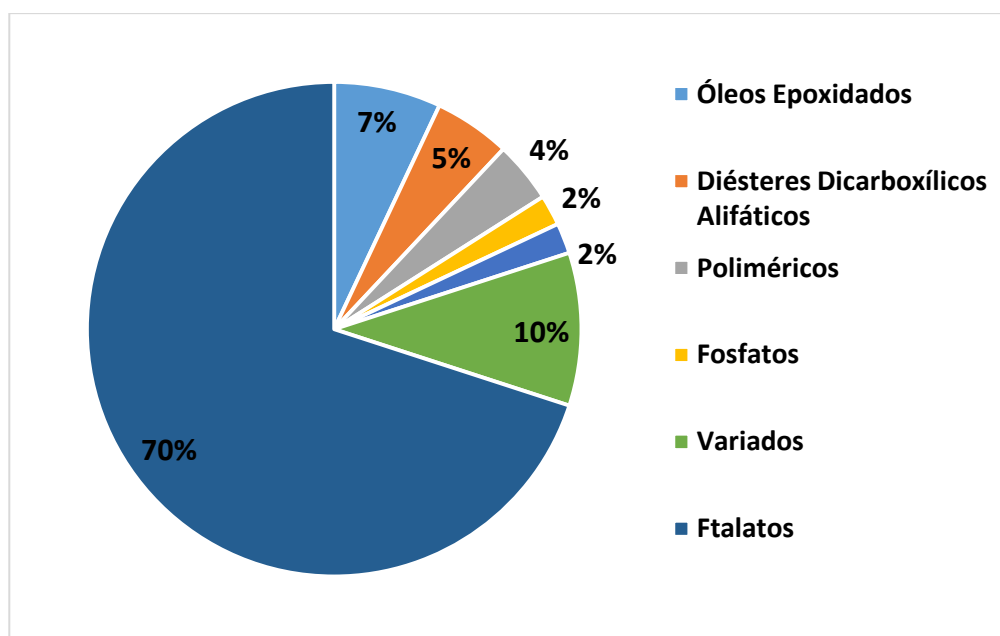


Figura 7 – Relação de consumo de plastificantes na América[47].

No mercado, estão disponíveis diversos plastificantes para PVC, cada um com características específicas que conferem ao composto final propriedades particulares. Entre estes, os mais utilizados são os fosfatados, os trimelitados, os diésteres alifáticos, os benzoatos, os poliméricos à base de poliésteres e, novamente, os ftalatos. Os ftalatos são de uso geral e normalmente possuindo oito átomos de carbonos em cada cadeia presente na molécula. O DOP é o plastificante com destaque neste grupo, além de ser considerado padrão da indústria de plásticos como o PVC[48]. Os plastificantes do grupo ftalato são utilizados em variadas proporções, conferindo ao produto final características diversas de acordo com a

aplicação, de modo que se torne possível sua utilização em processos de transformação, sendo os mais comuns: extrusão, injeção, moldagem e calandragem [49].

O mercado brasileiro possui os ftalatos na liderança de consumo de plastificantes. Nos últimos anos, trata-se de uma produção média de seis milhão de toneladas de ftalatos por ano, sendo o mais comum o DOP. No mercado brasileiro, o DOP possui consumo aproximado de 60% de plastificantes, seguido por diisononil ftalato (DINP) e diisobutil ftalato (DIBP)[49]. A Tabela 4 traz um comparativo simplificado das principais vantagens e desvantagens de algumas classes de plastificantes.

Tabela 4 – Comparativo de vantagens e desvantagens das principais famílias de plastificantes.

Tipo de Plastificante	Vantagens e áreas de aplicação	Desvantagens
C ₄ ftalatos (Ex. DIBP)	Rápida gelificação, boa processabilidade	A alta volatilidade limita seu uso.
C ₈ ftalatos (Ex. DOP)	Usados na maioria das aplicações	
Ftalatos lineares (Ex. DL ₇₉ P)	Promovem a melhoria das propriedades a baixas temperaturas.	Propriedades dielétricas deficientes
DNP, DIDP	Baixa volatilidade, melhora da resistência à extração pela água.	Menor poder de solvatação que os ftalatos C ₈ (ex. DOP).
DTDP	Baixíssima volatilidade.	Baixo poder de solvatação e custo elevado.
BBP	Rápida gelificação e alta resistência a manchas.	
Adipatos (ex.DOA)	Boas propriedades baixas temperaturas.	Alta volatilidade e resistência à extração.
Plastificantes Poliméricos	Boa resistência à extração e à migração, baixa volatilidade,	Pode apresentar compatibilidade e propriedades a baixas temperaturas limitadas, além de alta viscosidade.
Óleos epoxidados	Melhora da estabilidade térmica	Quando utilizados em altas concentrações podem apresentar problemas de migração.

Fonte: Adaptado de Titow (2012) [22].

3.2.1.2 Plastificantes Ftalatos

Descobertos em 1930, os mais comuns plastificantes industriais chamados de ftalatos são usados em variadas aplicações de produtos destinados para o consumo, como por exemplos em cosméticos, calçados, brinquedos e materiais de construção. A indústria química produz ftalatos em grande quantidade. São usados em sua maioria como plastificante de materiais poliméricos, especificamente para o PVC [4].

Os plastificantes ftalatos podem ser divididos em dois grupos: de uso geral e de alto poder de solvatação. Os de uso geral são os mais utilizados em compostos de PVC. São mais comuns, uma vez que são obtidos a partir de álcoois de cadeias ramificadas. O DOP encontra-se neste grupo de plastificante, possuindo uma ótima relação de custo x desempenho, além de apresentar propriedades excelentes para aplicações em geral. Os ftalatos de alto poder de solvatação possuem um custo maior que os do grupo anterior, porém apresentam alta volatilidade. Normalmente são utilizados em conjunto com os de uso geral, a fim de obter um melhor desempenho em operações em baixas temperaturas ou com alta eficiência de gelificação. O ftalato de benzil butila (BBP) é considerado o mais utilizado em operações que necessitem alto poder de solvatação.

O composto de PVC com DOP é muito utilizado na área médica, por exemplo em bolsas de sangue. Contudo, existem inúmeras preocupações quanto ao uso de plastificantes do grupo ftalato. Nos últimos 15 anos, plastificantes deste grupo vem sendo criticados por motivo da potencial toxicidade[50; 51].

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) afirma que a classe de plastificantes ftaláticos está sendo regulamentada, devido ao fato de que alguns plastificantes (DOP, por exemplo), possuem potencial prejudicial à saúde [5]. Existem diversos estudos que afirmam da necessidade da utilização de plastificantes alternativos aos ftalatos, como ressaltado por Vargas [9]. O DOA possui potencial para a substituição do DOP, contudo estudos revelam que quando em contato com alimentos gordurosos, a exsudação deste plastificante é significativa [52; 53].

Como os ftalatos não são quimicamente ligados ao PVC, eles podem migrar para a superfície do material. Estudos mostram que pode ocorrer migração do DOP para alimentos e medicamentos em contato com materiais fabricados em compostos de PVC [43; 48]. Produtos com destino para consumo que contenham ftalatos podem resultar em uma exposição ao ser humano tanto por ingestão quanto por contato com a pele ou inalação [6]. Além disso, alguns ftalatos demonstram potencial cancerígeno e mutagênico, segundo resultados realizados com roedores [54].

De acordo com Ventrice *et.al.*[55] e Duty *et al.*[56] baixas doses de exposição às substâncias com ftalatos, podem afetar o sistema reprodutor. Os autores concluem que as exposições aos ftalatos devem ser realizadas com precauções, especialmente com crianças, uma vez que estas são particularmente suscetíveis à contaminação. De acordo com Benjamin *et al.*[57], as evidências do suporte para o impacto de ftalatos sobre os resultados na saúde

humana são principalmente baseadas através de estudos em animais, de modo que estas informações são capazes de serem extrapoladas diretamente aos seres humanos.

Em setembro de 2000, cientistas do Centro de Controle e Prevenção de Doenças (CDC) realizaram as primeiras medições precisas das exposições ao ftalato humano, e relataram encontrar ftalatos em cada uma das 289 pessoas testadas, em níveis surpreendentemente altos [58]. Estudos epidemiológicos de pessoas comuns têm ligado altos níveis de ftalato à redução da motilidade e concentração de espermatozoides, aumento do dano ao DNA do esperma e alterações nos níveis hormonais em homens adultos[56].

Os ftalatos são considerados resíduos perigosos e são classificados como poluentes quando indústrias os liberam no meio ambiente. A União Europeia proibiu o uso de alguns ftalatos em cosméticos e outros produtos de consumo, em resposta a preocupações com exposição e toxicidade[4].

3.2.1.3 Plastificantes Poliméricos

Os plastificantes podem ser separados em dois grupos: os monoméricos e os poliméricos [13]. De acordo com o seu peso molecular os plastificantes são classificados como monoméricos aqueles que possuem faixas inferiores a 500 g.mol^{-1} . Os poliméricos possuem uma faixa mais ampla de massa molar, podendo ser de 500 a 2000 g.mol^{-1} . Avaliando a eficiência de plastificação, de acordo com Gottesman [31], os plastificantes poliméricos não são tão eficientes comparados com os monoméricos, contudo os poliméricos reduzem significativamente a migração, extração e sua volatilidade. No PVC, os plastificantes monoméricos oferecem geralmente um bom desempenho a baixas temperaturas. São líquidos oleosos lípidos, com pontos de ebulição superiores a 300°C . São altamente compatíveis com PVC, com bom poder de gelificação e volatilidade relativamente baixa. Eles podem ser facilmente incorporados em produtos que oferecem alta plasticidade, baixa resistência à temperatura e superfície brilhante[59].

Os plastificantes monoméricos foram desenvolvidos antes dos poliméricos e dominaram o mercado mundial devido ao seu custo relativamente baixo e geralmente com performance aceitável. Contudo, os plastificantes poliméricos são importantes plastificantes alternativos utilizados, onde a característica mais importante é a baixa exsudação [13].

A massa molar possui uma influência significativa no desempenho dos plastificantes, porém existem outros fatores que também determinam as características e propriedades do material [59]. Plastificantes poliméricos, geralmente poliésteres à base de ácido adípico, prolongam consideravelmente a vida dos produtos finais de PVC, sendo adequados para

calandragem. Eles são não-migratórios, pouco voláteis e têm baixa dependência de temperatura. Alguns tipos resistem à extração por hidrocarbonetos alifáticos, óleos minerais ou gorduras; alguns são difíceis de incorporar ou são compatíveis com PVC apenas em misturas[59].

Os plastificantes poliméricos, tipicamente, são aplicados em tecidos revestidos, roupas de proteção, fitas elétricas, correias transportadoras, embalagens de alimentos, filmes laminados, filmes revestidos com adesivo, cabos resistentes ao calor, cabos resistentes a óleo, mangueiras de óleo e gasolina, juntas de geladeira e membranas para telhados[59].

3.2.1.4 Regulamentação dos Plastificantes

A preocupação com o efeito de certos plastificantes na saúde humana, particularmente os efeitos carcinogênicos, foi expressa a partir de alguns quadrantes e tem havido extensos estudos e testes para estabelecer os fatos [59]. Os produtos particularmente sob escrutínio têm sido compostos de PVC para produtos médicos e produtos para crianças. O DOP, que é particularmente muito utilizado para produtos médicos, tem sido mais examinado.

Alguns países como Estados Unidos, Canadá, Argentina e Japão possuem leis que abolem o uso de ftalatos, principalmente em produtos destinados a crianças [60]. No Brasil, há somente uma restrição quanto ao seu uso 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 [61]. Além desta restrição, o DOP é um aditivo que não deve ser utilizado como plastificante em teor maior que 1% em peso para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos.

A Tabela 5 relaciona os atributos para regulamentação de plastificantes nos Estados Unidos, pelo *The Consumer Product Safety Improvement Act* (CPSIA), a regulamentação da Califórnia e a comissão europeia.

Apesar de não haver um consenso acerca das consequências do uso imoderado do DOP, existem diversos fabricantes que demonstram uma crescente preocupação diante das perspectivas de expansão do uso de compostos de PVC. Exemplos disto é a indústria norte-americana *Sylvin Technologies* que em 2013 introduziu diversos produtos livres de ftalato, atendendo padrões requeridos pela *Food and Drug Administration*[62].

Tabela 5 – Relação dos atributos para plastificantes ftaláticos.

Atributos do Produto	CPSIA (EUA)	Califórnia (AB1108)	European Comission
<i>Data Efetiva</i>	<i>10/02/2009</i>	<i>01/01/2009</i>	<i>16/01/2017</i>
DEHP, DOP, BBP	Proibição Permanente, cada um dos ftalatos não pode exceder 0,1% em brinquedos e artigos infantis	Proibição Permanente a concentração dos 3 ftalatos combinados, não pode exceder 0,1% em brinquedos e artigos infantis	Proibição Permanente a concentração dos 3 ftalatos, combinada, não pode exceder 0,1% em brinquedos e artigos infantis
DINP, DIDP, DNOP	Proibição Interina, a concentração de cada um dos ftalatos não pode exceder 0,1% em brinquedos e artigos infantis passíveis de serem colocados na boca.	Proibição Permanente, a concentração dos 3 ftalatos combinados, não pode exceder 0,1% em brinquedos e artigos infantis, que possam ser colocados na boca por crianças (partes acessíveis do produto)	Proibição permanente, a concentração dos 3 ftalatos combinados não pode exceder 0,1%, em brinquedos e artigos infantis, se puder ser colocado na boca por crianças (partes acessíveis somente).

Fonte: Adaptado de Gomes (2012) [63].

3.2.2 Estabilizantes Térmico

Quando o PVC é processado, é necessário que o polímero seja aquecido em temperaturas entre 170 e 180°C. Nesta faixa de temperatura elementos como o cloro e o hidrogênio são eliminados, promovendo a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl)[3; 15]. Desta forma, durante este aquecimento é necessário evitar a formação do cloreto de hidrogênio utilizando aditivos como estabilizantes.

O PVC quando exposto ao calor ou a radiação ultravioleta sem a adição de estabilizantes além da liberação do cloreto de hidrogênio, promove a formação de sequências ligações cruzadas em sua cadeia [12; 27]. Isto resulta em um processo rápido de degradação, chamado de desidrocloração.

Os estabilizantes térmicos promovem uma estabilização dos íons de cloreto formados, de modo a impedir a propagação da reação de desidrocloração. É importante ressaltar que estes estabilizantes não impedem a degradação do material, mas sim controla a formação de HCl, de maneira com que as propriedades do composto final não sejam comprometidas. Fatores como tecnologia do processo e requisitos regulatórios e principalmente custo influenciam na determinação do estabilizante utilizado [64].

Estabilizantes à base de cálcio foram introduzidos no processamento de PVC uma vez que possuem características organolépticas melhoradas quando comparado com outros

estabilizantes como mercaptetos de estanho na aplicação de embalagens alimentícias [64]. O consumo de estabilizantes a base de cálcio para PVC nos últimos anos está cada vez maior, sendo que desde de 2008 é o mais consumido da Europa [65]. Os estabilizantes mais comuns são sais a base de cálcio, mas podem ser encontrados também sais a base de chumbo, bário ou cádmio [3].

3.2.3 Lubrificantes ou Auxiliares de Fluxo

A fim de facilitar o movimento relativo entre as paredes dos equipamentos durante o processamento e o material polimérico é necessário o uso de lubrificantes externos. Estes são substâncias apolares, destacando-se principalmente os ácidos graxos como, por exemplo, estearina [12; 66; 67]. Os lubrificantes facilitam o processamento de polímeros, uma vez que atuam em diminuir o cisalhamento da massa fundida com a máquina, além de promover uma melhoria nas propriedades de fluxo [26].

Existe também os lubrificantes internos sendo que estes atuam como pseudoplastificantes, uma vez que sua função é reduzir as forças de atração entre as moléculas de PVC [12]. Este tipo de lubrificante deve possuir alta compatibilidade e miscibilidade com o PVC. Os mais comuns são ésteres de álcoois graxos [15].

3.3 Aplicações

Devido a facilidade de incorporação de aditivos e plastificantes o PVC é um polímero com um vasto campo de aplicação, o que confere uma grande variedade de propriedades. Além disso, o polímero apresenta um custo relativamente baixo comparado com os demais [65].

A maior parte do uso de PVC no Brasil é destinada para o setor de construção civil, cerca de 60% [68]. O restante é aplicado na indústria calçadista (16%), para produção de embalagens (10%) e o restante em aplicações diversas [2; 13]. Esta vasto campo de atuação se dá principalmente pelo fato de que as propriedades do PVC podem ser alteradas devido à facilidade de incorporação de aditivos, principalmente plastificantes [13].

Plastificantes são usados para produzir produtos de PVC flexível para fins variados nos segmentos de mercado. A Figura 8 apresenta uma análise mundial do consumo de plastificante pelos segmentos de mercado de PVC. O maior segmento de mercado é filme, chapas e substratos revestidos. Neste segmento, a maioria do plastificante consumido é para produtos produzidos em operações de calandragem. Os principais fatores na seleção de

plastificantes são baixo custo e facilidade de processamento, com o DOP atendendo a esse requisito na maior parte do mundo[15].

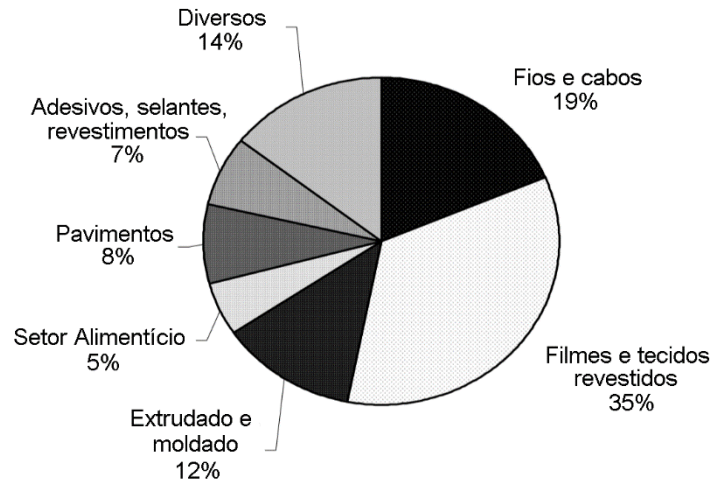


Figura 8–Análise mundial de aplicações de PVC plastificado [15].

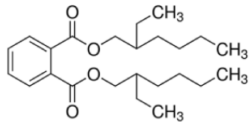
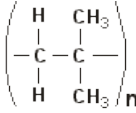
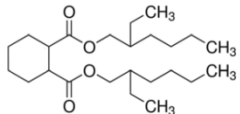
4 MATERIAIS E METODOLOGIA

Nesta sessão serão descritos os materiais utilizados, os métodos de preparação dos compostos de PVC com os plastificantes avaliados e os parâmetros utilizados nos ensaios de caracterização das amostras.

4.1 Materiais Utilizados

Os materiais utilizados para preparação dos compostos foram: resina de PVC obtida pelo processo polimerização em suspensão e óleos plastificantes. O PVC foi adquirido da BRASKEM (Norvic® SP1000) contendo um valor K de 65 ± 1 e densidade volumétrica aparente de $0,52 \pm 0,03 \text{g.cm}^{-3}$. O dioctil ftalato (DOP) foi adquirido da Elekeiroz (EKFLEX®8815). Foi utilizado um plastificante polimérico de base butílica elastomérica, Poliisobuteno (PIB), este foi dissolvido em um ácido carboxílico Bis(2-etilhexil) ciclohexano-1,2-dicarboxilato (DOCH) atuando como um plastificante secundário. Foram utilizados também estabilizante térmico CaZn e estearina. A Tabela 6, apresenta as características químicas dos plastificantes.

Tabela 6 – Características químicas dos plastificantes utilizados.

	Plastificante	Fórmula Molecular	Estrutura Química	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Densidade (g.cm ⁻³)
1	DOP – Dioctil Ftalato	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		390,0	0,983
2	PIB - Poliisobuteno	(C ₄ H ₈) _n		1300,0	0,900
	DOCH - Bis(2-etilhexil) ciclohexano-1,2-dicarboxilato	C ₂₄ H ₄₄ O ₄		396,6	0,952

4.2 Metodologia

A parte experimental de esta pesquisa foi realizada em duas etapas para a definição dos teores de plastificantes. Sendo a primeira etapa a definição do percentual ideal de plastificante polimérico PIB dissolvido com o DOCH (atuante como plastificante secundário), uma vez que não é possível misturar o PIB puro na resina de PVC.

4.2.1 Etapa 1 – Definição da miscibilidade PIB/DOCH

A Figura 9 ilustra o diagrama de fluxo da primeira etapa para a definição do percentual ideal da mistura PIB/DOCH.

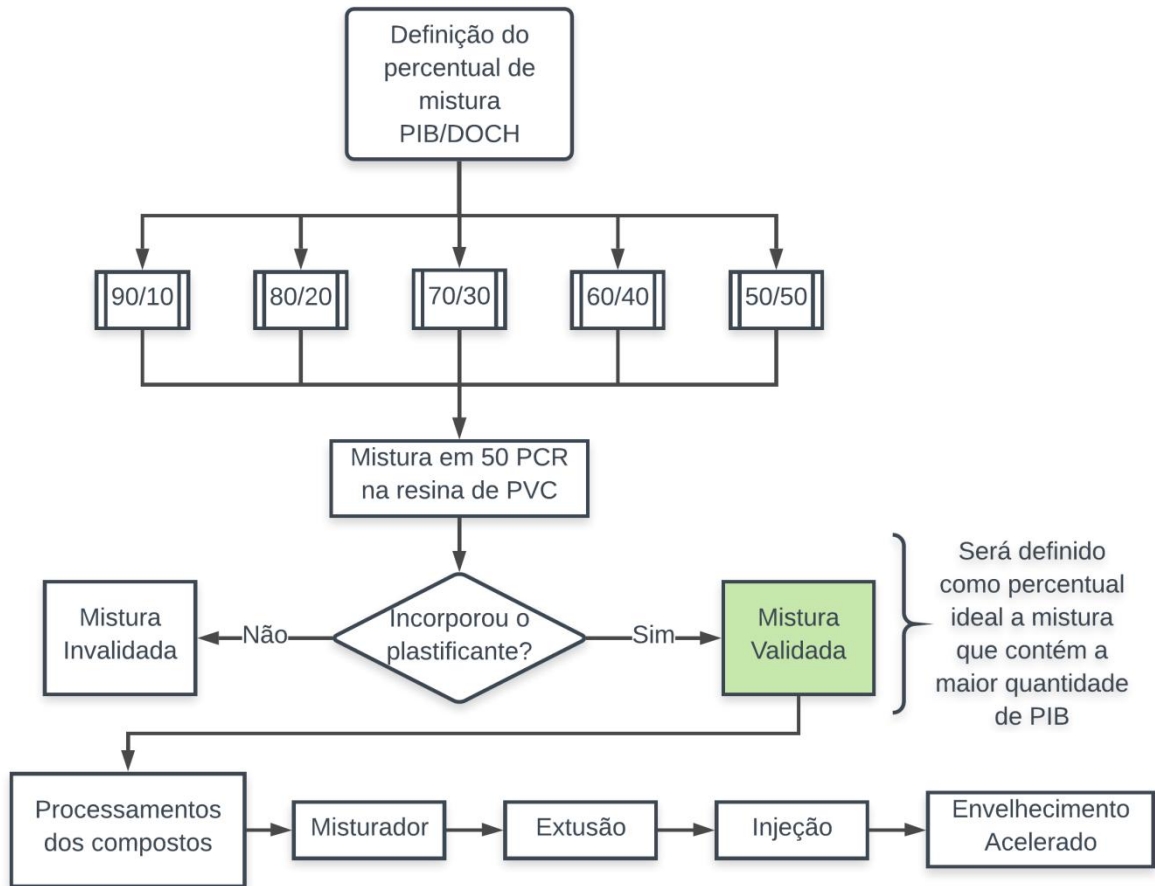


Figura 9– Fluxograma para definição de percentual de mistura PIB/DOCH.

Após a definição do percentual PIB/DOCH que será utilizado, a segunda etapa é composta pela variação do teor de plastificante polimérico na resina de PVC, e posterior caracterização dos compostos.

4.2.2 Etapa 2: Preparação dos Compostos de PVC

Os teores de plastificantes, informados em partes por cem de resina (pcr), foram estabelecidos com base no teor total da resina de PVC utilizado nas amostras. A fim de avaliar a influência dos plastificantes, foram mantidos constantes os teores do restante dos elementos nas formulações, conforme informa Tabela 7.

Tabela 7 - Formulação dos compostos em parte por cem de resina (pcr)

Material	1	2	3	4
Resina PVC SP100	100	100	100	100
Plastificante Polimérico (PIB/DOCH)	0	40	50	60
DOP	50	0	0	0
Estabilizante Térmico CaZn	3	3	3	3
Lubrificante Externo	0,1	0,1	0,1	0,1

A fim de obter estabilidade térmica foi utilizado um composto à base de cálcio e zinco, que auxilia a estabilidade do material durante o seu processamento. Além disso, foi adicionado um lubrificante externo tipo estearina.

A resina e os aditivos foram misturados nas formulações descritas na Tabela 7 em um misturador para compostos de PVC quente-frio intensivo da marca MH Equipamentos. (modelo MH4), nas condições de 1500 rpm sob temperatura ambiente, com temperatura de adição de 80°C. No final desta etapa, o material homogeneizado, designado conforme informa Nunes *et al.* (2002) de composto de PVC (*dry-blend*), foi resfriado até 60°C sob agitação no resfriador do equipamento de mistura [12].

Após este processo, as amostras passaram pelo processo de extrusão, realizada em uma extrusora dupla rosca contra-rotante (COPERIUM, ZSK 18 ML), com razão comprimento por diâmetro (L/D) de 32, sendo que a rotação de rosca foi mantida em 260 rpm. As temperaturas das zonas de aquecimento (sentido da alimentação para o bico) foram conservadas em 145, 145, 150, 150, 155, 155, 150 °C.

Os materiais, após o processo de extrusão, foram submetidos ao processo de moldagem por injeção em uma injetora horizontal (SANDRETTO SB UNO). Este método foi definido para moldagem de corpos-de-prova na forma de gravata para o ensaio de tração, em formatos cilíndricos para ensaios de abrasão, dureza e resiliência. Este procedimento foi realizado utilizando temperaturas das zonas de aquecimento de 172, 167, 150 °C.

A Figura 10 ilustra o fluxo do processo de preparação dos compostos e obtenção dos corpos de prova padronizados.

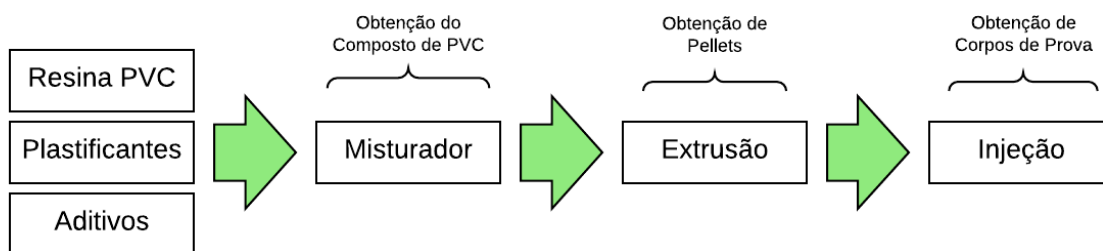


Figura 10– Fluxo do processo de preparação dos compostos e corpos de prova

4.3 Ensaios de Caracterização

Nesta subseção serão apresentadas as metodologias e procedimentos aplicados para as análises e ensaios abordados para a avaliação das amostras.

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Para a análise da estrutura química dos materiais foram utilizadas as análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os ensaios foram executados em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR modelo Frontier com faixa de 4000 a 600 cm^{-1} . Neste ensaio foi adotada a norma ASTM D2124-99 (2011) [69].

Em razão das características das amostras, foram realizadas as análises com auxílio de um acessório de ATR (*Attenuated Total Reflection*), que proporciona uma análise superficial do material, por meio da reflexão dos raios de infravermelho [70].

4.3.2 Densidade

A medida da densidade relativa foi realizada segundo a norma ASTM D792-13 [71], utilizando-se uma balança analítica e água como líquido de imersão. Os valores são obtidos avaliando a variação de peso da amostra dentro e fora do líquido de imersão. A variação é fornecida devido ao princípio de Arquimedes, em que a amostra sofre as forças de empuxo quando mergulhadas no líquido. A temperatura da água foi mantida em 23°C, e as amostras foram cortadas para possuírem um volume de 1 cm^3 . A densidade relativa (S_p) das amostras de PVC foram calculadas conforme a Equação 1, que relaciona o peso aparente da amostra seca em gramas (a), densidade do líquido de imersão em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (d) e o peso aparente da amostra mergulhada no líquido de imersão em gramas (L).

$$S_p(23^\circ\text{C}) = \frac{a \times d}{(a - L)} \quad (1)$$

4.3.3 Índice de Fluidez do Fundido (MFI)

Para a avaliação das propriedades reológicas de Índice de Fluidez do Fundido (MFI), foi adotada a norma ASTM D 1238-04c [72]. Neste ensaio, utilizou-se de um equipamento ITW (INSTRON CEAST 7023), e o teste foi conduzido a uma temperatura de 195°C, 240s para estabilização, com uma carga de 2160g. A unidade adotada foi g/10min, sendo realizados sete cortes para cada amostra.

4.3.4 Termogravimetria

A termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica que baseia-se na perda ou ganho de massa em função da temperatura, associada a uma rampa de temperatura, ou do tempo, associado a uma isoterma. O método consiste em registrar a variação de massa da amostra, conforme o aumento de temperatura, em uma atmosfera controlada [73]. Para esta análise, seguiu-se a norma ASTM E1131-08 [74], e foi utilizado um equipamento Perkin Elmer TGA 4000.

Os parâmetros de análises utilizados foram uma rampa de aquecimento a partir de 30°C até a temperatura de 900°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹, conduzido em uma atmosfera inerte (nitrogênio). A massa inicial das amostras foi de 5,50 mg ± 1 mg.

4.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

Através da calorimetria exploratória diferencial (DSC), faz-se possível a medição e posterior avaliação de transições térmicas de determinado material. Com isto, pode-se realizar uma análise tanto de transições endotérmicas como também de transições exotérmicas. Exemplos desta primeira transição é temperatura de fusão (T_m), e da segunda pode-se observar a temperatura de cristalização (T_c). Além disso, é possível a determinação do grau de cristalinidade (%X_c), além da temperatura de transição vítrea (T_g) [75]. Para a realização desta análise, é utilizada a norma ASTM D3418-15 [76], e foi realizada com auxílio de um equipamento Perkin Elmer DSC 6000.

A quantidade de material utilizado nesta análise foi de 9,00 mg ± 1 mg, pesada em balança com precisão 0,1mg. Estas amostras foram seladas em panelas herméticas, com assistência de uma prensa de encapsulamento. Foram realizados os ensaios nos materiais plastificados, bem como a resina de PVC e seus plastificantes.

Para a resina e os materiais plastificados, fez-se uma primeira corrida com o objetivo de apagar o histórico térmico do material, de modo que as amostras foram aquecidas de 30°C a uma taxa de 30°C.min⁻¹ até a temperatura de 170°C, e manteve-se uma isoterma nesta temperatura por um minuto. Em seguida, realizou o resfriamento a uma taxa de 30°C.min⁻¹ desta temperatura até -70°C, mantendo esta temperatura por dez minutos. Finalmente, foi realizado um segundo aquecimento a uma taxa de 30°C.min⁻¹ até 180°C. Para os plastificantes fez-se o mesmo processo descrito, porém foi realizado somente um aquecimento, uma vez que os materiais já se encontram no estado líquido.

4.3.6 Análise Dinâmica Mecânica

A fim de obter informações referentes ao comportamento viscoelástico do material, foi utilizada a técnica de análise dinâmica mecânica (DMA), a qual determina o módulo através de duas componentes, a componente elástica e a viscosa [77]. Esta análise foi realizada com auxílio de um equipamento Perkin Elmer DMA 8000. O ensaio foi realizado a uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹, utilizando uma amplitude de 0,010 mm e uma frequência de 1Hz. Para a determinação do comportamento viscoelástico é utilizada a norma ASTM D4065[78].

Além disso, pode ser analisada através deste método a transição vítrea do material. Segundo Menard e Menard [79], através do ensaio de DMA, a T_g do material pode ser obtida de diversas formas. O método escolhido para a determinação da transição vítrea do material foi através do pico da curva de tan δ, e os valores obtidos serão comparados com aqueles obtidos no ensaio de DSC. Para a determinação de T_g é utilizada a norma ASTM E1640 [80].

4.3.7 Reometria Oscilatória

Para avaliar a viscosidade, utilizou-se da análise reológica oscilatória de frequência via reometria oscilatória tanto dos materiais plastificados, quanto dos plastificantes. Foi utilizado um equipamento Anton Paar Physica (Modular Compact MCR 102), com placas paralelas de 50mm de diâmetro e distância entre placas de 0,1mm para os plastificantes. Para os materiais plastificados foi utilizado cone placa de 25mm e distância de 1mm. O ensaio foi executado a 195°C para o PVC plastificado e 50°C para o plastificante, com varredura de frequência de 100 a 0,1rad.s⁻¹. Com esta análise, obteve-se a curva de viscosidade e as curvas de módulo de armazenamento (E') e perda (E'') em função da taxa de cisalhamento. Neste ensaio, obedeceu-se a norma ASTM D7395-07 [81].

4.3.8 Ensaio de Dureza

A eficiência do plastificante pode ser quantificada em função da dureza do composto de PVC. Comparações semelhantes podem ser feitas para outras propriedades mecânicas, mas a confiabilidade do teste de dureza e a prática comum de um valor de dureza de temperatura ambiente designado suporta seu uso para quantificar a eficiência de plastificação [15]. A Figura 11 relaciona o valor de dureza com a quantidade de plastificante, e pode-se observar que para atingir um determinado valor de dureza, são necessários diferentes teores de plastificante. Desta forma, nos exemplos da Figura 11 o DOP possui uma maior eficiência que o DINP por necessitar uma quantidade menor de plastificante para que ambos obtenham a mesma dureza.

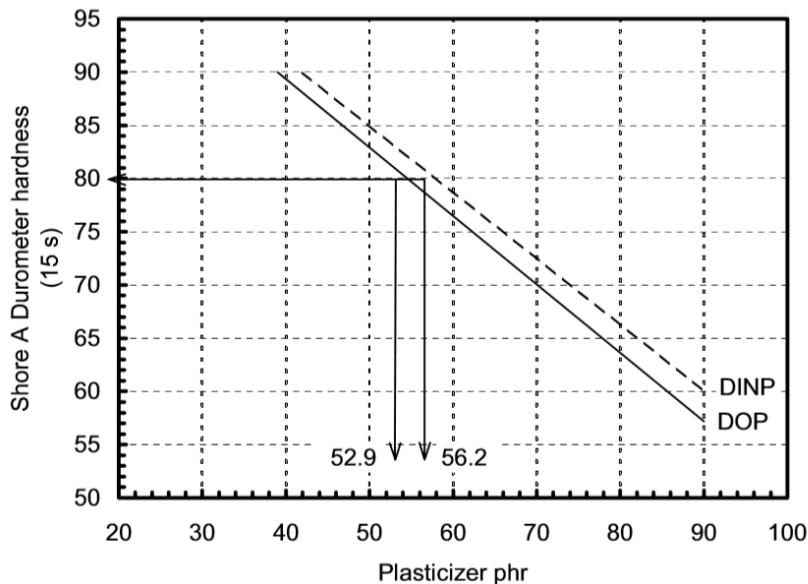


Figura 11– Relação do valor de dureza do composto de PVC com o teor de plastificante (phr) [15].

A determinação da dureza (Shore A) das amostras de PVC foi realizada segundo a norma ASTM D2240-15 [82]. Os ensaios foram realizados em atmosfera padrão de laboratório em temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 10\%$. O instrumento utilizado no teste foi um durômetro Shore A (Woltest, 0-100 Shore A), as amostras apresentavam no mínimo 6,0 mm de espessura. A análise foi realizada em cinco pontos diferentes, distantes um do outro de no mínimo 5 mm. As leituras do durômetro foram realizadas após um segundo de penetração da ponteira do durômetro na amostra.

4.3.9 Ensaio de Resiliência

O ensaio de resiliência tem como objetivo avaliar o quanto de energia o polímero é capaz de devolver quando um martelo atinge o corpo de prova. A resiliência é a quantidade de energia devolvida na região elástica do material [83]. Este ensaio foi realizado em atmosfera controlada. Foi utilizado um equipamento para análise de resiliência (Maqtest), e realizou-se o teste conforme norma ASTM D1054-02 [84].

4.3.10 Ensaio de Abrasão

A determinação da resistência à abrasão dos PVC's foi realizada segundo a norma ASTM D5963-04 [85]. Os corpos de prova em forma cilíndrica possuíam um diâmetro de $16 \pm 0,2$ mm, espessura de 6 mm. A perda de massa foi calculada após um percurso de 40 metros. Os corpos de prova foram pesados antes e ao fim do teste, com o auxílio de uma balança analítica, permitindo o cálculo da perda de massa das amostras. O ensaio foi realizado com uma lixa de desgaste do tipo P60, fixada sobre o cilindro rotativo. A porcentagem de perda de massa foi calculada conforme a Equação 2, esta que relaciona o percentual de perda de massa (Pm), a massa inicial da amostra (Mcpi) em gramas e a massa da amostra após ensaio (Mcpe) em gramas.

$$Pm(\%) = \left[\frac{(Mcpi - Mcpe)}{Mcpi} \right] \times 100 \quad (2)$$

4.3.11 Ensaio de Tração

Para a determinação da resistência à tração das amostras de PVC foi utilizada a máquina universal de ensaios (DL2000, EMIC, Brasil). Este ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D638-14 [86]. As amostras foram condicionadas em atmosfera padrão de laboratório. A velocidade de ensaio utilizada foi de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, com uma célula de carga de 500kgf. Foi utilizado um extensômetro com um comprimento inicial de 25mm.

4.3.12 Ensaio de Envelhecimento Acelerado

O processo de envelhecimento acelerado foi utilizado a fim de avaliar a degradação química dos materiais, seguindo a norma ASTM G154-16 [87] realizado em um equipamento Comexim C-UV. Este teste simula efeitos de intempéries tais como luz solar (radiação ultravioleta), chuva e orvalho (efeito de condensação), porém não reproduz efeitos de fatores como poluição e exposição à atmosfera salina.

Neste teste, os corpos de prova permaneceram expostos a 12 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 96 horas, que equivale a aproximadamente 1,5 anos, segundo fabricante do equipamento. Após o término dos ciclos de envelhecimento acelerado, foram realizados os ensaios de FTIR, tração, cor e brilho e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), da mesma metodologia descrita anteriormente.

O teste de cor e brilho foi realizado em um equipamento Spectro Guide Sphere Gloss n6834 (Marca BYK-Gardner) e foi obedecida a norma ASTM D2244. Neste ensaio, obteve-se as coordenadas $L^*a^*b^*$, que indicam os pontos no plano conforme ilustrados na Figura 12.

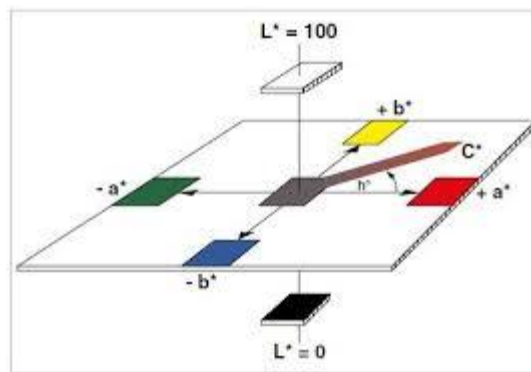


Figura 12– Representação do sistema colorimétrica de coordenadas $L^*a^*b^*$

Para avaliar a morfologia da fratura dos materiais, as amostras foram submetidas à decomposição criogênica e após a MEV realizada no equipamento JEOL-JSM 6060. Essas amostras foram metalizadas com ouro e o teste foi realizado com uma tensão de 10kV com três ampliações: x30, x400 e x700.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta sessão serão apresentados e discutidos os resultados referentes às etapas 1 e 2, conforme metodologia descrita no capítulo anterior.

5.1 ETAPA 1 – Definição da miscibilidade PIB/DOCH

Nesta etapa foram analisadas as misturas do plastificante polimérico PIB/DOCH nas concentrações de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50. O PIB foi misturado com o DOCH com auxilia de um agitador, a fim de que fosse possível realizar a incorporação do plastificante na resina de PVC no misturador intensivo. Isto porque, o PIB possui um comportamento de elastômero, e ao ser incorporado puro na resina de PVC, após determinado tempo ele provoca o trancamento do misturador, impossibilitando assim a continuação do processo.

Portanto, foram estimadas as misturas descritas a fim de evitar este efeito e conseguir que o PIB seja incorporado na resina de PVC. As concentrações de 90/10 e 80/20 não provocaram o trancamento do misturador, porém permaneceram muito tempo no misturador e as misturas de plastificantes não incorporaram completamente na resina. O processo precisou ser interrompido devido a um aumento de temperatura muito rápido e sem controle do composto, a temperatura da massa chegou próxima aos 180°C, temperatura do início da degradação térmica do PVC. Isto ocorreu provavelmente devido ao alto cisalhamento provocado pelo PIB dentro do misturador, elevando a temperatura de forma abrupta e incontrolável.

A mistura 70/30 apresentou um comportamento similar às concentrações de 90/10 e 80/20, porém menos pronunciado. A mistura 70/30 devida a menor viscosidade, promoveu uma taxa menor de aumento de temperatura. Porém, de igual forma não se obteve a incorporação completa de plastificante, havendo também pontos de aglomeração.

As proporções 90/10, 80/20 e 70/30 não conseguiram obter uma fluidez que permitisse a adição no misturador sem que ocorresse aglomeração do plastificante em determinado ponto. Isto foi observado principalmente nestas misturas com menores teores de DOCH.

As misturas 60/40 e 50/50 de PIB e DOCH, diferentemente das anteriores, conseguiram ser incorporados totalmente na resina de PVC. O tempo de residência não foi elevado, e não provocou o aumento na temperatura da massa de PVC sem controle, quando comparado às misturas com teores maiores de PIB. Desta forma, foi selecionada a mistura 60/40, por possuir maior teor de PIB.

5.2 ETAPA 2 – Preparação do composto de PVC

Após determinado o teor da mistura PIB/DOCH como plastificante polimérico, procedeu-se nos processos de obtenção dos compostos de PVC, de acordo com a Tabela 7.

Nesta etapa, foi possível obter o *dry-blend* do misturador em todas as concentrações do plastificante polimérico e também a referência com DOP. Após a obtenção da resina de PVC incorporada com os seus plastificantes, seguiu-se com o processo de extrusão. Durante o processo de extrusão, não foi possível obter os composto plastificados com plastificante polimérico nas concentrações de 40 e 60 pcr. Isto devido a que a amostra com 60pcr apresentou separação do plastificante durante a extrusão, ou seja, o plastificante polimérico PIB/DOCH que estava incorporado na resina foi separado deixando a resina suscetível à degradação térmica. A Figura 13 ilustra este comportamento, e é possível observar claramente a separação do plastificante e pontos onde a resina sofreu degradação térmica.



Figura 13 – Separação do plastificante polimérico durante a extrusão na concentração de 60pcr.

Isto sugere que maiores quantidades da fase elastomérica (PIB/DOCH) na matriz de PVC diminuem sua miscibilidade. Isto indica que maiores teores da Segundo Liu *et. al*, existem três estados de dispersão de fase borrachosa em blendas de PVC/borracha, conforme ilustrados na Figura 14. Na dispersão *pseudo-network*, a fase borrachosa é distribuída aleatoriamente na matriz de PVC, podendo ter pontos mais aglomerados. Na morfologia *network* existem duas fases contínuas a qual a matriz de PVC encontra-se na forma

particulada. E o terceiro estado de dispersão, com partículas da fase borrachosa bem dispersas e é o mais desejado, pois resulta em um aumento em determinadas propriedades como, por exemplo, resistência à tração. Neste estado, conforme é aumentada a fração volumétrica da borracha ocorre conseqüentemente um aumento no tamanho médio das partículas da fase borrachosa. E tal fator é grave, uma vez que influencia diretamente nas propriedades do composto, que são afetadas pelo tamanho e distribuição da fase, afetando também o seu processamento, podendo haver separação das fases [88; 89].

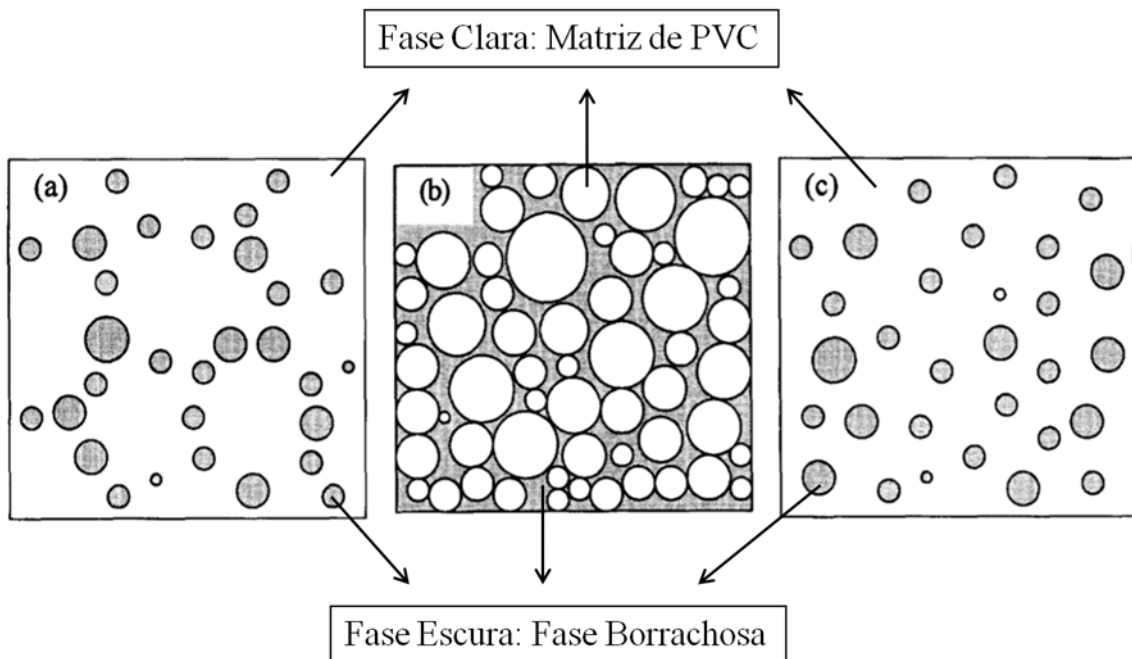


Figura 14 – Dispersão da fase borrachosa na matriz de PVC: (a) *pseudo-network*; (b) *network*; (c) partículas bem dispersas (adaptado pelo autor) [88].

Na amostra com 40pcr de plastificante PIB/DOCH, observa-se um comportamento semelhante ao do 60pcr, porém não é constatada a exsudação do plastificante pelos canais do equipamento durante o processo de extrusão. Contudo, o composto extrusado apresentou duas fases visíveis, indicando que não foi obtida uma boa mistura neste processo. Isto sugere que para menores teores de plastificantes é necessária uma quantidade maior de DOCH mistura do plastificante polimérico a fim de evitar o surgimento de duas fases separadas no extrusado e melhorar a mistura.

A referência DOP e o composto com 50pcr de PIB/DOCH foram extrusadas e não apresentaram separação de fase visível. Portanto, a etapa de injeção e caracterização foi realizada com estes compostos plastificados.

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho de FTIR dos materiais plastificados, bem como da resina de PVC e dos respectivos plastificantes estão ilustrados na Figura 15.

Observa-se que a Figura 15(a) representa o espectro da resina de PVC puro, ao qual é possível observar a banda de 2910 cm^{-1} , que é correspondente à deformação axial do grupo C-H de $-\text{CH}_2$ [24]. A banda de 1430 cm^{-1} corresponde à deformação angular do grupo C-H. Em 1330 cm^{-1} está relacionado à deformação de grupo C-H de $-\text{CH}_2\text{-Cl}$. A banda de 1250 cm^{-1} corresponde à vibração axial do grupo C-H. Em 960 cm^{-1} refere-se à vibração axial do grupo C-C. A presença do cloro pode-se ser observada através das bandas de 689 e 605 cm^{-1} , as quais se referem ao grupamento C-Cl [90; 91].

De acordo com a Figura 15(b), a qual representa o espectro do plastificante polimérico PIB/DOCH, observam-se os pares de bandas em 2950 e 2930 cm^{-1} e em 2900 e 2870 cm^{-1} , as quais representam as vibrações axiais do grupo $-\text{CH}_3$ [90]. Em 1730 cm^{-1} está relacionado à deformação axial do grupo carbonila C=O do éster presente na estrutura [92]. A banda de 1465 cm^{-1} refere-se à deformação angular de $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ [91]. O par de bandas em 1390 e 1365 cm^{-1} equivale à deformação angular CH_3 , do $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$ [93]. A vibração axial do grupamento C-C do $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ é observado nas bandas de 1230 e 1170 cm^{-1} [93]. Em 1130 cm^{-1} , ocorre a deformação axial C-O do grupo éster. [94] comenta que a banda de 1030 cm^{-1} , refere-se à deformação assimétrica C-O do grupo éster, a qual, segundo os autores, as bandas de éster são mais fortes nesta região. A representação química deste plastificante não pode ser especificada neste trabalho, em virtude do processo de patente.

Observa-se na Figura 15(c) o espectro do plastificante DOP, em que as bandas de 2970 , 2920 cm^{-1} e 2880 , 2860 cm^{-1} são correspondentes à vibração axial do grupo $-\text{CH}_3$ [90]. A banda de 1720 cm^{-1} refere-se à deformação axial do grupo carbonila C=O [29; 95]. Além disso, as bandas de 1720 , 1265 cm^{-1} e 1125 , 1065 cm^{-1} correspondem à deformação axial C-O do grupo éster [92]. Na banda de 730 cm^{-1} observa-se o anel aromático presente na estrutura do DOP [90].

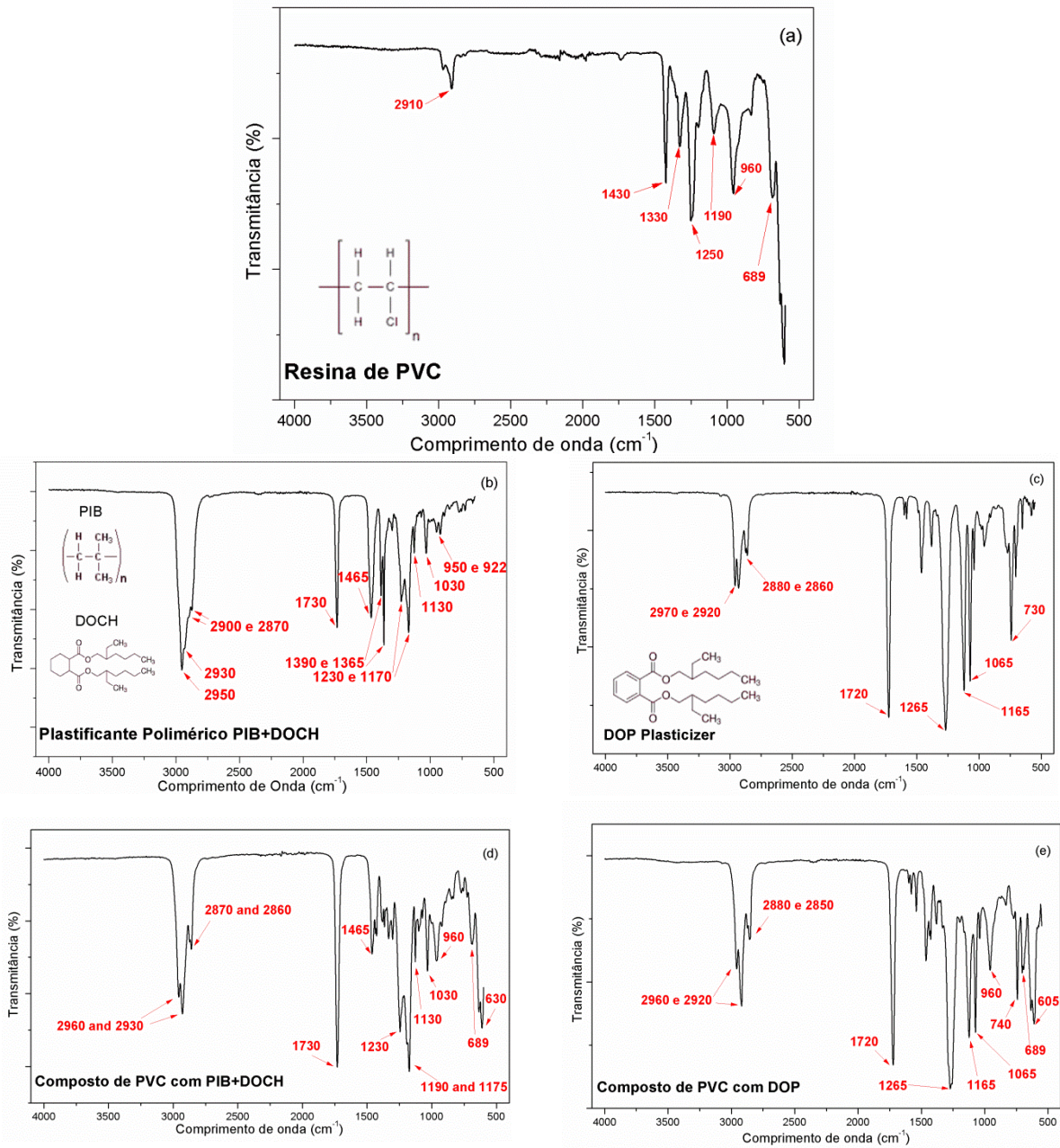


Figura 15 – Espectro obtido por FTIR-ATR de: (a) Resina de PVC SP100; (b) Plastificante Polimérico PIB/DOCH; (c) Plastificante DOP; (d) Composto de PVC com PIB/DOCH; (e) Composto de PVC com DOP.

O espectro do composto com plastificante polimérico pode ser observado na Figura 15(d). Foi obtido um resultado em que houve sobreposição dos espectros do PVC puro e do plastificante. Deste modo, é possível observar que não houve alteração química da resina com o plastificante. A banda que corresponde ao cloro na resina de 605 cm⁻¹ foi alterada para 630cm⁻¹ no material plastificado, isto porque o plastificante polimérico possui em sua composição muito mais hidrogênio que o DOP. Esta característica faz com que ocorra uma

deformação nas moléculas do material, uma vez que o cloro e o hidrogênio possuem elevadas forças de atração, e isso pode resultar na alteração da banda de cloro.

A Figura 15(e) corresponde ao espectro do PVC plastificado com DOP, em que se percebe a permanência de picos tanto da resina quanto do plastificante. Isto reforça a afirmação feita por Larson *et al.* em que ftalatos como DOP não são ligados quimicamente ao PVC, de modo que o espectro do material plastificado é uma sobreposição dos espectros da resina e do plastificante [6].

5.2.2 Densidade

Os compostos com DOP e plastificante polimérico PIB/DOCH apresentaram densidade de $0,9870\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $1,1460\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente. Valores próximos de densidade para DOP também foram descritos por Vargas [9] e Mattana [10]. A densidade é uma propriedade que normalmente está relacionada com mudanças na estrutura do material. Alterações na densidade dos materiais podem estar relacionadas à formação de estruturas mais compactas e com pouco volume livre [96].

Um estudo realizado por Carvalhais conclui que a interação do plastificante com PVC influencia diretamente em propriedades do composto, tal como a densidade, conforme é aumentada a quantidade de plastificante [97]. Evidencia-se que há uma variação de 15% da densidade, mesmo que o teor de plastificante seja o mesmo em ambas as formulações. Wypych afirma que os plastificantes influenciam a densidade devido ao empacotamento e ao volume livre na estrutura do material. Com isto, pode-se concluir que o plastificante polimérico influenciou na densidade do composto de PVC de forma obteve-se uma menor quantidade de volume livre quando comparado com a referência plastificada com DOP [29].

5.2.3 Índice de Fluidéz do Fundido (MFI)

Os valores médios de Índice de Fluidéz das amostras avaliadas para os compostos de PVC com plastificante polimérico PIB/DOCH e com a referência DOP são $123,04\pm 5,06\text{g}/10\text{min}$ e $96,60\pm 6,22\text{g}/10\text{min}$ respectivamente. Este resultado indica que a incorporação do plastificante polimérico no PVC aumentou a fluidéz no fundido, sendo 27% superior ao composto de PVC/DOP. Este comportamento pode ser atribuído a duas hipóteses, o primeiro ao fato de que a massa molar do plastificante polimérico é muito maior que a referência, fazendo com que haja uma quantidade menor de moléculas de plastificante polimérico na matriz, contudo em massa, a quantidade é a mesma. A presença de maiores quantidades de moléculas de DOP faz com que seja provocada uma restrição à passagem de

material pela matriz. A segunda hipótese seria atribuída a maior miscibilidade do DOP ao PVC do que o PIB/DOCH, o que leva ao aumento do volume hidrodinâmico do PVC plastificado. Esta característica faz com que o composto referência possua um índice menor.

5.2.4 Termogravimetria (TGA)

As análises de TGA e DTG dos compostos puros e dos materiais plastificados correspondem aos termogramas ilustrados na Figura 16 e Figura 17, respectivamente, e os intervalos de decomposição são apresentados na Tabela 8. Os compostos apresentaram uma degradação térmica característica, conforme descrito na literatura de Rosa *et al.* [38].

Tabela 8 - Perdas de Massa e Intervalos de Decomposição a partir de análises de TGA.

Estágios de decomposição térmica	Temperaturas e massa	Amostras				
		Resina PVC	Plastificante Polimérico PIB/DOCH	Plastificante DOP	PVC com Plastificante Polimérico	PVC com Plastificante DOP
1°	T _{inicial} (°C)	225	126	130	180	180
	T _{Máx.} (°C)	388	340	202	382	385
	T _{inflexão} (°C)	305	295	182	289	280
	% massa	63,9	40	3	69	71
2°	T _{inicial} (°C)	388	340	202	382	385
	T _{Máx.} (°C)	549	442	337	560	565
	T _{inflexão} (°C)	447	402	318	458	471
	% massa	26,4	60	97	20	15
3°	T _{inicial} (°C)	-	-	-	560	565
	T _{Máx.} (°C)	-	-	-	900	900
	T _{inflexão} (°C)	-	-	-	-	-
	% massa	-	-	-	8	4,7

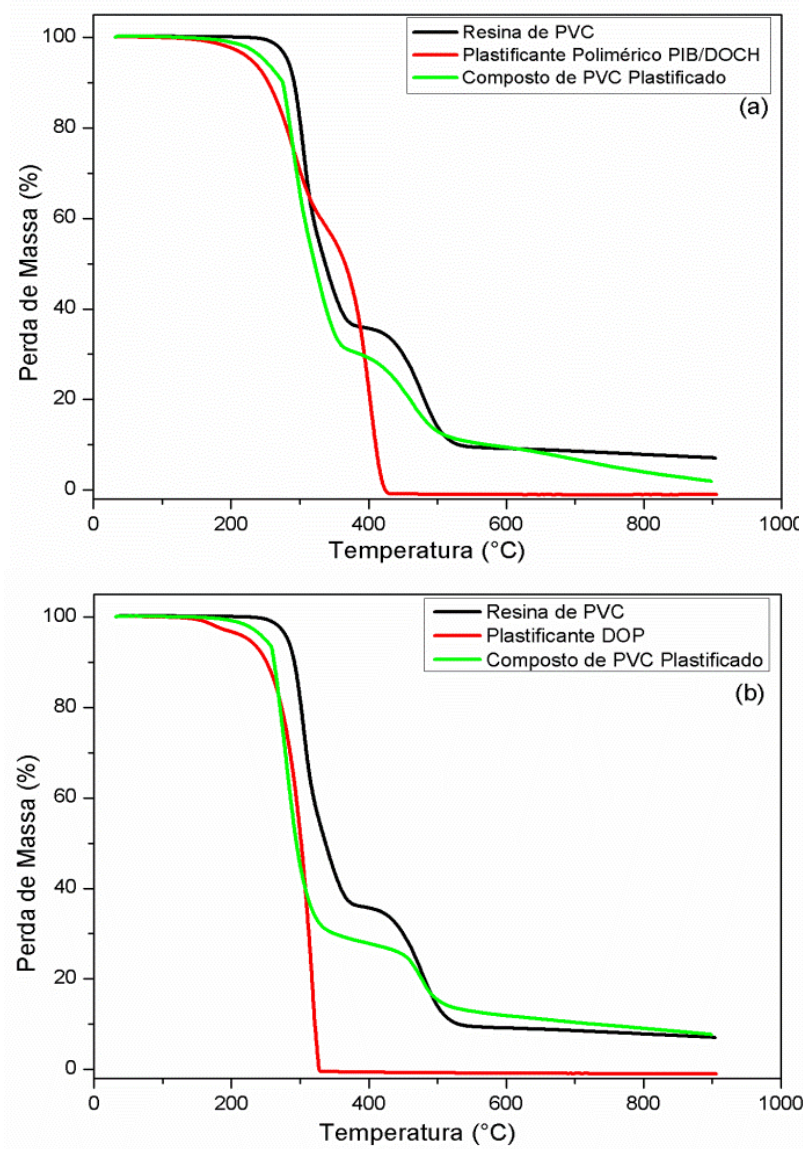


Figura 16 – Termogramas obtidos por TGA de: (a) Composto de PVC com Plastificante Polimérico; (b) Composto de PVC com DOP;

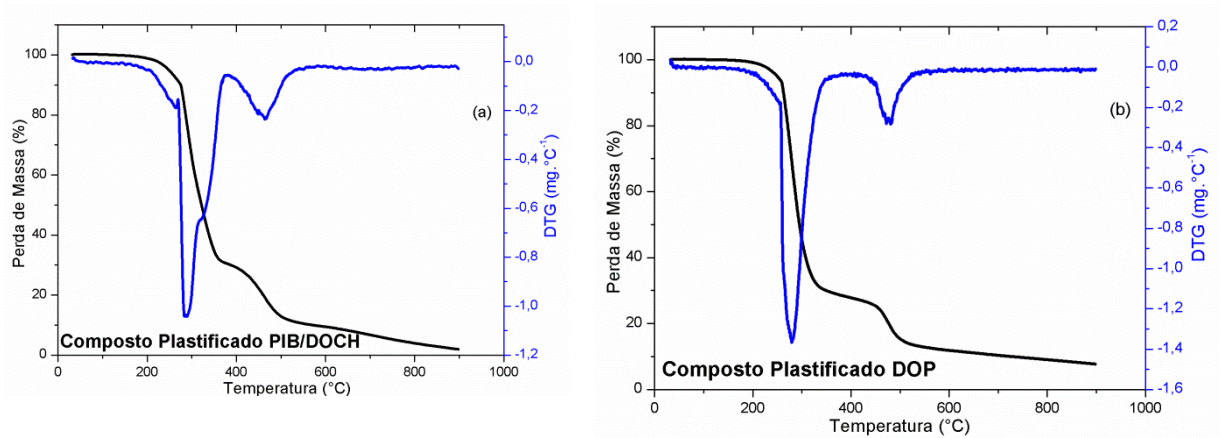


Figura 17 – DTG obtido por TGA de: (a) Composto com Plastificante Polimérico; (b) Composto com DOP;

O termograma da resina de PVC pura apresentou dois estágios de perdas de massa distintas. A primeira perda de 63,9% no intervalo de 225 à 388 °C, com um ponto de inflexão de 305 °C. Neste processo, de acordo com Del Carpio *et al.*, ocorre a dehidrocloração do PVC [98]. Este percentual corresponde à perda de massa estequiométrica de 58,4%, no entanto, estima-se que esta diferença seja atribuída ao fato de não ter sido realizado um processo de secagem no PVC, de modo que a resina continha umidade retida. O segundo estágio de perda de massa de 26,4% no intervalo de 388 à 549 °C, com ponto de inflexão de 447 °C, ocorre devido à formação de compostos aromáticos e alílicos e degradação de hidrocarbonetos [99]. Após a perda de cloreto de hidrogênio e quebra das ligações duplas, podem ocorrer formações de ligações cruzadas na cadeia do polímero, chamada de reticulação [100]. Isto explica o resíduo de aproximadamente 10% da massa inicial da resina de PVC, uma vez que ocorreu a formação de compostos reticulados, devido a formação de sequências de ligações duplas (-C=C-), com a degradação de CCl [101].

É possível notar uma perda de massa de 40% no intervalo de 126 à 340 °C, com um ponto de inflexão em 295°C, conforme observado no termograma do plastificante polimérico na Figura 15(a). Esta perda é correspondente à degradação do solvente presente no plastificante, sendo que o segundo processo de perda de 60% no intervalo de 340 à 442 °C, com ponto de inflexão de 402 °C, corresponde à decomposição do polímero constituinte do plastificante. Na Figura 15(b) é possível observar o termograma do DOP, este que também apresentou dois processos de perda de massa. A primeira perda de 3% entre 130 e 202 °C, ponto médio 182 °C corresponde à degradação do álcool solvente presente no plastificante. O restante dos 97% é degradado no intervalo de 202 à 337 °C com ponto médio de 318 °C, devido a decomposição do próprio dioctil ftalato.

Os termogramas dos materiais plastificados apresentaram um comportamento de sobreposição das curvas de PVC puro e plastificantes, contudo apresentaram três processos de perda de massa conforme verificado por Pita e Monteiro [102]. Segundo o Instituto da Sociedade Cooperativa Profissional da Segurança e Saúde Ocupacional [103], a temperatura de decomposição de PVC plastificados é em torno de 180 °C, temperatura nas quais ambos os materiais plastificados começaram o processo de decomposição [103]. No caso da Figura 15(b), observa-se que a degradação do material plastificado com DOP de 71% no intervalo de 180 e 385 °C, com ponto de inflexão em 280 °C corresponde ao início da degradação do plastificante juntamente com a dehidrocloração do PVC. No segundo processo de perda de massa de 15% entre 385 e 565°C, não há mais a presença de DOP no material, uma vez que ele já foi totalmente degradado nesta faixa de temperatura. Deste modo, como a temperatura

inicial do processo é próxima da temperatura final de dehidrocloração do PVC, ocorre o início de formação de reticulados, durante o término da degradação de hidrocarbonetos presente no material. Com isso, ao final do terceiro processo de perda de massa de 4,7% de 565 à 900 °C, observa-se um percentual de aproximadamente 10% de carga inorgânica devido à formação de reticulados, comportamento semelhante à resina de PVC pura. Este comportamento também foi obtido por Mattana, a qual utilizou DOP e outros plastificantes e obteve o mesmo percentual de resíduo [100].

O composto com plastificante polimérico apresentou um comportamento distinto do material plastificado com DOP. Conforme observado na Figura 15(a), o termograma do material, apresentou-se também como um comportamento intermediário das curvas da resina e plastificante. Durante a primeira perda de massa de 69% no intervalo de 180 e 382 °C, com ponto de inflexão de 289 °C ocorreu o início de degradação do solvente do plastificante juntamente com a dehidrocloração do PVC. Porém, diferentemente do PVC plastificado com DOP, durante a segunda perda de massa (20%) entre 382 e 560 °C e ponto de inflexão em 458°C, ainda há presença de plastificante no material. Esta característica, durante a segunda esta etapa de perda de massa, influencia na formação de reticulado, isto porque após a dehidrocloração, as moléculas de plastificante presente no material dificultam a formação de ligações duplas (-C=C-). Deste modo, ao final do terceiro processo de perda de massa do material com plastificante polimérico, há somente um resíduo de 3%, uma vez que a presença de plastificante após a dehidrocloração impediu a formação de reticulações no material.

5.2.5 Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC)

Através da medição da absorção ou emissão de calor de determinado material, é possível a determinação de diversas propriedades a fim de caracterizar uma determinada amostra. Transições como T_g e a T_m estão relacionadas ao ganho ou perda de energia por parte das moléculas, no caso de uso de plastificantes, são eles quem reduzem as interações entre as cadeias do polímero e que conseqüentemente reduzem a T_g. Conforme é aumentada a rigidez de cadeia do polímero, as propriedades de T_g e T_m também sofre um aumento [104]. É possível observar através da Figura 18, o resultado de calorimetria para a resina de PVC e dos materiais plastificados durante o segundo aquecimento, e para os plastificantes no primeiro aquecimento.

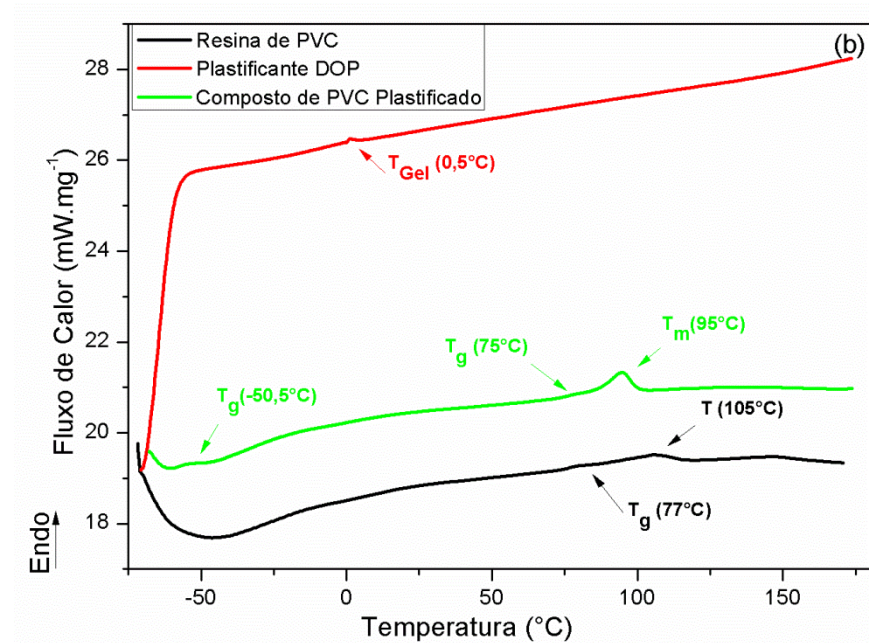
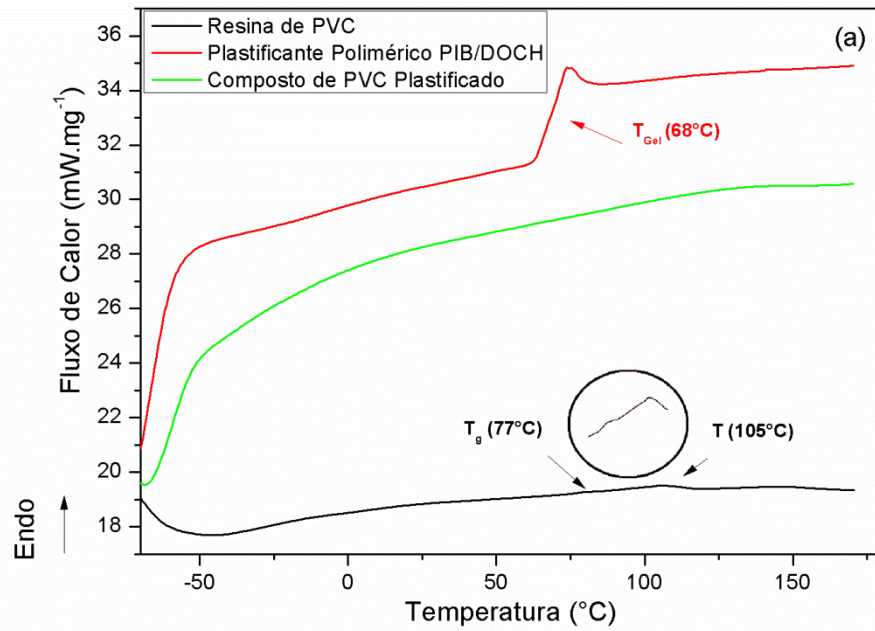


Figura 18 – Resultados das análises de DSC dos compostos de PVC com: (a)Plastificante Polimérico PIB/DOCH (b)DOP.

Segundo Wilkes o PVC possui T_g próxima a 80°C , e conforme esperado o resultado da resina de PVC mostrou uma T_g em 77°C [15], a qual é possível observar na Figura 18. Madaleno e seus colaboradores também confirmam este valor obtido a partir do mesmo método em torno de $83,3^{\circ}\text{C}$ [102]. A resina de PVC apresentou também um evento endotérmico em 105°C ($\Delta H = 0,36 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$), que pode ser atribuído a uma fusão cristalina,

que pode ser em até 10%, devido às unidades de repetição estereorregulares curtas presentes no PVC [105; 106].

Uma avaliação do plastificante polimérico na Figura 18 (a) mostra que houve uma interação química na solução do polímero com seu solvente, porém não ocorre reação química. Esta interação é responsável pela formação de um ponto de gelificação, próximo à 68°C, do polímero e seu solvente, ou seja, abaixo desta temperatura o plastificante passa a ter o comportamento de um gel. O plastificante DOP também apresentou um ponto de gel, porém mais suave, e em aproximadamente 0,5 °C [27; 96].

Quando o PVC é plastificado, espera-se uma diminuição da Tg devido à separação de cadeias e um incremento na mobilidade em geral do material, provocando um enfraquecimento das interações intermoleculares [26; 104]. Observa-se que o material plastificado com DOP apresentou, conforme ilustrado na Figura 18 (b), uma transição em -50,5°C e outra em 75,3°C. Esta grande redução da Tg, foi observado também por Perito [8]. Com uma formulação semelhante utilizando DOP, Madaleno obteve uma transição em -44,3°C, a qual foi determinada através deste mesmo método [107]. Esta variação de Tg ocorre uma vez que, conforme o teor de plastificante é aumentado em sua formulação, é provocada uma redução da transição vítrea [12].

Além disso, o material apresentou um evento endotérmico em torno de 98°C ($\Delta H = 1,632 \text{ J.g}^{-1}$), o que indica uma fusão ou decomposição de determinados componentes do material plastificado [102]. Um estudo realizado por Gilbert mostra que a temperatura final de fusão para PVC após ser plastificado ocorra por volta de 260 °C [106]. O autor ainda completa que este comportamento se dá devido às temperaturas padrões de processamento de PVC são insuficientes para que ocorra a completa fusão.

É possível observar que o material com plastificante polimérico não apresenta nenhuma indicação de eventos térmicos. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que o plastificante agiu de modo a separar as cadeias de PVC, dificultando a formação cristalina, mesmo que esta seja relativamente baixa nos compostos de PVC, tornando o material muito amorfo. O material também não apresentou transição vítrea, isto pode ocorrer devido o método ser pouco eficaz para a determinação de Tg, em compostos de PVC [77]. Sendo assim, a determinação de Tg do material deve ser feita via DMA, uma vez que este é em torno de 10-100 vezes mais preciso e sensível ao avaliar a transição vítrea, a qual pode ser indetectável em ensaio de DSC [79].

5.2.6 Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

Os módulos de armazenamento (E') e perda (E'') dos PVC plastificados estão apresentados na Figura 19.

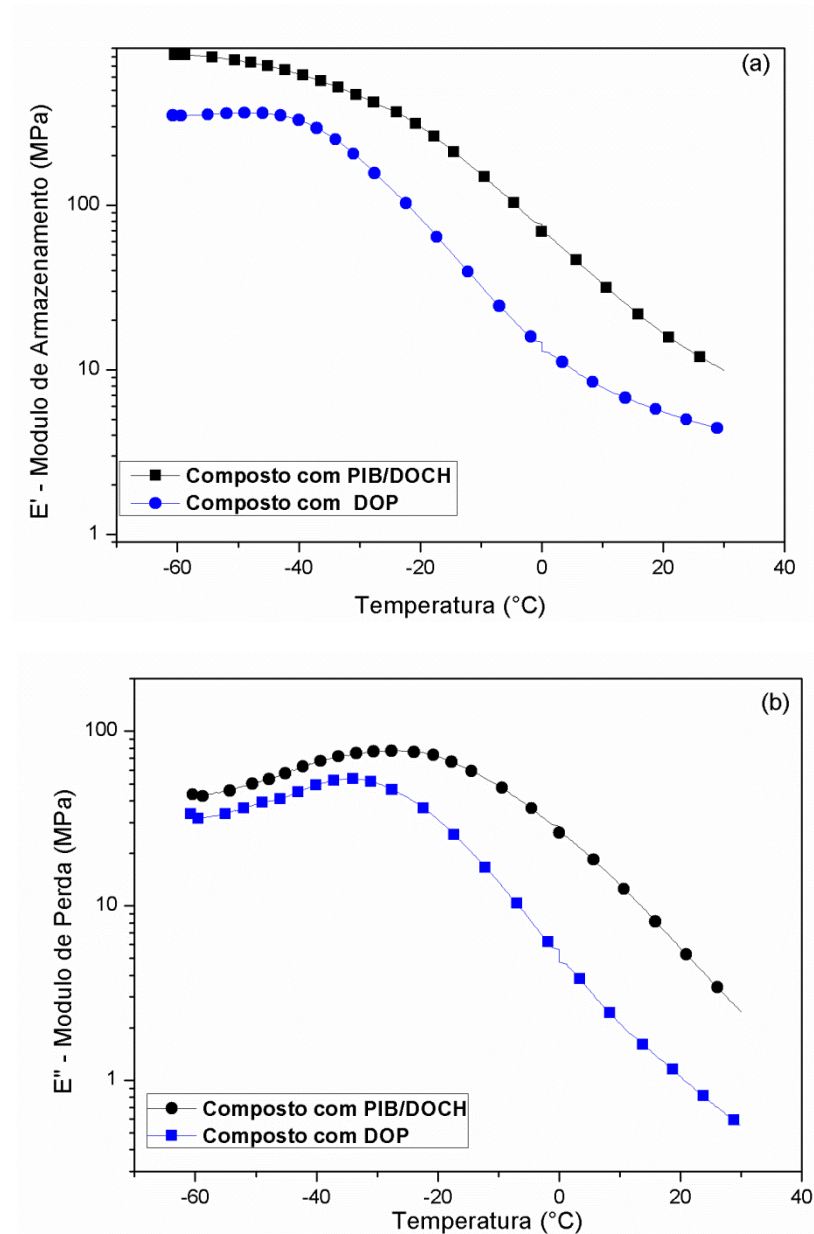


Figura 19 - Resultados obtidos pelo ensaio de DMA dos compostos de PVC: (a) Módulo de Armazenamento; (b) Módulo de Perda.

Observando inicialmente o módulo de armazenamento destes materiais, Figura 19 (a), nota-se que em temperaturas muito baixas o composto com plastificante polimérico apresenta um comportamento muito mais elástico que a referência DOP. Este comportamento pode ser

atribuído ao fato de que em baixas temperaturas o comportamento elástico do plastificante polimérico é predominante comparado com a referência. Isto indica que em baixas temperaturas, o PVC com DOP apresenta um maior afastamento das cadeias, conforme concluído no ensaio de densidade. Quando comparado ao material com plastificante polimérico, a referência consegue armazenar uma quantidade menor de energia, uma vez que possui um maior volume livre.

Comparando os módulos de perda (E''), ilustrado na Figura 19 (b), nota-se que o comportamento em baixas temperaturas corresponde a um material com uma capacidade maior de armazenar energia. Este caráter para armazenar permanece durante todo o ensaio, contudo conforme é aumentada a temperatura, a diferença entre os módulos sofre uma diminuição, de modo que ao final do teste, os módulos de armazenamento e perda de ambos os materiais estão mais próximos, do que no início do teste. Porém, mesmo com este decréscimo, os materiais ainda apresentam uma maior energia elástica, quando comparados com o módulo de perda.

Além disso, conforme é aumentada a temperatura, as curvas de E' tendem a se aproximarem, de modo que em temperatura ambiente (23°C), o comportamento destes materiais é muito semelhante. Esta tendência de aproximação das curvas também é evidenciada ao observar as curvas de E'' , Figura 19 (b), de modo a ressaltar a semelhança dos comportamentos conforme é aumentada a temperatura.

Observa-se na Figura 20 as curvas $\tan \delta$ dos materiais plastificados. O $\tan \delta$ é uma relação entre os módulos de armazenamento e perda, e através do pico de sua curva, pode ser determinada a transição vítrea do material. O PVC com DOP apresentou uma transição vítrea em torno de -10°C . Ao confrontar este resultado com aquele obtido por DSC, nota-se uma variação de cerca de 40°C . Esta variação é atribuída ao fato de que o ensaio de DMA é mais sensível para avaliação de T_g [79]. Além disso, o método de DSC utiliza uma quantidade de material muito inferior àquela utilizada em DMA, e caso o material não possua uma boa homogeneização, pode influenciar no resultado do teste. Mattana obteve um resultado de T_g de PVC plastificado com DOP próximo ao valor obtido neste trabalho, determinado pelo método de DMA [10].

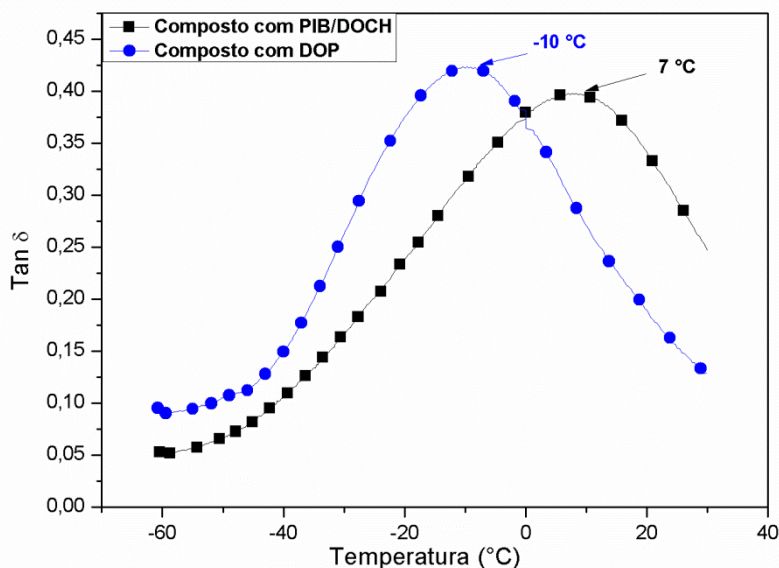


Figura 20 - Curvas $\tan \delta$ dos compostos de PVC obtidas por DMA.

O PVC com plastificante polimérico apresentou uma transição vítrea em aproximadamente 7°C, conforme observado na Figura 20. Este resultado não pode ser detectado via DSC, o que indica uma melhor eficácia do teste para a determinação de Tg. Era esperada uma maior redução de Tg, uma vez que o plastificante polimérico possui uma massa molar muito superior ao DOP. Um estudo realizado por Ferruti e seus colaboradores indica que a massa molar influencia em uma maior redução de Tg, uma vez que ocorre um espaçamento maior nas cadeias principais de PVC [108]. Além disso, os autores ainda completam que quanto mais longas as cadeias do plastificante, maior é o emaranhamento do material no PVC. É possível notar que o material plastificado apresentou uma faixa maior de temperatura quando comparado com a referência com DOP. Este comportamento foi verificado também por Madeleno o qual conclui que essa faixa de temperatura sugere que há uma microheterogeneidade entre o PVC e o polímero plastificante [107].

5.2.7 Reometria Oscilatória

A viscosidade é uma das propriedades com maior importância no processamento de polímeros, uma vez que os parâmetros definidos são influenciados diretamente por esta propriedade. A viscosidade depende da taxa de cisalhamento no caso de polímeros, contrariamente de um fluido newtoniano cujo valor é constante independentemente da taxa de cisalhamento [109]. Deste modo, é necessária a avaliação da viscosidade dependente da taxa de cisalhamento ao tratar-se de polímeros. Isto porque, principalmente durante seu

processamento o material sofre a influência de cisalhamento, no caso de extrusão [110]. Observa-se na Figura 21 o perfil de variação da viscosidade complexa, em função da taxa de cisalhamento dos materiais plastificados e seus plastificantes.

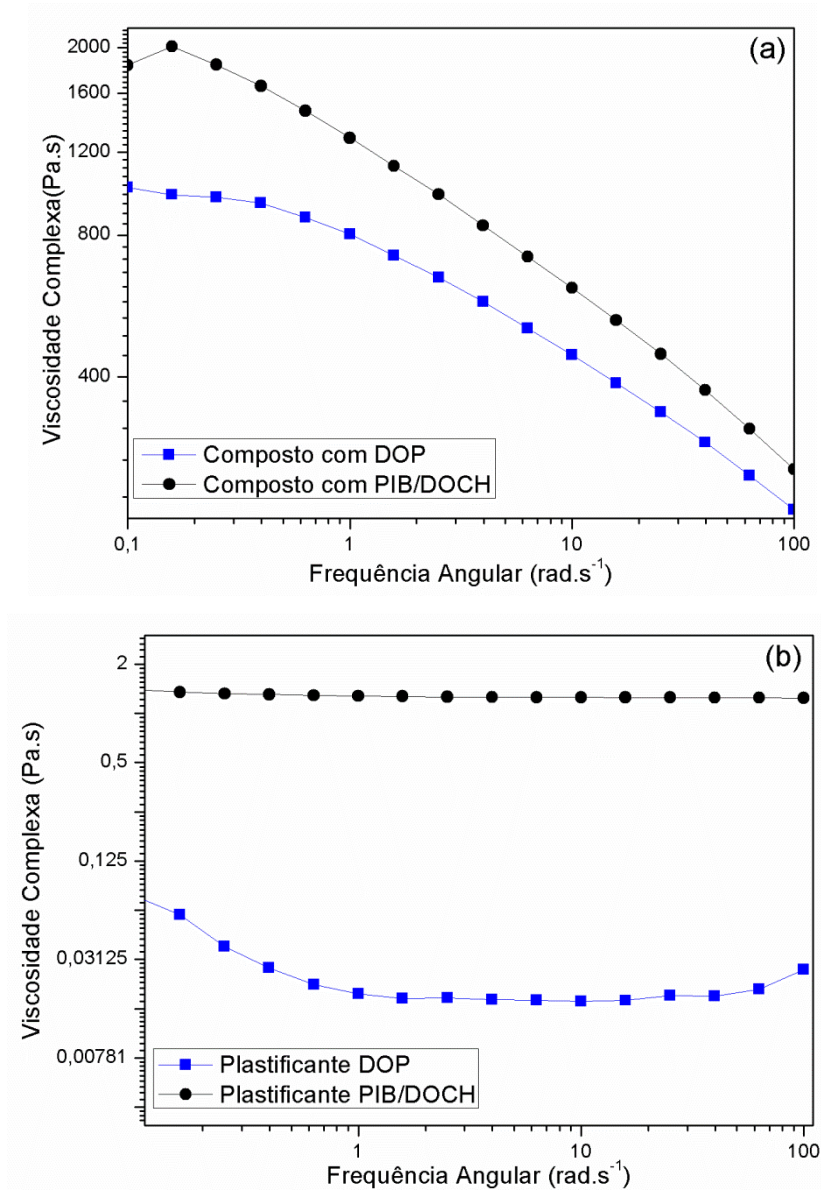


Figura 21 - Viscosidades Complexas obtidas pelo ensaio de Reometria Oscilatória de:
(a) PVC plastificados; (b) Plastificantes;

É possível notar que o comportamento do plastificante polimérico é newtoniano, uma vez que o mesmo possui valor constante de viscosidade conforme a frequência angular é variada [109]. Era esperado que o material apresentasse um comportamento dilatante, uma vez que o plastificante possui uma cadeia muito ramificada, forças intermoleculares muito fortes e alta massa molar [110]. Contudo, a interação do polímero com seu solvente pode ter

resultado em uma resistência contínua à taxa de cisalhamento, o que caracteriza um comportamento newtoniano. Já o DOP apresenta um platô newtoniano em altas frequências, porém em baixas taxas de cisalhamento o plastificante se comporta como um fluido pseudoplástico.

Os materiais plastificados apresentaram ambos, comportamento pseudoplástico, resultado também foi verificado por Mattana [10], conforme ilustrado na Figura 21 (a). Este comportamento é esperado uma vez que a presença de plastificante no material tende a reduzir a viscosidade do material conforme é aumentada a taxa de cisalhamento [27; 109]. Apesar de possuírem o mesmo comportamento, os materiais apresentaram diferentes patamares de viscosidade. Como a resina utilizada é a mesma em ambas as formulações, o que influencia neste comportamento é o plastificante. O DOP provocou uma maior facilidade quanto ao escorregamento das cadeias poliméricas, provavelmente devido a reduções das interações.

O plastificante polimérico, por possuir um comportamento newtoniano, fez que com o PVC plastificado apresentasse uma diminuição da viscosidade mais linear quando comparado com o material com DOP. E ao observar o comportamento do plastificante DOP, fica evidente que ao aumentar a frequência ele passa a ter um comportamento newtoniano, fazendo com que PVC plastificado também sofre uma redução linear em altas taxas de cisalhamento.

As propriedades viscoelásticas lineares como o módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') foram medidos em diferentes taxas de cisalhamento e estão apresentadas na Figura 22. O módulo de armazenamento quando relacionado com o cisalhamento, está associado com a fase em deformação, isto é, com o armazenamento de energia (amortecimento). O módulo de perda quando relacionado ao cisalhamento, está associado com a componente fora de fase com a deformação, ou seja, com a dissipação de energia [109; 110].

Observa-se que há um aumento dos módulos, conforme é aumentada a frequência. Este é um comportamento típico de materiais poliméricos, uma vez que em valores baixos de frequências as cadeias conseguem alterar o seu estado de conformação assumindo um estado estável, de modo que é possível absorver a energia resultante das forças oscilatórias [111].

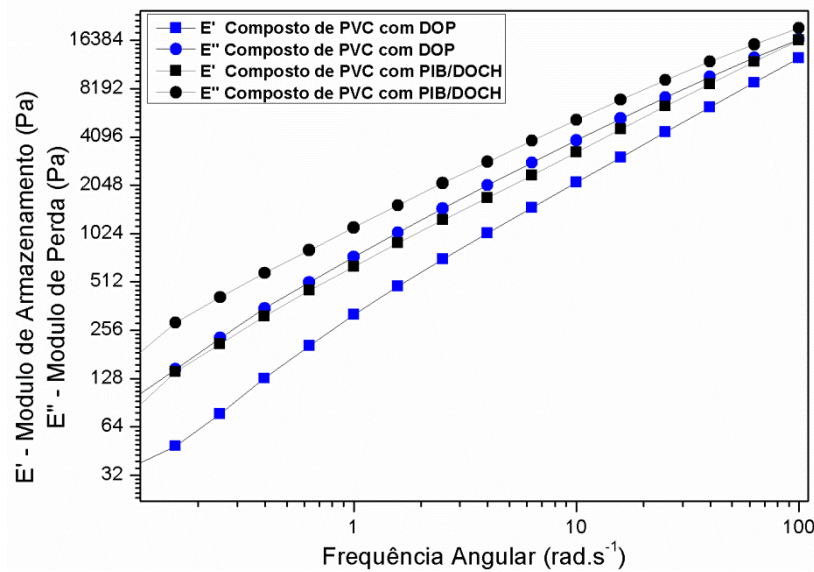


Figura 22 - Módulos de Armazenamento e Perda obtidos pelo ensaio de Reometria Oscilatória dos compostos de PVC.

O composto com plastificante polimérico, conforme observado na Figura 22, apresenta valores mais altos de E' para todas as taxas de cisalhamento avaliadas. Isto indica que este composto possui uma maior elasticidade quando comparado com o DOP. Contudo, isto sugere que o plastificante polimérico promoveu um menor afastamento das cadeias de PVC, uma vez que é provocada uma diminuição do volume livre, as moléculas são capazes de armazenar mais energia, devido a esta diminuição no grau de liberdade. Os resultados de DMA e densidade afirmam também este menor afastamento das cadeias no composto com plastificante polimérico.

Ao comparar as curvas de E' e E'' das amostras, não foi observado nenhum ponto de cruzamento (*cross over point*). Independentemente de não ser possível observar este ponto na curva, percebe-se uma tendência que este ponto de interseção ocorra em valores maiores de frequências.

5.2.8 Propriedades Mecânicas

Os resultados de dureza, resiliência e perda de massa por abrasão estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados das propriedades de dureza, resiliência e perda de massa por abrasão dos compostos de PVC.

Amostra	Dureza (Shore A)	Resiliência (%)	Perda de massa por abrasão (%)
Composto PIB/DOCH	55 ±3	7,38 ±0,9	3,22 ±0,7
Composto DOP	61 ±2	4,68 ±1,5	4,57 ±0,5

Os resultados médios de dureza Shore A para o composto com plastificante polimérico e a referência DOP são 54,6 e 61,25, respectivamente. A eficiência de um plastificante pode ser descrita em função da dureza do polímero, sendo esta associada à quantidade de volume livre na matriz do PVC [15; 17]. A dureza pode variar de acordo com o teor de plastificante utilizado na formulação, uma vez que a dureza reduz por haver uma maior mobilidade nas cadeias de PVC com a adição do plastificante.

Neste trabalho foi utilizada a mesma quantidade de plastificante em ambos os materiais, sendo possível concluir que o plastificante polimérico possui uma maior eficiência de plastificação por possuir um valor menor de dureza. Com base nestes valores de dureza, o material com plastificante polimérico apresenta então uma maior flexibilidade quando comparado com a referência. Considerando que a dureza reflete a força de ligação dos átomos e moléculas que formam a estrutura, percebe-se que o menor valor de dureza expressa uma maior distância das cadeias poliméricas da matriz de PVC. Com a mesma quantidade de plastificante, a amostra plastificada com PIB/DOCH apresentou uma maior distância dessas cadeias, o que significa um melhor desempenho na plastificação da resina.

Este resultado indica que pode haver uma interação intermolecular menor do plastificante DOP com a cadeia polimérica da resina de PVC, uma vez que a perda de massa ocorre pela difusão do plastificante na superfície das amostras. Esse efeito pode ser atribuído à diferença de massa molar entre os plastificantes, uma vez que o DOP possui 390 g.mol^{-1} e o plastificante polimérico 1300 g.mol^{-1} , que influencia diretamente a difusão do mesmo e o volume livre. Uma vez que massas molares menores têm maior mobilidade e maior propensão à migração [43]. A forma da molécula e o menor peso da cadeia plastificante resultaram em uma maior dureza no composto de PVC com DOP.

Os valores médios obtidos no ensaio de resiliência para o material com plastificante polimérico e a referência DOP são 7,375 e 4,68 %, respectivamente. A resiliência é uma propriedade dos materiais em absorver energia, normalmente representada em percentual de energia recuperada. Um material cuja natureza é perfeitamente elástica possui uma resiliência de 100%, ao mesmo tempo em que um material de caráter absorvedor apresenta uma

resiliência de 0% [83]. Observa-se, pelos resultados, que os materiais possuem a predominância de material absorvedor, uma vez que apresentaram valores baixos de resiliência.

Uma boa interação entre a matriz de PVC e seu plastificante promove uma maior flexibilidade das cadeias, resultando em valores maiores de resiliência. Quando o resultado da resiliência é comparado com o da dureza, a eficiência de plastificação do plastificante polimérico é novamente confirmada, pois apresenta maiores valores de resiliência.

Através do ensaio de abrasão, obtiveram-se valores médios de perda de massa na abrasão para o PVC com plastificante polimérico e a referência DOP em 3,22 e 4,57%, respectivamente. Com base nestes resultados, pode-se afirmar que a referência DOP possui uma menor resistência à perda de massa por abrasão, facilitando assim seu desgaste.

Como esperado o material com DOP apresenta um maior desgaste abrasivo, uma vez que possui maior dureza. Este comportamento é previsto, visto que uma maior dureza está associada em um percentual maior de perda de massa por abrasão, uma vez que esta propriedade influencia no comportamento elástico do material [112]. Um estudo realizado por Mattana conclui também que a taxa de perda de massa aumenta para maiores valores de dureza [10].

5.2.9 Ensaio de Tração

As curvas de tensão versus deformação dos materiais avaliados estão ilustradas na Figura 23. Os valores médios obtidos através deste ensaio estão descritos na Tabela 10. Segundo Matthews devido à incorporação de plastificante na resina de PVC, as propriedades mecânicas sofrem uma diminuição em seus valores, sendo este decréscimo proporcional ao teor de plastificante incorporado [113]. Madaleno *et al.* usou uma formulação com uma quantidade inferior de plastificante, encontrou maiores valores de resistência na ruptura para a referência DOP [107].

Tabela 10 - Valores médios obtidos pelo ensaio de tração.

Amostra	Tensão na Ruptura (MPa)	Tensão Ponto PT1* (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PVC com DOP	9,74±0,43	1,95±0,06	7,08±0,46	317±18,61
PVC com PIB/DOCH	6,17±0,24	2,41±0,19	8,96±0,79	160±33,36

* Ponto da curva onde a Deformação específica vale 30,00 %

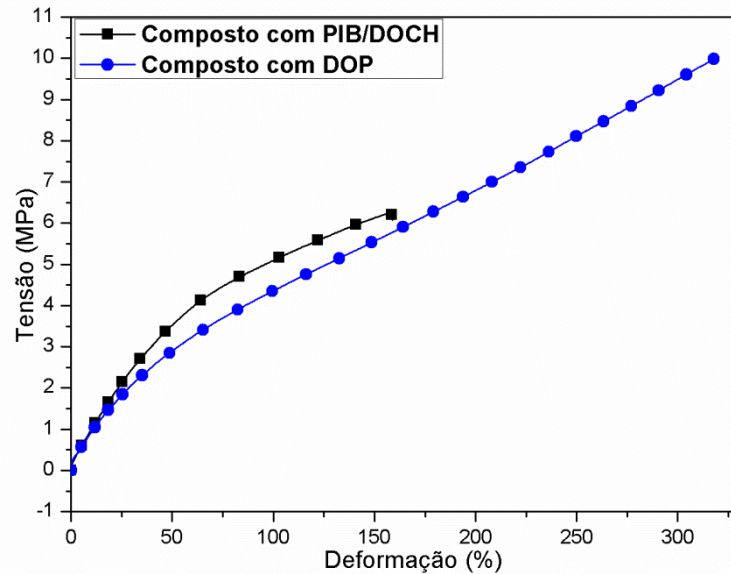


Figura 23 - Curvas Tensão versus Deformação obtidas pelo ensaio de tração.

Analisando a resistência à tração na ruptura, observa-se que o composto com plastificante polimérico apresenta uma redução de 63% quando comparado à amostra de referência. Deste modo, sugere-se que possa ter ocorrido um possível dobramento na cadeia polimérica, impossibilitando o alongamento do alongamento na ruptura. Ao comparar os resultados, fica claro que o material plastificado com DOP possui maior resistência à ruptura, além de um alongamento muito superior. Esse comportamento é atribuído ao fato de que, sob tração, o PVC com plastificante polimérico PIB/DOCH apresentou uma separação de fases (descamação), conforme observado na Figura 24, que gera pontos de concentração de tensão, reduzindo consideravelmente sua resistência.

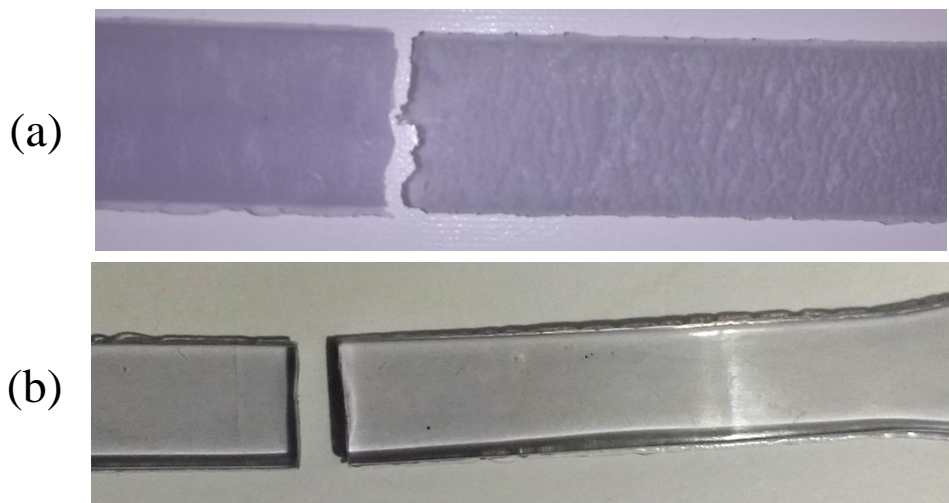


Figura 24 – Corpos de prova após ensaio de tração dos compostos de PVC plastificados com: (a) Plastificante Polimérico PIB/DOCH; (b) DOP.

Ao verificar o módulo de elasticidade, observa-se que, diferentemente dos testes de dureza, o composto com DOP é menos rígido, indicando que possui uma melhor eficiência de plastificação do que com o plastificante polimérico. Essa conclusão contradiz os resultados anteriores, e isso pode ser atribuído ao fato de que, sob tração, o composto com plastificante polimérico não atingiu o desempenho esperado devido à separação de fases ocorrida sob esse esforço, conforme descrito anteriormente.

Analisando o alongamento na ruptura, o composto com plastificante polimérico apresentou um valor de desvio maior, o que poderia sugerir heterogeneidade das amostras. A variação na estrutura química do plastificante, como polaridade e ramificação, também pode influenciar as propriedades mecânicas, como tensão na ruptura [32]. Plastificantes da mesma família não apresentam grandes variações nessa propriedade, no entanto, ao mudar a família, grandes mudanças são esperadas nas propriedades do alongamento [114]. No entanto, pode-se também atribuir essa grande variação ao processo de separação de fases sob tensão de tração.

Em compostos de PVC plastificados com blendas de polímeros borrachosos ou elastoméricos, quando há uma boa interação entre os componentes da matriz de PVC e o plastificante polimérico, as partículas de borracha na matriz termoplástica poderão ser pequenas o suficiente de forma que atuem na tenacificação do composto e na melhoria de propriedades de impacto e tração. Porém, se isto não ocorre, a fase borrachosa dispersa na matriz de PVC pode se apresentar como partículas de tamanho elevado e não adequados para promover a tenacificação do composto [89]. Com isto, pode-se dizer que o plastificante polimérico PIB/DOCH não foi capaz de promover uma boa tenacificação do composto, explicando o pior desempenho quando comparado com a referência DOP.

Muitos fatores influenciam na dispersão da fase borrachosa em compostos de PVC, como por exemplo, o tamanho e distribuição das partículas na matriz do composto, bem como a fração volumétrica da fase dispersa. Passador e seus colaboradores estudaram estes fatores e concluem que o aumento da concentração da fase polimérica borrachosa, promove uma diminuição do módulo elástico e da resistência a tração [89]. Isto sugere que o pior desempenho em tração está relacionado ao fato de que não houve uma boa dispersão do plastificante polimérico na matriz de PVC,

Ao avaliar diferentes formulações com PVC, Ramos-de Valle estudou a relação entre a compatibilidade do PVC com diferentes plastificantes nas propriedades mecânicas do composto [115]. O autor conclui que a Tg do material influencia nas propriedades como tensão na ruptura e alongamento. Um elevado valor de Tg implica em maiores valores de resistência à tração e menores alongamentos. Contudo, a Tg do material com plastificante

polimérico é superior àquele com DOP, o que segundo o autor implica em uma maior tensão na ruptura. Se avaliarmos a tensão no ponto PT1 (30% de alongamento), o valor de tensão é sim superior ao DOP. Isto confirma que esta diminuição de resistência sob tração, dá-se pelo efeito de escamação, que no ponto PT1 não foi demasiadamente elevada.

Analisando os resultados de DMA, em baixas temperaturas o material com plastificante polimérico possui comportamento mais elástico que a referência DOP. Contudo, conforme é aumentada a temperatura até atingir o valor ambiente, o comportamento dos materiais se assemelha. Os valores de módulos de elasticidade podem ser considerados relativamente próximos, indicando essa semelhança no comportamento na temperatura ambiente. Este comportamento mais elástico também foi comprovado no teste de reometria oscilatória, neste caso em uma temperatura muito superior a ambiente.

5.2.10 Ensaio de Envelhecimento Acelerado

Os plastificantes não afetam somente a estabilidade térmica do material, como também são responsáveis pela resistência química dos compostos [15; 29]. Os espectros de infravermelho dos materiais antes e após dos ciclos de envelhecimentos estão apresentadas na Figura 25.

Ao comparar as curvas, observa-se que em ambos os materiais houve uma formação de hidroxila em 3400 cm^{-1} após o término do teste. Esta banda, no caso do PVC com DOP, formou-se a partir da dissolução de C-O de parte do grupo éster, para a formação de hidroxila.

Ao verificar o espectro da referência, Figura 25 (b), observa-se que houve alteração nas bandas do material, conforme destacado na figura, e novamente confirma a oxidação C-O para a formação de hidroxila. Além disso, houve a dissolução do anel aromático na região de 1600 cm^{-1} e formação de C=C em 1260 cm^{-1} , devido à dissociação grupamento C-Cl em 605 e 689 cm^{-1} . O espectro do material plastificado com plastificante polimérico, ilustrado na Figura 25 (a), não apresentou diferença ao comparar as curvas. A formação de hidroxila na estrutura do material pode ter sido originada a partir de efeitos de absorção durante a condensação de água da câmara.

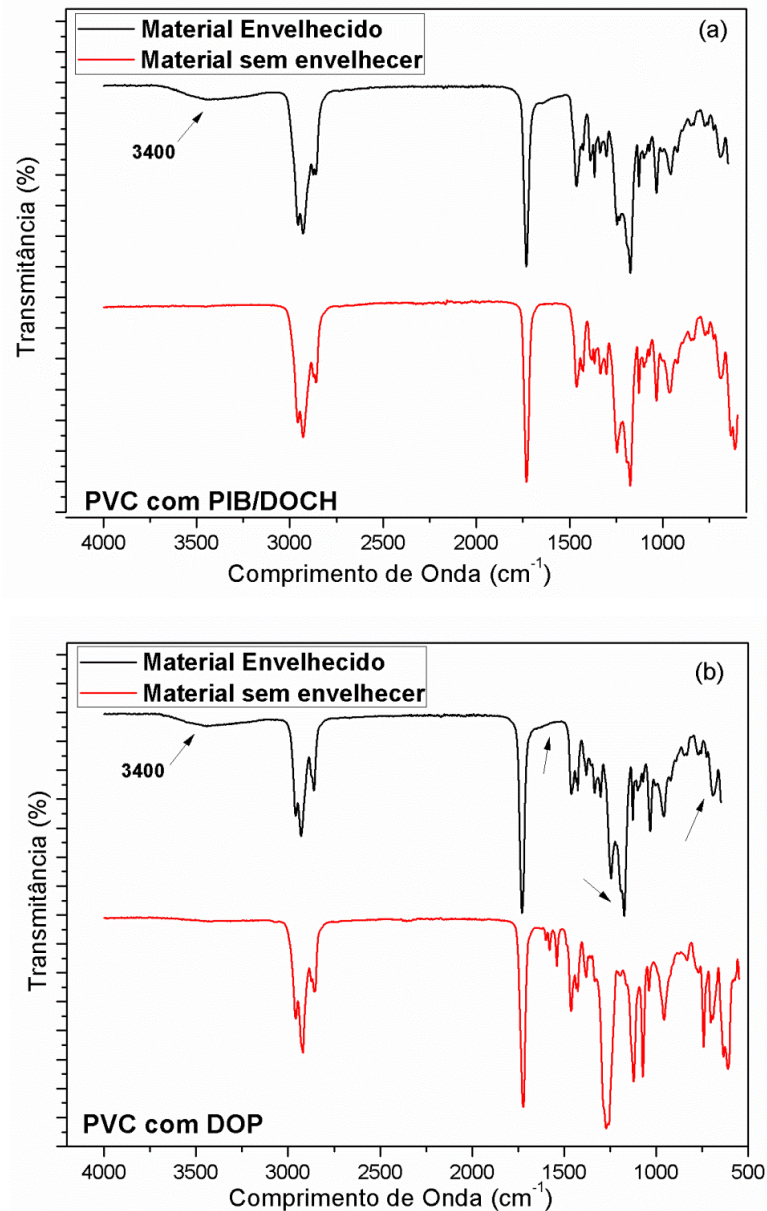


Figura 25 – Espectro obtido por FTIR-ATR antes e após envelhecimento acelerado de: (a) Composto de PVC com PIB/DOCH; (b) Composto de PVC com DOP.

Observa-se na Figura 26 a avaliação comparativa, considerando os aspectos visuais e físicos, após os ciclos de envelhecimento na câmara. É possível notar uma intensa mudança de cor entre os materiais plastificados, contudo pelo fato de a referência DOP ser mais transparente, a modificação na cor não é muito acentuada, apesar de este ser o que obteve menor estabilidade química ao observar os espectros antes e após envelhecimento. Para melhorar a estabilidade do material, deve-se procurar uma readequação do material a fim de melhorar a estabilidade do produto nestas condições.

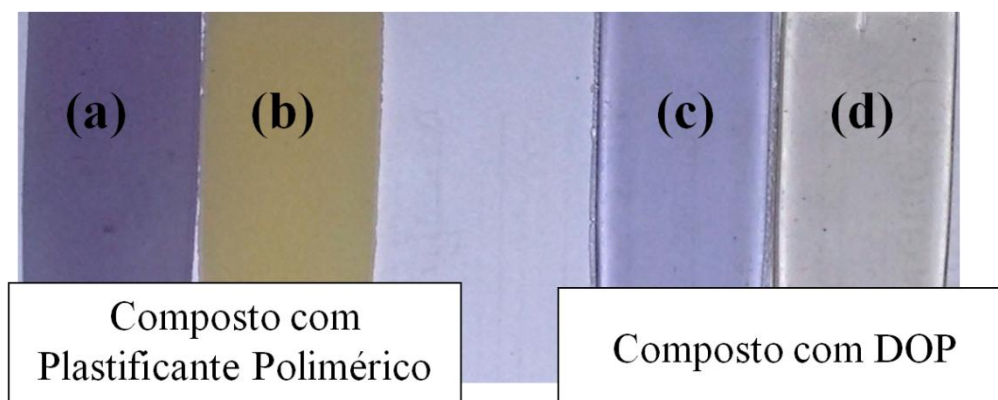


Figura 26 - Avaliação visual antes e depois de 96 horas na câmara com ciclos de luz UV e condensação dos compostos de PVC: (a) PIB/DOCH; (b) PIB/DOCH envelhecido; (c) DOP; (d) DOP envelhecido.

A Tabela 11 apresenta as coordenadas $L^*a^*b^*$ da cor e o índice de brilho para todos os compostos, antes e após o envelhecimento acelerado. Após a análise, verifica-se um aumento que as coordenadas b^* (variação de cor entre azul e amarelo) de ambas as amostras. Porém, comparando esta coordenada do plastificante polimérico observa-se um salto de -3,74 para 14,52, muito maior que o composto com DOP que foi inicialmente de -3,74 para 7,40. Isto mostra que após o envelhecimento o composto com PIB/DOCH apresenta uma coloração mais amarelada que o DOP após o envelhecimento. O processo de amarelecimento pode vir a estar relacionado a um possível aumento do grupo carbonila do composto, este que pertence a um grupo cromóforo, e sua presença é esperada em materiais envelhecidos [116].

Observa-se também que a referência com DOP possui um índice de brilho muito superior. Contudo o brilho, por sua vez, foi reduzido após sua exposição à radiação UV, o que era esperado, pois é um indício de degradação do sistema pela alta absorção de fótons [117].

Tabela 11 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para os compostos de PVC.

Composto de PVC plastificado com:	Envelhec. Acelerado	L^*	a^*	b^*	Brilho
DOP	Sem	79,94	0,27	-3,07	65,08
	Com	85,14	-1,15	7,40	67,65
PIB/DOCH	Sem	55,41	1,51	-3,74	3,35
	Com	59,84	0,06	14,52	1,52

Além disso, foi realizado o ensaio de tração novamente após período de 96 horas em câmara de envelhecimento acelerado. As curvas comparativas de tensão versus deformação estão ilustradas na Figura 27, e os valores médios obtidos após envelhecimento na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados das propriedades mecânicas de tração antes e após envelhecimento acelerado.

Envelhec. acelerado	Composto de PVC plastificado com	Tensão na Ruptura (MPa)	Tensão em PT1* (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
Sem	DOP	9,74±0,43	1,95±0,06	7,08±0,46	317±18,61
	Plastificante Polimérico	6,17±0,24	2,41±0,19	8,96±0,79	160±33,36
Com	DOP	9,70±0,50	1,95±0,21	6,77±0,96	315±27,72
	Plastificante Polimérico	6,44±0,17	2,26±0,08	7,80±0,20	180±22,31

* Ponto da curva onde a Deformação específica vale 30,00 %

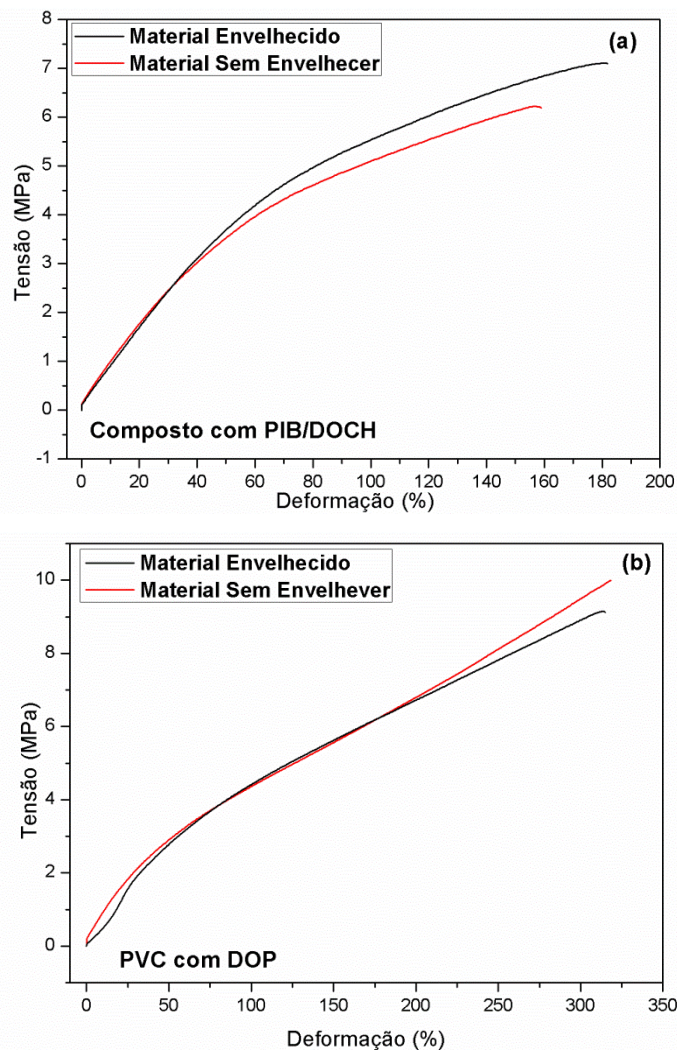


Figura 27 - Curvas Tensão versus Deformação obtidas pelo ensaio de tração após 12 ciclos de envelhecimento de: (a) Composto com PIB/DOCH; (b) PVC Plastificado com DOP.

Observou-se que nos dois materiais houve uma diminuição no alongamento depois de envelhecido. Contudo, ao observar a curva comparativa para o PVC plastificado com plastificante polimérico houve um aumento na tensão de ruptura. Este comportamento ocorreu devido à diminuição de efeito de escamação durante o esforço de tração. Já a referência DOP

apresentou além de uma diminuição de deformação, uma redução em sua resistência à tração, que pode ter ocorrido devido a este material possuir uma menor estabilidade química.

A técnica de MEV foi utilizada a fim de investigar os danos provocados pela radiação UV e pelo intemperismo na câmara de envelhecimento acelerado. Este teste foi preparado por quebra criogênica das amostras, esta avaliação também pode indicar diferenças de comportamento quando o material é fraturado. As imagens desta avaliação são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

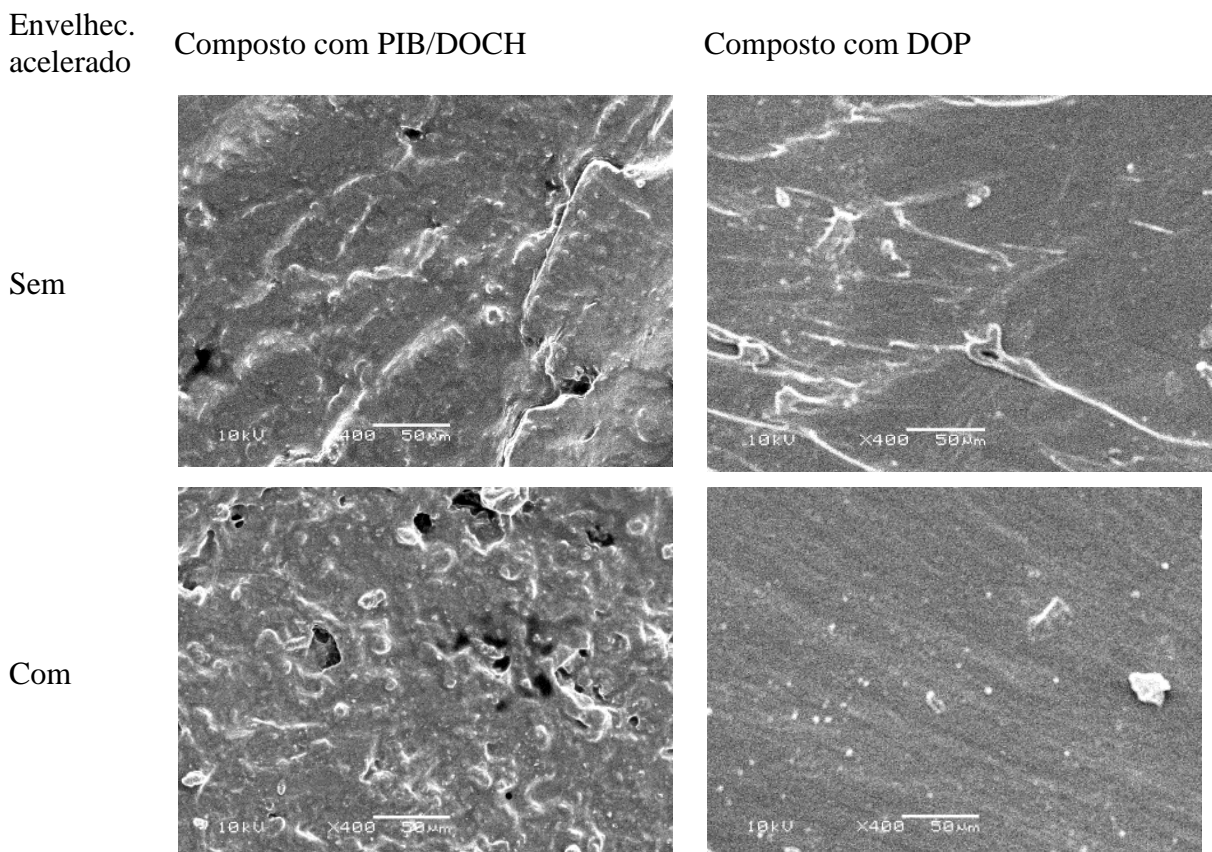


Figura 28 – Micrografias MEV da superfície de fratura dos compostos de PVC antes e após envelhecimento com aumento de 400x.

Nessas condições, é possível observar que o composto DOP sob ruptura criogênica apresentou um comportamento mais frágil quando comparado ao PIB/DOCH, por apresentar superfície mais regular. Observa-se a formação de estruturas orientadas na micrografia que podem ser originadas de defeitos ou resíduos das matérias-primas. Analisando a superfície do composto de PVC com DOP observa-se a presença de estrias mais rasas e um aumento na quantidade de área plana. As imagens obtidas por MEV dos compostos de PVC mostraram que as superfícies de fratura apresentam aspectos semelhantes, uma topografia levemente rugosa com linhas de rasgamento.

Observa-se que superfícies do composto envelhecido com o plastificante polimérico PIB/DOCH apresentam regiões com superfícies rugosas e vazios. Comparando com as micrografias sem envelhecimento percebe-se um aumento na porosidade do material após o envelhecimento. Isto sugere que houve a ocorrência de desagregação na matriz de PVC, uma vez que possui cavidades com fundos planos, aspecto que não ocorreu no composto com DOP. A superfície envelhecida do composto com PIB/DOCH apresentou aspectos característicos de um mecanismo de fratura dúctil, superfícies rugosas, vazios e áreas de rasgamento. Com isto, estas observações permitem confirmar que a análise da fratura está em conformidade com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos de tração antes e após o envelhecimento.

5.2.11 Comparativo Geral

Com objetivo de uma visualização simples dos resultados obtidos neste trabalho, a Figura 29 representa o comportamento do plastificante polimérico frente à referência DOP normalizada (linha preta) descritos nas seções anteriores.

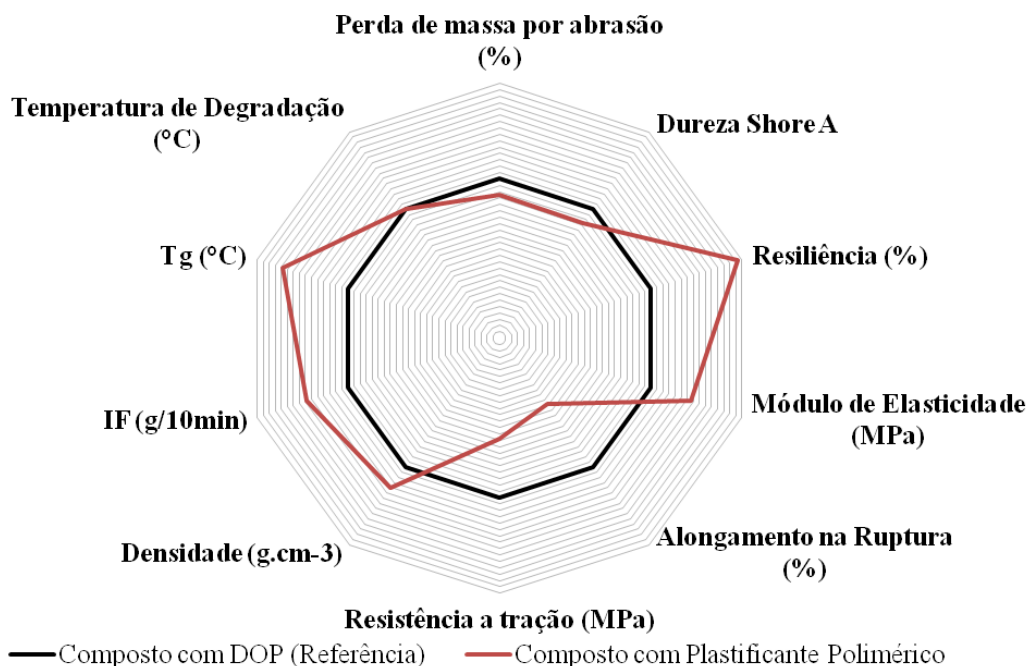


Figura 29 - Comparativo geral de todas as propriedades avaliadas.

Observando a Figura 29, é possível comparar com facilidade algumas propriedades do material em relação à referência DOP. Observa-se uma redução significativa na resistência à tração e no alongamento do material. Contudo houve uma diminuição no percentual de perda

de massa por abrasão. Pode-se dizer que em aplicações cujo esforço abrasivo for mais intenso (seguimento calçadista, por exemplo) o composto com plastificante polimérico é o mais adequado.

Além disso, a referência possui uma menor eficiência de plastificação ao analisar resultados de dureza, resiliência e transição vítrea. Considerando o resultado de densidade, pode-se afirmar que o composto com plastificante polimérico apresenta uma menor quantidade de volume livre, indicando um menor afastamento das cadeias. A transição vítrea confirma este resultado, uma vez que é necessário fornecer uma quantidade maior de energia para que o composto adquira maior mobilidade das cadeias.

6 CONCLUSÃO

Dentre as proporções avaliadas de mistura entre PIB/DOCH, a proporção 60/40 de apresentou melhores resultados de incorporação na resina de PVC, comparada com as demais proporções (na primeira etapa). Maiores teores da fração polimérica PIB, impossibilitam a incorporação do plastificante na resina de PVC, devido a alta viscosidade do plastificante promovendo uma maior taxa de aumento de temperatura quando comparada com as proporções com menores teores de PIB.

O composto plastificado com PIB/DOCH apresentou aceitáveis características físicas, químicas e visuais comparado com o DOP. Entre as formulações, o composto com 50PCR de PIB/DOCH apresentou melhores efeitos de plastificação entre a matriz polimérica de PVC e o plastificante, exceto sob esforço de tração.

Avaliando o plastificante polimérico PIB+DOCH, este apresentou vantagens e desvantagens quando comparado ao plastificante de referência (DOP). A seleção do plastificante deve-se basicamente à aplicação e ao esforço mecânico necessário, e este plastificante polimérico tem uma forte tendência para aplicações em segmentos flexíveis, como a indústria de calçados. Os resultados demonstraram que o composto com DOP possui um melhor desempenho mecânico mesmo tanto antes quanto após o envelhecimento acelerado. Porém avaliando outros fatores, o plastificante polimérico promove uma maior resistência contra degradação térmica, além de uma maior resistência ao UV.

É importante enfatizar que o plastificante avaliado não substitui diretamente o DOP, embora em algumas aplicações o material já apresente melhor desempenho mecânico como em resiliência e módulo elástico quando comparado ao DOP. Portanto, este trabalho pode ser utilizado para a determinação e escolha do plastificante, sendo a aplicação o principal fator de escolha.

7 REFERÊNCIAS

- 1 BRASKEM. Braskem divulga hoje os resultados do 4T17. 2018. Disponível em: < <http://www.braskem-ri.com.br/detalhe-noticia/braskem-divulga-hoje-os-resultados-do-4t17-e-2017-e-convida-para-teleconferencia> >. Acesso em: 18/04/2018.
- 2 RODOLFO, A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, 2007. ISSN 0104-1428.
- 3 JÚNIOR, C. Z.; RIBEIRO, R. L. A.; OLIVEIRA, R. A. **Manifestações patológicas em componentes construtivos produzidos com PVC**. IX CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE PATOLOGIA E RECUPERAÇÃO DE ESTRUTURAS, 2013. p.
- 4 ENVIRONMENTAL WORKING GROUP. Down the Drain: Phthalates. 2007. Disponível em: < <https://www.ewg.org/research/down-drain/»-phthalates#.Ws6AMUxFxzk> >. Acesso em: 11/04/2018.
- 5 INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). Análise de plastificantes em brinquedos. 2018. Disponível em: < www.ipt.br/solucoes/34analise_de_plastificantes_em_brinquedos.htm >. Acesso em: 09/04/2018.
- 6 LARSSON, K.; LINDH, C. H.; JÖNSSON, B. A.; GIOVANOULIS, G.; BIBI, M.; BOTTAI, M.; BERGSTRÖM, A.; BERGLUND, M. Phthalates, non-phthalate plasticizers and bisphenols in Swedish preschool dust in relation to children's exposure. **Environment International**, v. 102, p. 114-124, 2017. ISSN 0160-4120.
- 7 LAJQI-MAKOLLI, V.; KEROLLI-MUSTAFA, M.; MALOLLARI, I.; LAJQI, J. Migration of di-(2-ethylhexyl)adipate (DEHA) and acetyl tributyl citrate (ATBC) plasticizers from PVC film into the food stimulant of isooctane. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 46, n. 1, p. 16-23, 2015. ISSN 1521-4052. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/mawe.201400256> >.
- 8 PERITO, E. D. **Estudo de plastificantes alternativos ao dioctilftalato (DOP) para um composto de poli (cloreto de vinila)(PVC)**. 2014. Dissertação, Engenharia e Ciência dos Materiais, UCS.,
- 9 VARGAS, D. S. D. **Estudo comparativo das propriedades do policloreto de vinila utilizando plastificantes alternativos ao dioctil ftalato**. **Dissertação, Engenharia e Ciência dos Materiais, UFRGS.**, 2016.
- 10 MATTANA, M. **Plastificantes alternativos ao dioctil ftalato nas propriedades de compostos de poli(cloreto de vinila)**. **Dissertação, Engenharia e Ciência dos Materiais, UFRGS.**, 2017.
- 11 CHIELLINI, F.; FERRI, M.; MORELLI, A.; DIPAOLO, L.; LATINI, G. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly (vinyl chloride) in medical devices

- applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 7, p. 1067-1088, 2013. ISSN 0079-6700.
- 12 NUNES, L. R.; RODOLFO JR, A.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC. São Paulo: ProEditores/Braskem**, 2002.
- 13 WICKSON, E. J. **Handbook of polyvinyl chloride formulating**. Wiley, 1993. ISBN 0471601829.
- 14 NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. **Encyclopedia of PVC**, vol. 1. **Marcel Dekker Inc., New York and Basel**, v. 271, p. 271, 1976.
- 15 WILKES, C. E.; SUMMERS, J.; DANIELS, C. **PVC Handbook 2005**: Hanser Verlag 2005.
- 16 PIVA, A. M.; WIEBECK, H. **Reciclagem do plástico**. In: (Ed.). **Reciclagem do plástico**, 2004.
- 17 SCHILLER, M. **PVC additives: performance, chemistry, developments, and sustainability**. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2015. ISBN 1569905444.
- 18 BARROS, H. D. **Estudo da exposição do consumidor aos plastificantes ftalato e adipato de di-(2-etil-hexila) adicionados a filmes de PVC, utilizados para acondicionamento de alimentos gordurosos**. 2010.
- 19 BURGESS, R. H. **Manufacture and Processing of PVC**. CRC Press, 2014. ISBN 1482292831.
- 20 SILVA, S. F. F.; DE GÓIS, L. M. N. **Tecnologias para a produção e purificação do PVC**. **Revista CIATEC-UPF**, v. 5, n. 1, p. 12-26, 2013. ISSN 2176-4565.
- 21 IBEH, C. C. **Thermoplastic materials: properties, manufacturing methods, and applications**. CRC Press, 2011. ISBN 1420093843.
- 22 TITOW, M. **PVC technology**. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9400956142.
- 23 SILVA, R. P. D. **Estudos das Propriedades de Nanocompósitos de PVC em Função das Variáveis de Processamento por Injeção**. 2009.
- 24 FRANCISQUETTI, E. L. **Obtenção e propriedades de misturas poliméricas a partir de POE/EVA/PVC**. **Tese, Engenharia e Ciência dos Materiais, UFRGS.**, 2012.
- 25 PATRICK, S. **PVC compounds and processing**. 2004.
- 26 RABELLO, M.; DE PAOLI, M. **Aditivação de termoplásticos**. **São Paulo: Artliber**, 2013.
- 27 RABELLO, M. S. **Aditivos de Polímeros**. **São Paulo: Editora Artliber**, 2000.

- 28 DARBY, J. R.; SEARS, J. K. **Plasticizers**. Wiley, 1969.
- 29 WYPYCH, G. **Handbook of plasticizers**. ChemTec Publishing, 2004. ISBN 1895198291.
- 30 SEARS, J. K.; TOUCHETTE, N.; DARBY, J. Plasticizers. In: (Ed.): ACS Publications, 1974. ISBN 1947-5918.
- 31 GOTTESMAN, R. T.; GOODMAN, D. Poly (vinyl chloride). In: (Ed.): ACS Publications ISBN 1947-5918.
- 32 WILSON, A. S. **Plasticisers: principles and practice**. Institute of materials, 1995. ISBN 0901716766.
- 33 KIRKPATRICK, A. Some relations between molecular structure and plasticizing effect. **Journal of Applied Physics**, v. 11, n. 4, p. 255-261, 1940. ISSN 0021-8979.
- 34 CLARK, F. Plasticizer. **Chem. Ind**, v. 60, p. 225-230, 1941.
- 35 DANIELS, P. H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. **Journal of vinyl and additive technology**, v. 15, n. 4, p. 219-223, 2009. ISSN 1548-0585.
- 36 AIKEN, W.; ALFREY, T.; JANSSEN, A.; MARK, H. Creep behavior of plasticized vinylite VYNW. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 178-198, 1947. ISSN 1542-6238.
- 37 CADOGAN, D. F.; HOWICK, C. J. Plasticizers. In: (Ed.). **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**: John Wiley & Sons, Inc., 2000. ISBN 9780471238966.
- 38 DOS SANTOS ROSA, D.; DE FREITAS SILVEIRA, A.; MADALENO, E.; TAVARES, M. I. B. Estudo do efeito da incorporação de plastificante de fonte renovável em compostos de PVC. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 570-577, 2013.
- 39 SHAH, B.; SHERTUKDE, V. Effect of plasticizers on mechanical, electrical, permanence, and thermal properties of poly (vinyl chloride). **Journal of applied polymer science**, v. 90, n. 12, p. 3278-3284, 2003. ISSN 1097-4628.
- 40 DARBY, J.; DARBY, J. **The technology of plasticizers**: John Wiley & Sons, New York 1982.
- 41 SEARS, J. **Mechanism of Plasticizers in: The technology of plasticizers**.(eds. Sears, JK; Darby, JR) New York: Wiley Interscience 1982.
- 42 PAPAKONSTANTINOOU, V.; PAPASPYRIDES, C. Plasticizer migration from plasticized into unplasticized poly (vinyl chloride). **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 16, n. 4, p. 192-196, 1994. ISSN 1548-0585.

- 43 MARCILLA, A.; GARCÍA, S.; GARCIA-QUESADA, J. Migrability of PVC plasticizers. **Polymer Testing**, v. 27, n. 2, p. 221-233, 2008. ISSN 0142-9418.
- 44 STARK, T. D.; CHOI, H.; DIEBEL, P. W. **Plasticizer molecular weight and plasticizer retention in PVC geomembranes**. 57th Canadian geotechnical conference, 2004. p.
- 45 GRAHAM, P. Phthalate ester plasticizers--why and how they are used. **Environmental health perspectives**, v. 3, p. 3, 1973.
- 46 GODWIN, A. **Applied Plastics Engineering Handbook: Plasticizers**: Elsevier 2011.
- 47 NEXANT'S CHEMSYSTEMS SOLUTIONS. **Developments in NonPhthalate Plasticizers**. 2012
- 48 MELO, N. R. D. Migração de plastificantes e avaliação de propriedades mecânicas de filmes de poli (cloreto de vinila) para alimentos. 2007.
- 49 PLÁSTICO MODERNO. Plastificante Ftálico Perde Mercado. 2018. Disponível em: < <https://www.plastico.com.br/brasilplast-2011-aditivos-plastificante-ftalico-perde-mercado/> >. Acesso em: 09/04/2018.
- 50 JÚNIOR, C.; RIBEIRO, R.; OLIVEIRA, R. **Manifestações patológicas em componentes construtivos produzidos com PVC**. CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE PATOLOGIA E recuperação DE ESTRUTURAS. p.
- 51 KOHN, M. C.; PARHAM, F.; MASTEN, S. A.; PORTIER, C. J.; SHELBY, M. D.; BROCK, J. W.; NEEDHAM, L. L. Human exposure estimates for phthalates. **Environmental Health Perspectives**, v. 108, n. 10, p. A440, 2000.
- 52 DALGAARD, M.; HASS, U.; VINGGAARD, A. M.; JARFELT, K.; LAM, H. R.; SØRENSEN, I. K.; SOMMER, H. M.; LADEFOGED, O. Di (2-ethylhexyl) adipate (DEHA) induced developmental toxicity but not antiandrogenic effects in pre-and postnatally exposed Wistar rats. **Reproductive Toxicology**, v. 17, n. 2, p. 163-170, 2003. ISSN 0890-6238.
- 53 ZYGOURA, P. D.; GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A.; KONTOMINAS, M. G. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into isooctane: Effect of gamma radiation. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 870-877, 2007. ISSN 0260-8774.
- 54 HEUDORF, U.; MERSCH-SUNDERMANN, V.; ANGERER, J. Phthalates: toxicology and exposure. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 210, n. 5, p. 623-634, 2007. ISSN 1438-4639.
- 55 VENTRICE, P.; VENTRICE, D.; RUSSO, E.; DE SARRO, G. Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 36, n. 1, p. 88-96, 2013. ISSN 1382-6689.

- 56 DUTY, S. M.; CALAFAT, A. M.; SILVA, M. J.; RYAN, L.; HAUSER, R. Phthalate exposure and reproductive hormones in adult men. **Human reproduction**, v. 20, n. 3, p. 604-610, 2005. ISSN 1460-2350.
- 57 BENJAMIN, S.; MASAI, E.; KAMIMURA, N.; TAKAHASHI, K.; ANDERSON, R. C.; FAISAL, P. A. Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action. **Journal of Hazardous Materials**, 2017. ISSN 0304-3894.
- 58 BLOUNT, B. C.; SILVA, M. J.; CAUDILL, S. P.; NEEDHAM, L. L.; PIRKLE, J. L.; SAMPSON, E. J.; LUCIER, G. W.; JACKSON, R. J.; BROCK, J. W. Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population. **Environmental health perspectives**, v. 108, n. 10, p. 979, 2000.
- 59 MURPHY, J. **Additives for plastics handbook**. Elsevier, 2001. ISBN 0080498612.
- 60 PALACIOS, O. Y. S.; RINCÓN, P. C. N.; CORRIOU, J.-P.; PARDO, M. C.; FONTEIX, C. Multicriteria optimization of production conditions for a new phthalate-free PVC plasticizer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1985-1992, 2014. ISSN 1226-086X.
- 61 ANVISA. Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008, ANVISA 2017.
- 62 PLASTICS ADDITIVES AND COMPOUNDING. PVC compounder launches phthalate-free range. **Plastics, Additives and Compounding**, v. 10, n. 5, p. 21, 2008/09/01/ 2008. ISSN 1464-391X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1464391X08701715> >.
- 63 GOMES, C. E. S. Plastificantes Alternativos para PVC. **Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Materiais, FATEC**, 2012.
- 64 EUROPEAN STABILISER PRODUCERS ASSOCIATION (ESPA). PVC STABILISERS. 2018. Disponível em: < <http://www.stabilisers.eu/stabilisers/> >. Acesso em: 07/04/2018.
- 65 CAVALLERO, A. PVC stabilisers and Sustainability. **European Stabiliser Producers Association** 2014.
- 66 JENNINGS, T. C.; STARNES JR, W. PVC stabilizers and lubricants. **PVC handbook**, p. 104-107, 2005.
- 67 SUMMERS, J. W. Lubrication mechanism of poly (vinyl chloride) compounds: Changes upon PVC fusion (gelation). **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 11, n. 2, p. 57-62, 2005. ISSN 1548-0585.
- 68 BRAUN, D. Recycling of PVC. **Progress in polymer science**, v. 27, n. 10, p. 2171-2195, 2002. ISSN 0079-6700.

- 69 ASTM D2124-99. Standard Test Method for Analysis of Components in Poly(Vinyl Chloride) Compounds Using an Infrared Spectrophotometric Technique. **ASTM International, West Conshohocken, PA**, 2011.
- 70 SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. CRC press, 2011. ISBN 1420069306.
- 71 ASTM D792-13. Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. **STM International, West Conshohocken, PA**, 2013.
- 72 ASTM D1238-04C. Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. **ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.**, 2004.
- 73 DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**: Artliber São Paulo 2009.
- 74 ASTM E1131-08. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. **ASTM International, West Conshohocken, PA**, 2014.
- 75 IONASHIRO, M. Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. **Araraquara, Brasil: Giz Editorial**, 2004.
- 76 ASTM D3418-15. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. **ASTM International, West Conshohocken, PA**, 2015.
- 77 MONTEIRO, E.; LUCAS, E.; SOARES, B. G. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. **Rio de Janeiro, E-Papers**, p. 366, 2001.
- 78 ASTM D4065. Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures. **ASTM International, West Conshohocken, PA**, 2012.
- 79 MENARD, K. P.; MENARD, N. R. Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 2015. ISSN 0471440264.
- 80 ASTM E1640. Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis. **ASTM International, West Conshohocken, PA**, 2013.
- 81 ASTM D7395-07. Standard Test Method for Cone/Plate Viscosity at a 500 s⁻¹ Shear Rate. **ASTM International, West Conshohocken, PA**, 2012.
- 82 ASTM D2240-15. Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. **ASTM International, West Conshohocken, PA**, 2015.

- 83 PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. Hemus, 1997. ISBN 8528904423.
- 84 ASTM D1054-02. Standard Test Method for Rubber Property-Resilience Using a Goodyear-Healey Rebound Pendulum **ASTM International, West Conshohocken, PA**, 2007.
- 85 ASTM D5963-04. Standard Test Method for Rubber Property—Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader). **ASTM International, West Conshohocken, PA**, 2015.
- 86 ASTM D638-14. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. **ASTM International, West Conshohocken, PA**, 2014.
- 87 ASTM G154-16. Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials. **ASTM International, West Conshohocken, PA**, 2016.
- 88 LIU, Z.; ZHANG, X.; ZHU, X.; LI, R.; QI, Z.; WANG, F.; CHOY, C. Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 2. Analysis on poly (vinyl chloride)/nitrile rubber blends. **Polymer**, v. 39, n. 21, p. 5019-5025, 1998. ISSN 0032-3861.
- 89 PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174, 2006. ISSN 0104-1428.
- 90 MARCILLA, A.; BELTRÁN, M.; GARCÍA, J.; MANG, D. Fusion behavior of plastisols of PVC studied by ATR-FTIR. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 1, n. 1, p. 10-14, 1995. ISSN 1548-0585.
- 91 WYPYCH, G. **PVC degradation and stabilization**. Elsevier, 2015. ISBN 1927885000.
- 92 FUZAIL, M.; HILL, D. J.; ANWAR, J.; JAHAN, M. S.; RINTOUL, L. Effectiveness of DOP mobilizer on the radiolysis of a semi-crystalline ethylene-propylene copolymer. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 265, n. 1, p. 285-289, 2007. ISSN 0168-583X.
- 93 SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. Identificação espectrométrica de compostos Orgânicos, 6 edição. **LTC, RJ**, 2000.
- 94 DOS REIS, J. H.; GARCIA, R. B.; COSTA, M.; COUDANE, J.; VERT, M. Síntese, purificação e caracterização estrutural de monômeros derivados do metacrilato de glicidila para utilização em resinas compostas dentais. **8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia.**, 2005.
- 95 KUMAR, R.; PRASAD, R.; VIJAY, Y.; ACHARYA, N.; VERMA, K.; DE, U. Ion beam modification of CR-39 (DOP) and polyamide nylon-6 polymers. **Nuclear**

Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 212, p. 221-227, 2003. ISSN 0168-583X.

- 96 AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda, 2007. ISBN 852041561X.
- 97 CARVALHAIS, J. C. M. **Estudo do comportamento de absorção de resinas de PVC com diferentes plastificantes**. 2013. Dissertação, Universidade de Coimbra.
- 98 DEL CARPIO, D.; D'ALMEIDA, J. Avaliação da influência da absorção de água e de derivados de petróleo em tubulações de PVC. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**, 2011.
- 99 SEVERGNINI, V. L. S. Estudo da degradação térmica do poli (cloreto de vinila-co-acetato de vinila-co-2-hidróxiopropil acrilato) e seus homopolímeros. **Dissertação, Departamento de Química, UFSC**, 2002.
- 100 FARIA, E. C. Blendas de poli (cloreto de vinila) e do elastomero termoplastico poli [estireno-g-(etileno-co-propileno-co-dieno)-g-acrilonitrila]. **Dissertação, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas**, 2008.
- 101 MATTANA, M.; SANTANA, R. M.; FRANCISQUETTI, E. Influência do tipo de plastificante e das condições de processamento na estabilidade térmica e processabilidade do poli (cloreto de vinila). **22º CBECiMat**, 2016.
- 102 PITA, V.; MONTEIRO, E. E. Estudos térmicos de misturas PVC/plastificantes: caracterização por DSC e TG. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 6, n. 1, p. 50-56, 1996.
- 103 GESTIS-IFA. Registro de CAS RN 9002-86-2 na Base de Dados de Substâncias GESTIS do IFA. 2017. Disponível em: < [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id\\$t=default.htm\\$vid=gestiseng:sdbeng\\$cid=013280](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id$t=default.htm$vid=gestiseng:sdbeng$cid=013280) >. Acesso em: acessado em 11 de Agosto de 2017.
- 104 COWIE, J. M. G.; ARRIGHI, V. **Polymers: chemistry and physics of modern materials**. CRC press, 2007. ISBN 1420009877.
- 105 ALVES, J. P. D.; RODOLFO JR., A. Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 165-173, 2006.
- 106 GILBERT, M. Crystallinity in poly (vinyl chloride). **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 34, n. 1, p. 77-135, 1994. ISSN 1532-1797.
- 107 MADALENO, E.; ROSA, D. D. S.; ZAWADZKI, S. F.; PEDROZO, T. H.; RAMOS, L. P. Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, 2009. ISSN 0104-1428.
- 108 FERRUTI, P.; MANCIN, I.; RANUCCI, E.; DE FELICE, C.; LATINI, G.; LAUS, M. Polycaprolactone– Poly (ethylene glycol) Multiblock Copolymers as Potential

- Substitutes for Di (ethylhexyl) Phthalate in Flexible Poly (vinyl chloride) Formulations. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 1, p. 181-188, 2003. ISSN 1525-7797.
- 109 BRETAS, R. E. **Reologia de polímeros fundidos**. Editora da UFSCar, 2005.
- 110 NAVARRO, R. F. **Fundamentos de reologia de polímeros**. EDUCS, 1997.
- 111 FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. John Wiley & Sons, 1980. ISBN 0471048941.
- 112 SHIPWAY, P.; NGAO, N. Microscale abrasive wear of polymeric materials. **Wear**, v. 255, n. 1, p. 742-750, 2003. ISSN 0043-1648.
- 113 MATTHEWS, G. **PVC: production, properties and uses**. Woodhead Pub Limited, 1996. ISBN 0901716596.
- 114 KRAUSKOPF, L. G. How about alternatives to phthalate plasticizers? **Journal of vinyl and additive technology**, v. 9, n. 4, p. 159-171, 2003. ISSN 1083-5601.
- 115 RAMOS-DEVALLE, L. F. **Plasticization of poly (vinyl chloride): PVC/plasticizer compatibility and its relationship with processing and properties of plasticized PVC**. 1988. © Luis Francisco Ramos-deValle
- 116 PELEGRINO, A. N.; BARDI, M. A. G. ESTUDO DO CICLO DE VIDA PÓS-CONSUMO DE MATERIAIS PLÁSTICOS DESCARTADOS NO MEIO AMBIENTE. **Caderno PAIC**, v. 17, n. 1, p. 179-190, 2016. ISSN 2447-8954.
- 117 BARDI, M. A. G. **Avaliação do impacto ambiental gerado por tintas gráficas curadas por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons em materiais para embalagens plásticas convencionais ou biodegradáveis pós-consumo**. 2014. Tese. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO São Paulo