

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

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DO POLICLORETO DE VINILA
UTILIZANDO PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS AO DIOCTIL FTALATO**

Daiane Schilling de Vargas

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2016

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

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DO POLICLORETO DE VINILA
UTILIZANDO PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS AO DIOCTIL FTALATO**

Daiane Schilling de Vargas

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2016

Esta Dissertação foi 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, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

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

Banca Examinadora:

Dra. Nara Regina Atz - IFRS - Campus Porto Alegre

Dr. Edson Luiz Francisquetti - IFRS - Campus Farroupilha

Dra. Fabiana Pires de Carvalho – BRASKEM

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker
Coordenador do PPGE3M

“Nunca se afaste de seus sonhos, pois se eles se forem, você continuará vivendo, mas terá deixado de existir”.

Charles Chaplin

DEDICATÓRIA
Para Jonathan Barth, meu amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pela dedicação, persistência, confiança, amizade e orientação deste trabalho.

Meu agradecimento especial à equipe do Centro de Inovação & Tecnologia da Braskem S. A. pelo apoio contínuo e disponibilidade para ensinar.

À Braskem S. A. por proporcionar a realização desse mestrado.

Ao Emerson Madaleno, pelas discussões sobre os resultados.

Ao Jonathan Barth pela motivação, companheirismo e a paciência para que esse trabalho fosse concluído.

A todos que participaram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

TRABALHOS PUBLICADOS

- VARGAS, D. S., SANTANA, R. M. C. Estudo comparativo da influência de diferentes tipos de plastificante no PVC. In: **21 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 21 CBCiMat**, Cuiabá- Brasil, 2014 (trabalho completo).

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	4
2.1	OBJETIVO GERAL.....	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	PVC.....	5
3.1.1	Estrutura Química.....	8
3.1.2	Propriedades e aplicações.....	9
3.1.3	Aditivos utilizados.....	11
3.1.3.1	Estabilizantes.....	12
3.1.3.2	Lubrificantes.....	12
3.1.3.3	Plastificantes.....	13
3.1.3.3.1	Tipos de plastificantes.....	15
3.1.3.3.1.1	Ftalatos.....	15
3.1.3.3.1.2	Adipatos.....	16
3.1.3.3.1.3	Alquil Sulfônico.....	17
3.1.3.3.1.4	Diisononil Ester.....	17
3.1.3.3.1.5	Plastificante polimérico.....	18
3.1.3.3.2	Propriedades do PVC plastificado e suas limitações.....	18
3.1.3.3.3	Compatibilidade do plastificante.....	20
3.1.3.3.4	Regulamentação dos plastificantes.....	20
4.	EXPERIMENTAL.....	23
4.1	Materiais.....	23
4.2	Composições.....	24
4.3	Processamento.....	25
4.3.1	Preparação das misturas.....	25
4.3.1.1	Preparação dos corpos de prova.....	26
4.4	Ensaio de caracterização.....	27
4.4.1	Ensaio físicos.....	27
4.4.1.1	Densidade.....	27
4.4.1.2	Haze.....	27
4.4.1.3	Brilho 45°.....	28
4.4.1.4	Cor.....	28
4.4.2	Ensaio mecânicos.....	29

4.4.2.1	Dureza.....	29
4.4.2.2	Tração e alongamento na ruptura.....	29
4.4.2.3	Módulo aparente de rigidez	30
4.4.2.4	Análise dinâmico mecânica (DMA)	31
4.4.2.5	Absorção de plastificante no PVC.....	31
4.4.2.6	Gelificação e fusão	31
4.4.3	Ensaio de degradação	32
4.4.3.1	Estabilidade térmica estática	32
4.4.3.2	Estabilidade térmica dinâmica	33
4.4.3.3	Resistência ao intemperismo artificial.....	33
4.4.3.4	Perda de massa em n-heptano.....	34
4.4.3.5	Perda de massa em estufa	34
4.4.3.6	Análise de <i>fogging</i>	35
4.4.4	Testes térmicos dos plastificantes	36
4.4.4.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1	Propriedades físicas	37
5.1.1	Densidade	37
5.1.2	Cor	38
5.1.3	Opacidade e Brilho	40
5.2	Propriedades mecânicas	42
5.2.1	Análise dinâmico mecânica (DMA)	42
5.2.2	Tração	45
5.2.3	Módulo aparente de rigidez	46
5.2.4	Dureza.....	48
5.2.5	Absorção de plastificante a quente	49
5.2.6	Gelificação e fusão	51
5.3	Propriedades térmicas.....	52
5.3.1	Termogravimetria dos plastificantes	52
5.4	Degradação.....	55
5.4.1	Estabilidade térmica dinâmica	55
5.4.2	Estabilidade térmica estática	56
5.4.3	Perda de massa	57
5.4.3.1	Perda de massa em n-heptano - Resistência química	57
5.4.3.2	Perda de massa em estufa	58
5.4.4	Envelhecimento câmara UV	60

5.4.5	Efeito <i>fogging</i>	61
5.5	Comparativo de propriedades dos compostos em relação ao DOP.....	65
6.	CONCLUSÕES.....	70
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
8.	BIBLIOGRAFIA.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Divisão do volume mundial de plástico produzido em 2013 (245 milhões t) [2].	1
Figura 2: Divisão do volume mundial produzido de PVC em 2013 (38 milhões t) [1].	1
Figura 3: Representação esquemática da produção do PVC [7] (adaptada pela autora)	5
Figura 4: Micrografias de (a) grãos do PVC, (b) grão do PVC cortado mostrando a porosidade interna e (c) porosidade interna do grão [8]	6
Figura 5: Representação esquemática da polimerização do MVC [10] (D).	7
Figura 6: Modelo da morfologia do grão do PVC [10].	8
Figura 7: Estrutura molecular do PVC.	8
Figura 8: Aplicações do PVC [15]	10
Figura 9: Imagem do misturador intensivo.	11
Figura 10: Esquema simplificado da interação entre as partículas de PVC, da superfície quente de metal a) película inicial b) lubrificante externo c) lubrificante interno, e d) formulação com lubrificante balanceado para u-PVC.	13
Figura 11: Esquema da interação entre o PVC e o plastificante [15] (Adaptada pelo autor)	14
Figura 12: Formas isômeras do ftalato.	15
Figura 13: Esquema da síntese do DOP [19].	16
Figura 14: Estrutura química do éster do ácido adípico [17].	16
Figura 15: Esquema da reação de formação do DOA.	17
Figura 16: Estrutura química do alquil sulfônico.	17
Figura 17: Hidrogenação do anel aromático em diisononil ftalato.	18
Figura 18: Ação da plastificação (adaptado pela autora) [17].	19
Figura 19: Relação do consumo mundial de plastificante ftalato e não ftalato [24].	21

Figura 20: Evolução dos requisitos para plastificantes na EU e USA [24].	22
Figura 21: Misturador intensivo utilizado para mistura das formulações de PVC.	26
Figura 22: Equipamento para calandragem.	26
Figura 23: Equipamento BYK GARDNER modelo Haze-Garde.	28
Figura 24: Sistema CIELab para avaliação de cor	29
Figura 25: Dimensões do corpo de prova utilizado para o ensaio de módulo aparente.	30
Figura 26: [a] Equipamento Clash Berg, [b] Suporte do corpo de prova	30
Figura 27: Misturador Planetário Haake (Planetmix)	31
Figura 28: Equipamento reômetro de torque	32
Figura 29: Reograma ilustrativo da análise de gelificação e fusão [32]	32
Figura 30: Equipamento Metrastat	33
Figura 31: Exemplo da alteração na coloração das amostras ao longo do tempo	33
Figura 32: Densidade dos plastificantes informado na especificação do produto e os resultados medidos dos seus compostos (PVC/ plastificante)	37
Figura 33: Comparação visual dos plastificantes utilizados nesse trabalho.	38
Figura 34: Placas dos compostos de PVC/plastificante	39
Figura 35: Resultados no sistema de cor CIELab obtidos nos compostos.	39
Figura 36: Opacidade e Brilho 45° dos compostos.	41
Figura 37: Indicação visual da transparência dos compostos	41
Figura 38: Resultados da Tg dos compostos determinado pelo pico de Tan δ via DMA	42
Figura 39: Curvas do DMA	43
Figura 40: Resultados de tensão e alongamento na ruptura dos compostos	46

Figura 41: Módulo aparente de rigidez dos compostos em função da temperatura de resfriamento.....	47
Figura 42: Relação da Tg dos compostos com o seu módulo de rigidez.....	47
Figura 43: Dureza Shore A das amostras de PVC com diferentes plastificantes.....	49
Figura 44: Torque em função do tempo de absorção do DINCH em relação ao DOP.....	50
Figura 45: Resultados de gelificação e fusão.....	51
Figura 46: Curvas de TGA dos plastificantes usados.....	53
Figura 47: Degradação térmica dinâmica.....	55
Figura 48: Imagens fotografadas sob luz visível e na luz ultravioleta dos compostos expostos a temperatura 210°C por até 60 min	56
Figura 49: Perda de massa em n-heptano	57
Figura 50: Perda de massa dos compostos em estufa à 70°C.....	59
Figura 51: Perda de massa dos compostos em estufa à 105°C.....	59
Figura 52: Relação da perda de massa dos compostos com o Tonset do plastificante.....	60
Figura 53: Amostra dos compostos antes e após a exposição UV.....	61
Figura 54: Tonset dos plastificantes e os valores <i>fogging</i> dos compostos	63
Figura 55: Resultados de perda de massa por <i>fogging</i> e em estufa 70°C por 1 dia.....	64
Figura 56: Comparação dos resultados DOP - DOA.....	65
Figura 57: Comparação dos resultados DOP - DINP	66
Figura 58: Comparação dos resultados DOP - DINCH	67
Figura 59: Comparação dos resultados DOP - DOTP.....	68
Figura 60: Comparação dos resultados DOP - ASE.....	69
Figura 61: Comparação dos resultados DOP - POE	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Características do PVC utilizado nos compostos estudados.	23
Tabela 2: Características dos óleos plastificantes usados na elaboração dos compostos ...	24
Tabela 3: Formulação dos compostos em parte por cem de resina (pcr)	25
Tabela 4: Resultados de cor L*a*b obtidos nos compostos.....	39
Tabela 5: Índice de refração dos plastificantes e do PVC	40
Tabela 6: Módulo de armazenamento (E') a 23°C dos compostos.....	44
Tabela 7: Resultados do E", Tan δ e ΔT dos compostos	45
Tabela 8: Tempo de absorção do plastificante à quente	49
Tabela 9: Viscosidade dos plastificantes.....	51
Tabela 10: Resultados de gelificação e fusão dos compostos	52
Tabela 11: Resultados das análises térmicas TG e DTG dos plastificantes.....	54
Tabela 12: Dados da estabilidade térmica dinâmica dos compostos.	56
Tabela 13: Resultados de <i>fogging</i> reflectométrico dos compostos.....	62
Tabela 14: Resultados de <i>fogging</i> gravimétrico dos compostos.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASE	Ester alquil sulfônico
ASTM	American Society for Testing and Materials
BBP	Ftalato de butil benzila
BD	Bulk density
PROP 65	Proposition 65
CoRAP	Community rolling action plan
CPSC	Consumer Product Safety Commission
DBP	Dibutil ftalato
DEP	Dietil ftalato
DfE	Design for the Environment
DIBP	Diisobutil ftalato
DIDP	Diisodecil ftalato
DINCH	Di-isononil ciclohexano-1,2-dicarboxilato
DINP	Diisononil ftalato
DMA	Análise dinâmico- mecânica
DnOP	Di-n-octil ftalato
DnPP	Di-n-pentil ftalato
DOA	Dioctil adipato
DOP	Dioctil ftalato
DOTP	Dioctil tereftalato
DPHP	Di-2-propilheptilftalato
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTDA	Diisotridecil adipato
DTDP	Ditridecil Ftalato
DTG	Termogravimetria derivada
E	Módulo de elasticidade
EDC	Etileno di-cloro
EDSP	Endocrine Disruptor Screening Program
EPA	United States Environmental Protection Agency
F	Valor de fogging
FDA	U.S. Food and Drug Administration
G	Módulo de rigidez aparente
HCP	Hearing conservation program

HMW	Alto peso molecular
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LME	Limite de migração específica
LMW	Baixo peso molecular
Mn	Massa molar numérica média
MVC	Monômero cloreto de vinila
Mw	Massa molar ponderal média
OSHA	Occupational Safety & Health Administration
PCR	Partes por cem de resina
PE	Polietileno
POE	plastificante polimérico
PP	Polipropileno
PVA	Poli(alcool vinílico)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVC-S	Poli(cloreto de vinila) em suspensão
RDC	Resolução da diretoria colegiada
REACH	Registration, Evaluation, Authorization Chemicals)
rpm	Rotações por minuto
SVHC	Substance of very high concern
Tg	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
Tm	Temperatura de fusão
TOTM	Tri (2-etilhexil) trimelitato
TRI	Toxics Release Inventory
TSCA	Toxic Substances Control Act
uB	Unidade de brilho
u-PVC	PVC não plastificação
UV	Ultravioleta
Valor K	Índice de peso molecular
VOC	Componentes orgânicos voláteis

SIMBOLOGIA

E'	Módulo de armazenamento
F	Valor de fogging
$\tan \delta$	Tangente delta
T_{endset}	Temperatura final de um evento térmico ou transição
T_{onset}	Temperatura inicial de um evento térmico ou transição
T_i	Temperatura no primeiro ponto de inflexão da curva de TG.
X	Refletância na placa sem depósito
Y	Refletância na placa com depósito
η	Índice de refração
β	Ângulo de luz refratada
α	Ângulo de luz incidente

RESUMO

O policloreto de vinila, PVC, é conhecido como um material naturalmente rígido. No entanto, essa propriedade é alterada com a adição de plastificante, que reduz a dureza do material possibilitando a utilização do PVC em aplicações que a flexibilidade é requisito do produto. Plastificantes a base de ftalatos, como o dioctil ftalato (DOP) são os mais utilizados. Atualmente, existem regulamentações que restringem a sua utilização, principalmente em produtos para contato direto com alimentos. Nesse sentido, esse estudo avaliou de forma comparativa a influência dos plastificantes de diferente natureza e estrutura química nas propriedades dos compostos a base de policloreto de vinila em suspensão (PVC-S). Sete plastificantes foram estudados, dentre eles o DOP que foi considerado como referência para comparação dos resultados. Compostos de PVC com os diferentes óleos plastificantes foram preparados para a avaliação do efeito desse óleo nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas, reológicas e o nível de emissões do composto. Os resultados obtidos neste trabalho indicam comportamentos distintos do PVC em função da natureza química do plastificante utilizado. Além disso, resultados obtidos nesse estudo também mostraram que entre os plastificantes analisados não foi possível determinar qual seria o melhor plastificante para substituição direta do DOP. Resumindo, para cada aplicação será necessário avaliar o melhor plastificante que atende aos requisitos do produto final. Assim esse estudo, poderá colaborar nessa avaliação inicial para seleção do melhor plastificante com base na aplicação do produto.

ABSTRACT

Polyvinyl chloride, PVC, is known as a naturally rigid material. However, this property is changed upon addition of plasticizer, which reduces the hardness of the material allowing the use of PVC in applications where flexibility is a requirement of the product. The phthalate-based plasticizers such as dioctyl phthalate (DOP) are the most used. Currently, there are regulations that are restricting their use, especially in products for direct food contact. Thus, this study evaluated comparatively the influence of plasticizers of different nature and chemical structure on the properties of the PVC compounds. Seven plasticizers were studied including the DOP, which was considered as the reference for comparison of results. These plasticizing oils were used in the PVC compounds to evaluate the effect those oils on the physical, mechanical, rheological and thermal properties, well as the emissions levels. The results of this study indicate different behaviors in PVC due to the chemical nature of the plasticizer used. In addition, results of this study also showed that among the analyzed plasticizers could not determine what would be the best plasticizer for direct replacement of DOP. In short, for each application will be necessary to assess the best plasticizer which meets the requirements of the final product. So this study can contribute in this initial assessment for the best plasticizer selection based on application of the product.

1. INTRODUÇÃO

O policloreto de vinila (PVC) é o mais versátil dos polímeros termoplásticos, pois o composto pode ser formulado mediante a incorporação de aditivos variando a sua aplicação desde rígido até materiais extremamente flexíveis [1]. Essa versatilidade torna o PVC um dos polímeros mais produzidos no mundo. Em 2013 a produção mundial do PVC foi de aproximadamente 38 milhões de toneladas, ficando apenas abaixo da produção do polietileno (PE) e do polipropileno (PP). A Figura 1 apresenta a produção mundial dos plásticos em 2013.

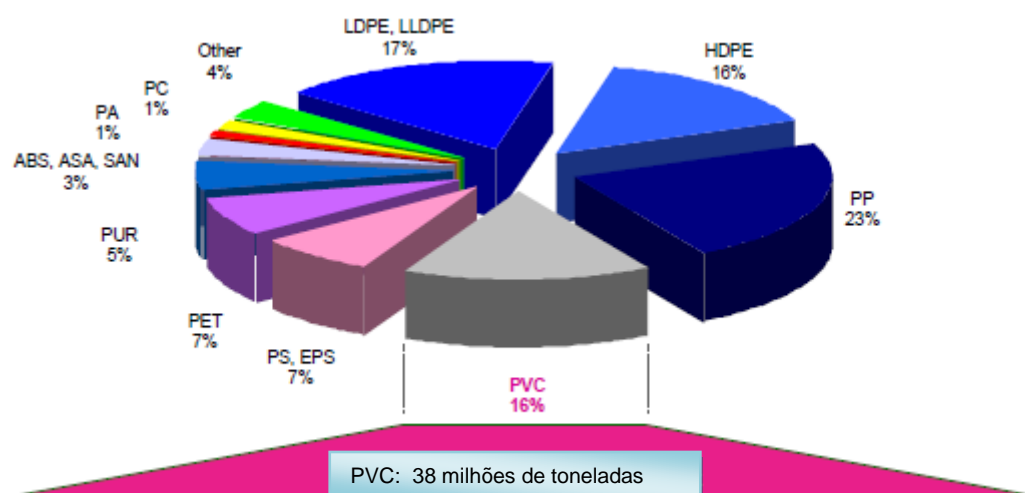


Figura 1: Divisão do volume mundial de plástico produzido em 2013 (245 milhões t) [2].

O volume de produção mundial do PVC pode ser dividido principalmente em duas classes: o PVC suspensão (PVC-S) e o PVC emulsão. Conforme apresentado na Figura 2, o volume de produção do PVC pasta é menor que o PVC-S, por causa da sua aplicação basicamente em compostos líquidos [1].

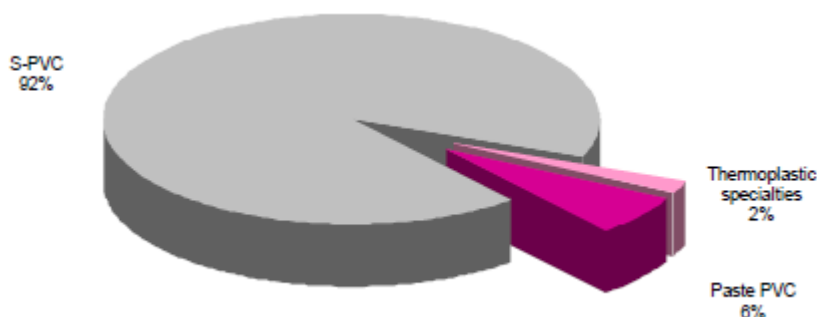


Figura 2: Divisão do volume mundial produzido de PVC em 2013 (38 milhões t) [2].

De forma geral, a aplicação do PVC pode ser classificada em rígido e flexível. Sendo a utilização de plastificante no PVC fundamental para permitir a alteração de algumas propriedades dessa resina que possibilita a sua aplicação em produtos flexíveis. Os plastificantes interagem com o PVC modificando a sua característica original, pois conforme a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) os “plastificantes são substâncias que são incorporadas aos plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento”. Resumindo, o plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, temperatura de transição vítrea (T_g) e seu módulo de elasticidade. Assim podemos definir os plastificantes como toda e qualquer substância que, incorporada ao PVC, reduz sua dureza e aumenta sua flexibilidade [1].

No entanto, diferentes plastificantes apresentam diferentes características, tanto em relação à facilidade com que formam o material plastificado quanto as propriedades físicas resultantes no produto flexível [3, 4]. As explicações do mecanismo de plastificação analisa a interação do plastificante com o polímero, assumindo que as moléculas de plastificante não são permanentemente ligadas as moléculas do polímero, mas tem a liberdade de associar-se com elas em determinados locais e depois desassociar-se. Como essas interações são fracas, há um processo de troca dinâmica pela qual uma molécula do plastificante altera rapidamente a sua posição de interação com as moléculas do polímero sendo substituída por outra molécula de plastificante [3]. Por causa dessa diferença na força de interação polímero-plastificante e plastificante-plastificante teremos diferentes efeitos de plastificação [3].

O plastificante para ser efetivo no PVC deve conter na sua estrutura uma fração polar e outra apolar. A parte polar da molécula deve ser capaz de ligar-se reversivelmente com o polímero enquanto a apolar aumenta o volume livre e contribui no efeito de blindagem em outros sítios polares na cadeia de polímero. O balanço entre a porção polar e apolar da molécula é essencial. Se um plastificante é muito polar ele tende a funcionar mais como um solvente em temperatura ambiente obtendo um produto com desempenho global fraco, já se a fração apolar for maior podem surgir problemas de compatibilidade com elevados níveis de exsudação do plastificante [3].

Plastificantes com ftalatos oferecem o equilíbrio ideal entre mobilidade intra-polímero e a polaridade, desenvolvendo fortes interações físicas com PVC [5]. No entanto, os ftalatos de baixa massa molar como o dioctil ftalato (DOP) está listado como uma substância perigosa no anexo XIV do REACH (Registration, Evaluation, Authorization Chemicals), principal órgão regulador de produtos químicos da União Européia [6] [7] No Brasil, por determinação da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) as concentrações de ftalatos são

limitadas a 1,5 mg/kg de limite de migração específica (LME), levando a indústria a buscar plastificantes alternativos.

Neste sentido o objetivo deste trabalho é realizar um estudo comparativo da influência de diferentes tipos de plastificante no PVC sobre as propriedades do produto final a fim de avaliar a possibilidade de substituição do DOP.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo foi avaliar a possibilidade da substituição do óleo plastificante DOP, que atualmente tem seu uso restritivo a alguns produtos por ser categorizada como substância perigosa em compostos de PVC, por diversos óleos plastificantes que possam apresentar desempenho similar ou superior ao DOP.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Diversos objetivos específicos norteiam o desenvolvimento deste trabalho, buscando sempre atingir o objetivo geral mencionado:

- Disseminar as informações (conceito, propriedades chave, mercado e importância) da utilização de plastificante em PVC.
- Disseminar a técnica de avaliação da análise de *fogging* para análise de volatilização no PVC plastificado com os diversos plastificantes usados;
- Avaliar os resultados obtidos nas análises físicas, mecânicas, estabilidade térmica, processabilidade do DOP com os demais plastificantes avaliados.
- Relacionar as propriedades do PVC plastificado com a estrutura molecular do plastificante usado em sua fabricação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

3.1 PVC

O desenvolvimento da resina de PVC teve início em 1835, mas apenas em 1926 quando o cientista americano Waldo Semon misturou o PVC com plastificante foi possível processá-lo e torna-lo altamente flexível. Desse modo, Semon inventou o primeiro elastômero termoplástico [1]. Atualmente a produção mais utilizada para a obtenção do PVC é através do petróleo ou gás natural para gerar eteno, já o cloro é obtido pela eletrólise do cloreto de sódio.

Na etapa seguinte, o eteno e o cloro são reagidos gerando o 1,2-dicloroetano (EDC). Que posteriormente será processado para o monômero de cloreto de vinila (MVC) [8]. A Figura 3 mostra a produção do PVC de forma esquematizada.

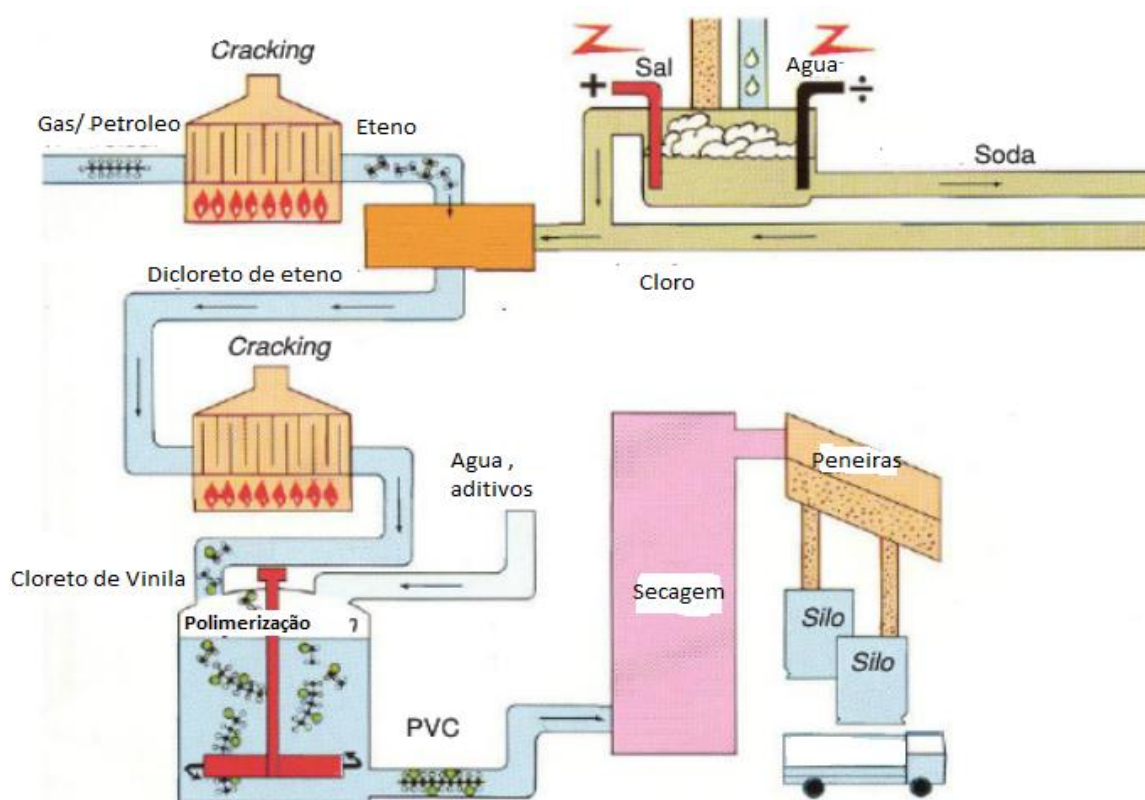


Figura 3: Representação esquematizada da produção do PVC [8] (adaptada pela autora)

O PVC é obtido quando o MVC for polimerizado em baixa pressão com o iniciador e alguns aditivos. O iniciador forma radicais livres, que começam a reação de polimerização. A temperatura de reação normalmente utilizada é de 50 a 70° C e a pressão entre 7 a 12 bar [8]. Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido por meio da polimerização do MVC em suspensão, 10 a 15% utiliza o processo de emulsão e micro suspensão principalmente para a produção de compostos líquidos e apenas aproximadamente 5% da produção mundial utiliza as técnicas de polimerização em massa e solução [1].

O processo de polimerização em suspensão, o mais utilizado para a obtenção do PVC, consiste basicamente na utilização de reatores de batelada. Nesses reatores o MVC é disperso em forma de gotas, em meio a uma fase aquosa continua na presença de um colóide protetor e também um iniciador solúvel no monômero. Logo, a reação de polimerização inicia dentro das gotas em suspensão, por um mecanismo de reação em cadeia de radicais livres [1].

Os grãos de PVC são partículas não coloidais com diâmetro próximo de 150 μm e com porosidade interna variável, que são sintetizadas em solução aquosa usando dispersantes tais como os poli álcool vinílico (PVA). Os poros dos grãos do PVC são gerados pela polimerização em suspensão e possui características geométricas similares (distribuição do tamanho de partícula, porosidade interna e tamanho do poro) [9]. A Figura 4 mostra as imagens típicas do grão de PVC do processo de suspensão.

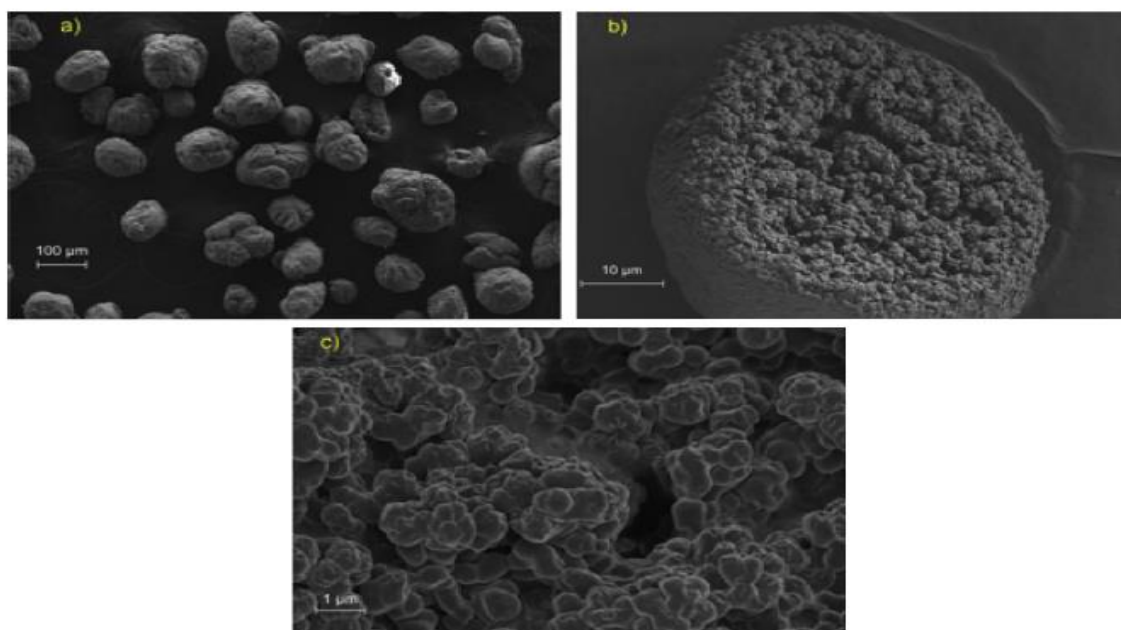


Figura 4: Micrografias de (a) grãos do PVC, (b) grão do PVC cortado mostrando a porosidade interna e (c) porosidade interna do grão [9]

Os grãos de PVC obtidos por suspensão exibem uma hierarquia morfológica [10]. Allsopp [11], explica o crescimento da partícula do PVC através de uma série de passos de agregação, conforme apresentado na Figura 5.

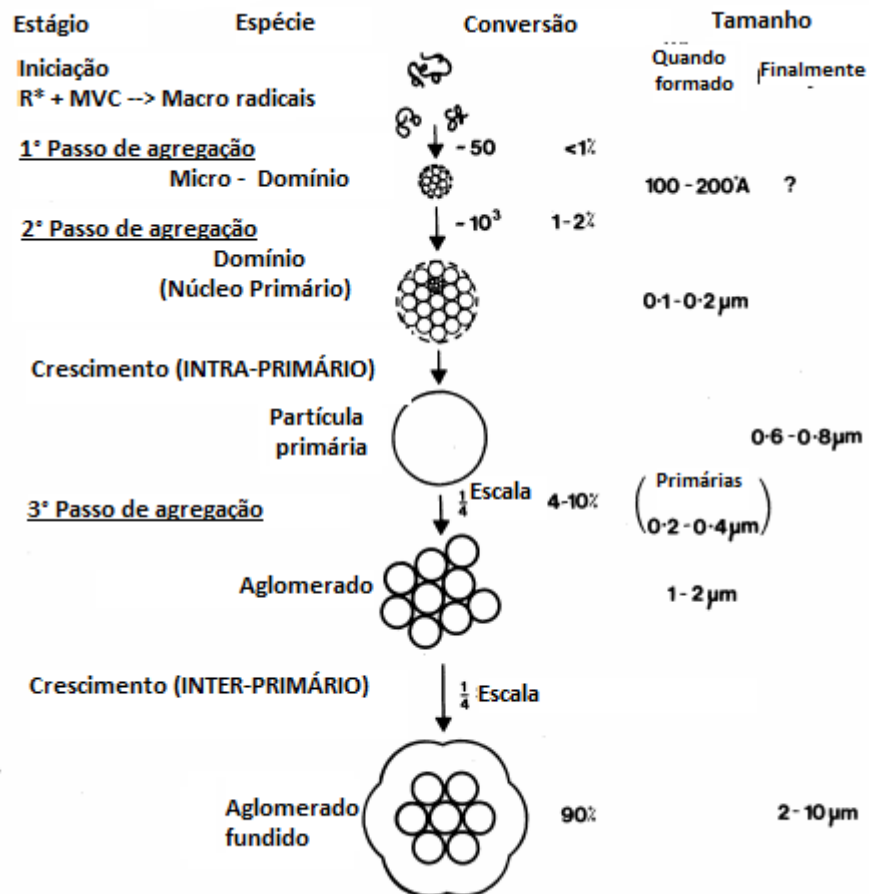


Figura 5: Representação esquemática da polimerização do MVC [11] (D).

Nota-se que a partícula primária é uma unidade pequena que forma o tamanho do grão e a sua porosidade [10] indicado na Figura 6 [11].

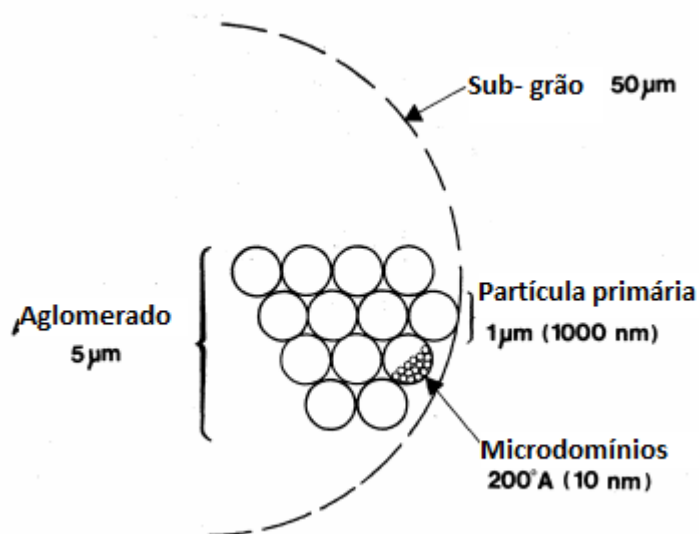


Figura 6: Modelo da morfologia do grão do PVC [11]

3.1.1 Estrutura Química

O PVC é composto aproximadamente em massa por 56,8% de cloro, 38,4% de carbono e 4,8% de hidrogênio. Simplificando, o PVC difere do polietileno (PE) no quarto hidrogênio que é substituído pelo átomo de cloro [12]. A Figura 7 apresenta a estrutura do PVC.

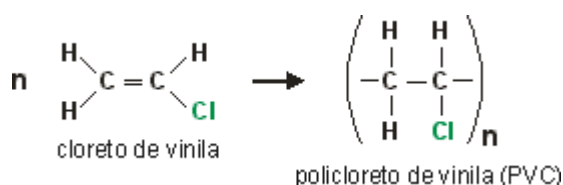


Figura 7: Estrutura molecular do PVC

PVC é um polímero polar por causa da eletronegatividade do cloro ser maior que a do carbono e do hidrogênio. Parte da força eletrostática entre diferentes moléculas é resultante da presença do cloro. A força adicional é atribuída a outros fatores, tais como: ligação de hidrogênio, emaranhamentos de cadeias e cristalinidade. A polaridade característica do PVC é responsável pela sua habilidade para formar compostos compatíveis como outros polímeros e plastificantes bem como outros ingredientes da formulação [12].

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que essa varia conforme as condições de polimerização [13,1]. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, mas, em condições especiais, é possível aumentar

significativamente esse valor. Os cristalitos do PVC são pequenos, em média com 0,7 nm (3 unidades repetitivas) na direção da cadeia, e são empacotados lateralmente em dimensões relativamente maiores, da ordem de 4,1 nm [1]. A baixa cristalinidade do PVC é atribuída a ocorrência irregular do volumoso átomo de cloro. A estrutura sindiotática e atático são predominantes, e o PVC é mais amorfo do que semicristalino [13].

A natureza amorfa do PVC confere uma temperatura de transição vítrea (T_g) relativamente elevada, entre 82°C a 87°C. A temperatura de fusão (T_m) do PVC fica na faixa de 200°C-212°C, mas a sua predominância amorfa torna difícil a caracterizar a T_g por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) [13].

3.1.2 Propriedades e aplicações

As propriedades físicas e mecânicas dos produtos finais de PVC são dependentes da sua composição, incluindo a resina selecionada para a preparação do composto e o processo utilizado para produção do produto. Uma importante propriedade da resina que afeta as características do produto é a massa molar e a sua distribuição [14].

A massa molar das resinas de PVC é normalmente caracterizada por parâmetros de medida relacionados à viscosidade do polímero em solução diluída, utilizando-se viscosímetros do tipo *Ostwald*. São comuns as especificações de resinas de PVC por meio de sua viscosidade inerente e valor K. O conceito de valor K foi inicialmente introduzido por H. *Fikentscher* como um índice de massa molar de polímeros celulósicos. É fortemente dependente da natureza do solvente, mas também influenciado pela concentração e temperatura de teste [1].

Com relação à distribuição molar as resinas de PVC comerciais apresentam normalmente distribuição estreita, com índice de polidispersividade (relação M_w / M_n) em torno de 2,0 [1].

Outro parâmetro da resina é a densidade aparente (BD – Bulk density), essa característica de qualquer material, na forma de pó, é a relação da massa por unidade de volume desse material no estado não compactado. Tal propriedade é, portanto, importante na especificação da quantidade de resina que pode ser acomodada em determinado volume, sendo influenciada por parâmetros morfológicos, tais como tamanho e distribuição de tamanho de partícula, porosidade, formato e rugosidade superficial das partículas [15, 1]. A densidade aparente de resinas de PVC comerciais varia na faixa entre 0,45 (resinas porosas para utilização em aplicações flexíveis) e 0,60 g/cm³ (resinas para aplicações em produtos rígidos transformados diretamente a partir do pó) [1].

As características das partículas de PVC, como: tamanho e forma, distribuição de tamanho e porosidade tem influência no comportamento do processamento da resina [14]. A

porosidade pode ser definida como a razão entre o volume de vazios de um meio poroso e o volume total desse meio. A porosidade das resinas de PVC é um forte indicador da facilidade de remoção do MVC não reagido contido nas partículas, como também da capacidade de absorção de plastificantes [1, 15].

Já a distribuição de tamanho das partículas é avaliada pela análise granulométrica, o método mais simples ocorre com o peneiramento da resina em malhas previamente selecionadas. Para garantir resultados mais confiáveis, o conjunto de peneiras e o recipiente coletor são montados em um dispositivo de agitação do sistema por batimento ou vibração intensa [1, 15]. A faixa de tamanho de partículas típico de resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão situa-se entre 50 e 250 μm , com diâmetro médio na faixa de 100 a 150 μm . O tamanho médio e a distribuição de tamanho de partículas têm efeito sobre outras propriedades da resina, tais como a densidade aparente, as características de fluxo do pó e as propriedades gerais de mistura e processamento [1].

O PVC é o único plástico de uso geral que permite o ajuste amplo das propriedades físicas exigidas de produtos, tais como a flexibilidade, elasticidade e resistência ao impacto, acrescentando plastificantes, aditivos e modificadores [13].

Essa facilidade de modificação implica que apenas alguns tipos de resina de PVC são necessários para as diferentes áreas de aplicação, tais como os plásticos rígidos e flexíveis, adesivos, revestimentos e tintas, elastômeros, fibras, etc.[13]. A Figura 8 mostra as principais aplicações do PVC.

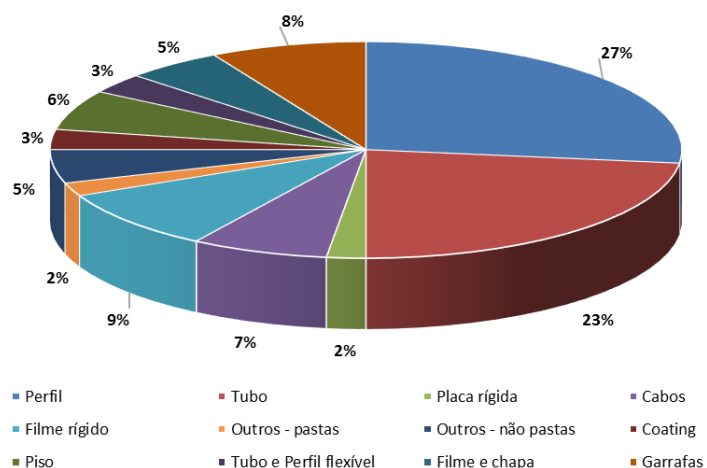


Figura 8: Aplicações do PVC [16]

3.1.3 Aditivos utilizados

O PVC sem aditivos não será uma substância útil, mas a sua compatibilidade com um amplo range de aditivos para flexibilizar, colorir, melhorar a processabilidade ou tornar mais durável resulta numa ampla gama de aplicações potenciais. Os produtos de PVC podem ser rígidos ou flexíveis, opaco ou transparente, colorido e isolante ou condutor [16]. Diferentemente dos outros termoplásticos, a maioria das aplicações de PVC têm uma vida útil de 10 a 100 anos. Isso requer durabilidade, por isso os aditivos estabilizantes desempenham um papel importante em alcançar tal desempenho [16].

Assim antes do PVC torna-se um produto, precisa ser combinado com um pacote especial de aditivos. Os aditivos essenciais para todos os materiais de PVC são estabilizantes e lubrificantes, para aplicação com PVC flexível, plastificantes também são incorporados. Outros aditivos podem ser usados como auxiliares de fluxo, modificadores de impacto, cargas e pigmentos. Os aditivos irão determinar as propriedades mecânicas, estabilidade térmica e a luz, cor, claridade e propriedades elétricas do produto [16].

Uma vez que os aditivos foram selecionados, eles são misturados com o polímero no processo chamado compostagem. Um dos métodos para a preparação do composto é a utilização do misturador intensivo de alta velocidade que blenda todos os ingredientes, conforme Figura 9. O resultado é um pó, conhecido como *dry blend*, que é então utilizada nos equipamentos de processamento [16].



Figura 9: Imagem do misturador intensivo.

O segundo método consiste em misturar os ingredientes em um misturador e depois o pó é transferido para um misturador de fusão. Esse pode ser uma extrusora de composto ou

outro equipamento especial para fazer composto de PVC. Posteriormente esse composto pode ser utilizado numa variedade de processos que incluem extrusão, injeção, sopro, calandragem, espalmagem e *coating* [16].

3.1.3.1 Estabilizantes

Quando o PVC é aquecido entre 170 a 180°C, cloro e hidrogênio são eliminados e a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl) torna-se evidente. Assim a decomposição inicia, e estruturas instáveis são formadas na molécula, que acelera a eliminação do HCl e a decomposição. Como o PVC é aquecido durante o seu processamento, faz necessário a prevenção da eliminação do cloreto de hidrogênio, os estabilizantes atuam nesse sentido [16]. Os estabilizantes normalmente são sais dos seguintes metais: chumbo (Pb), bário (Ba), cálcio (Ca) e estanho (Sn). Sendo classificados como estabilizantes Pb, estabilizantes Ba-Zn, estabilizantes Ca-Zn, e estabilizantes Sn [16].

3.1.3.2 Lubrificantes

Durante o processamento de materiais plásticos, uma quantidade significativa de energia é necessária para fundir ou plastificar o material plástico. A maior parte desta energia é mecânica, cerca de 60 a 80%, e apenas a proporção menor é fornecido pelo aquecimento do equipamento de processamento [8].

A rotação do parafuso da extrusora durante o processamento gira em torno das partículas do plástico. O contato das partículas com o parafuso, o cilindro e também entre si gera atrito. Esta combinação de cisalhamento e de calor, as partículas a fim de alcançar o objetivo, ou seja, do polímero ter alguma aderência às superfícies metálicas da máquina de extrusão. A aderência pode ser diferenciada entre a adesão e o deslizamento na parede. Para o processamento adequado é essencial alcançar o equilíbrio entre a adesão e o deslizamento do polímero na parede da extrusora, que é obtido com a adição do lubrificante [8]. A utilização de lubrificantes reduz a formação de instaurações do início do processamento [17].

O lubrificante pode ser dividido em externo e interno. O lubrificante externo é aquele que atua na separação entre o material fundido e as partes metálicas quentes do equipamento de processamento, aumentando assim a o deslizamento nas suas paredes metálicas. Já o lubrificante interno atua entre as partículas do polímero e de outros componentes da formulação [8]. A Figura 10 mostra de forma simplificada a atuação dos lubrificantes.

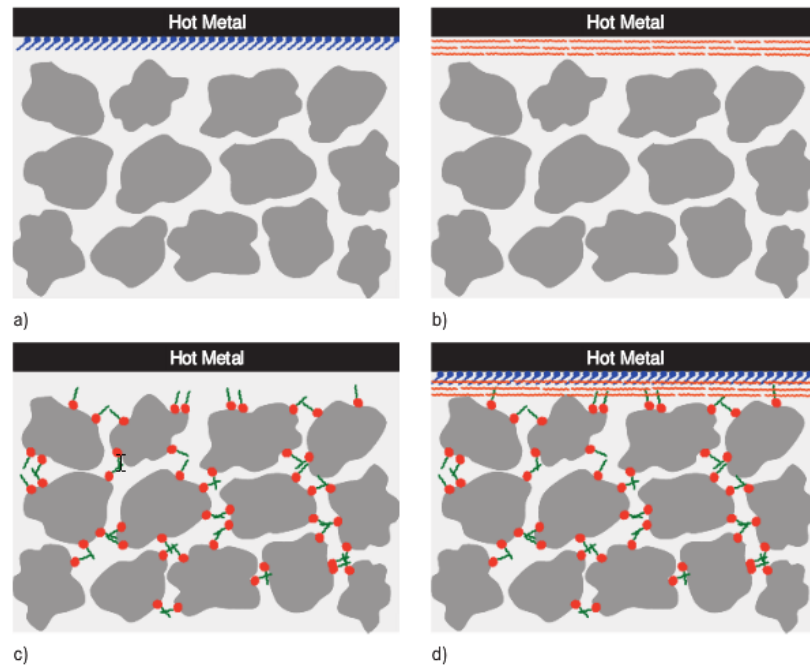


Figura 10: Esquema simplificado da interação entre as partículas de PVC, da superfície quente de metal a) película inicial b) lubrificante externo c) lubrificante interno, e d) formulação com lubrificante balanceado para u-PVC.

Os lubrificantes externos têm baixa compatibilidade com o polímero. Ao contrário dos lubrificantes internos, que são compatíveis devido a sua boa solubilidade no polímero [8].

3.1.3.3 Plastificantes

Os plastificantes são substâncias que incorporadas aos polímeros alteram as suas propriedades originais, ampliando o seu range de aplicações. A principal razão da utilização de plastificantes está relacionada à capacidade de reduzir a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero e assim aumentar a sua flexibilidade, pois o plastificante interage com a cadeia molar do polímero aumentando a sua mobilidade [1].

Os plastificantes são normalmente classificados por sua composição química, pois auxilia na compreensão da sua influência na estrutura do polímero e na avaliação da propriedade do plastificante [18, 1]. Devendo atender a requisitos rigorosos, tais como [8]:

- Boa razão custo/ benefício;
- Boa compatibilidade com o PVC;
- Não impactar na cor e cheiro do composto;
- Volatilidade aceitável;
- Bom desempenho em baixa temperatura;

- Fácil processabilidade para ser aplicável em diferentes processos (misturadores, extrusão, calandragem, plastisol, injeção, rotomoldagem e etc)
- Aplicável em várias aplicações finais
- Elevado *shelf life*
- Aprovado de acordo regulamentação pertinentes, se usado para aplicações específicas (brinquedos, alimentos, fármacos)

De forma geral, os plastificantes afetam no processamento melhorando a lubrificação interna, reduzindo a fricção interna, adesão com a superfície metálica, a temperatura de processamento e a viscosidade do fundido [8].

Devido a característica amorfa o PVC tem forte afinidade para os plastificantes e solventes inertes podendo ser utilizados para reduzir a temperatura de transição vítrea do polímero [13].

O PVC é basicamente rígido em temperatura ambiente, pois existe uma pequena distância entre as moléculas e forte força intermolecular. Quando aquecido, a energia dos movimentos moleculares tornar-se maior do que as forças intermoleculares, o que aumenta distância entre as moléculas, resultando no amolecimento da resina. Quando plastificantes são adicionados ao PVC, as moléculas de plastificantes fazem o seu caminho entre as moléculas de PVC, impedindo que as moléculas do polímero se aproximem umas das outras. Conseqüentemente, as moléculas de polímero são mantidas separadas até na temperatura ambientes mantendo o PVC flexível. Essa é a principal função dos plastificantes [16].

Assim as moléculas de PVC e do plastificante são atraídas entre si, e as partes não polares aumentam a distância entre as moléculas de polímero para manter a flexibilidade, conforme mostra a Figura 11 [16].

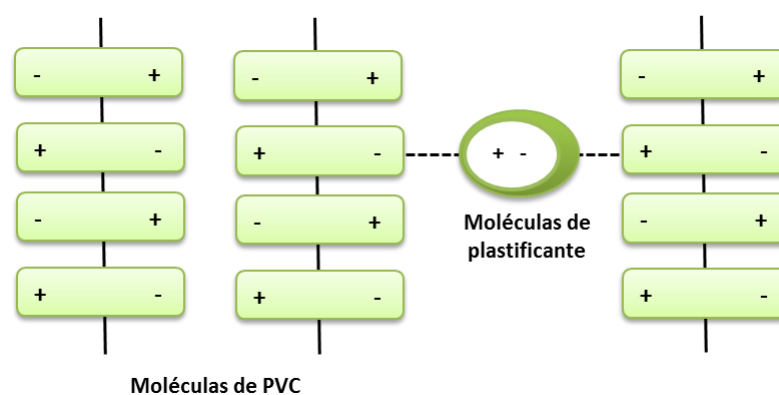


Figura 11: Esquema da interação entre o PVC e o plastificante [16] (Adaptada pelo autor)

3.1.3.3.1 Tipos de plastificantes

Existem mais de 300 tipos de plastificantes, sendo que cerca de 50 a 100 deles são comerciais [16].

Nesse trabalho serão estudados em maiores detalhes os seguintes plastificantes: dioctil ftalato (DOP), dioctil adipato (DOA), diisononil ftalato (DINP), diisononil ciclohexano 1,2 dicarboxilato (DINCH), dioctil tereftalato (DOTP), ester alquil sulfônico (ASE) e o plastificante polimérico (POE).

3.1.3.3.1.1 Ftalatos

Os ftalatos originam os plastificantes mais comuns, pois são bastante eficientes e também os mais controversos. As principais preocupações com os ftalatos está associada as aplicações de brinquedos que pode entrar em contato com a boca das crianças [19]. Existem três formas isômeras de ácido ftálico, conforme Figura 12:

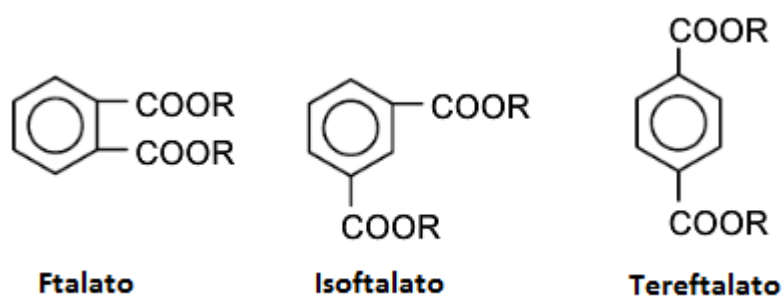


Figura 12: Formas isômeras do ftalato

O grupo mais comum é o ftalato, no entanto o tereftalato também é uma alternativa para esse grupo [18]. Em geral, os plastificantes mais comuns a base de ftalatos são o diisononil ftalato (DINP), diisodecil ftalato (DIDP) e di-2-etil hexil ftalato (DEHP, também conhecido como DOP). Esses plastificantes correspondem a aproximadamente 75% de todos os plastificantes usados em PVC [16]. Os mesmos são um éster formado a partir da reação química de um ácido orgânico com um álcool. A Figura 13 mostra a síntese do DOP [20].

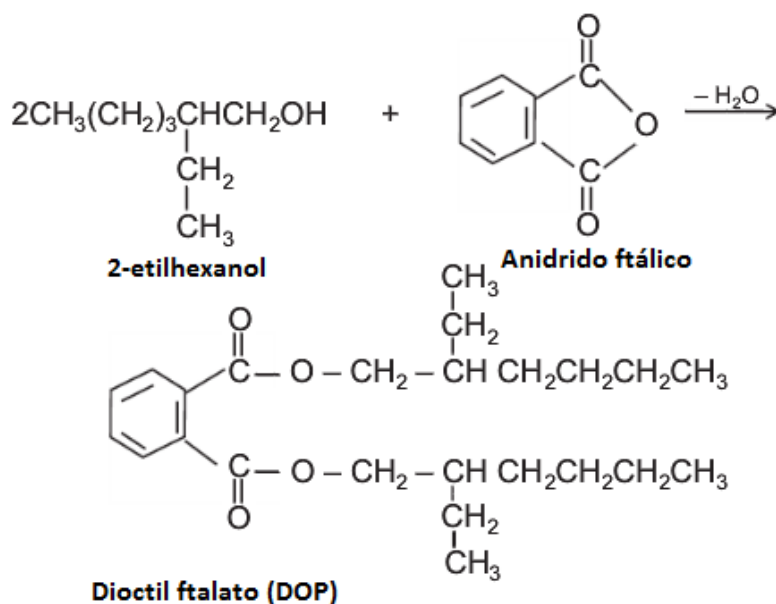


Figura 13: Esquema da síntese do DOP [20]

De forma geral os plastificantes ftalatos podem ser categorizados em dois grupos distintos: Baixo Ftalato: ftalato de baixa massa molar (LMW) contem 3 a 6 átomos de carbono em sua estrutura química. Nessa classificação encontra-se os seguintes plastificantes: DOP e DBP [21]. E os Alto Ftalato: ftalatos com alta massa molar (HMW) contém 7-13 átomos de carbono na sua estrutura química que aumenta a sua permanência na resina. Nessa classificação encontra-se os seguintes plastificantes: DINP, DIDP (di-isodecyl phthalate) e DPHP [21].

3.1.3.3.1.2 Adipatos

O éster do ácido adípico possui a seguinte estrutura química (Figura 14) [18]:

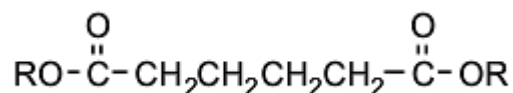


Figura 14: Estrutura química do éster do ácido adípico [18]

Esse éster forma um importante grupo de plastificante. Duas das maiores aplicações desses plastificantes incluem produtos que requerem bom desempenho a baixa temperatura e filmes esticáveis [18]. O plastificante dioctil adipato (DOA) é o éster mais comum dessa família, sendo formado pela reação de um álcool com um ácido orgânico, conforme Figura 15 [20]:

plastificante é comercializado desde 2002 como o resultado da hidrogenação do anel aromático em diisononil ftalato, conforme mostra a Figura 17 [18]:

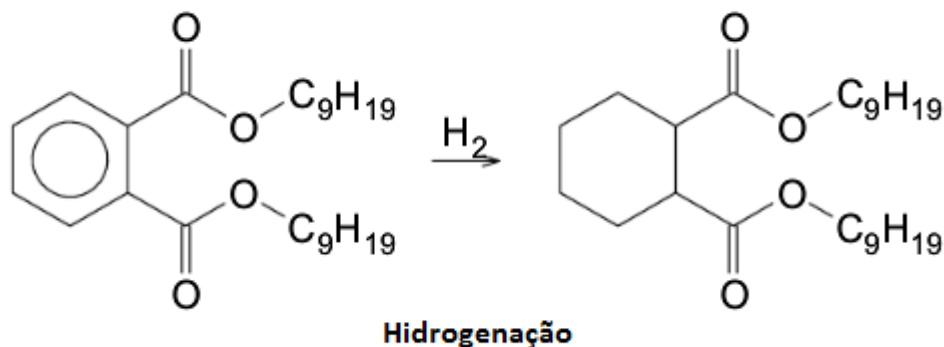


Figura 17: Hidrogenação do anel aromático em diisononil ftalato.

3.1.3.3.1.5 Plastificante polimérico

Os plastificantes poliméricos, usualmente poliésteres base ácido adípico, aumentam consideravelmente a vida do produto final de PVC. Essa classe de plastificante geralmente reduz a migração, extração e a sua volatilidade [19].

3.1.3.3.2 Propriedades do PVC plastificado e suas limitações

Existem algumas teorias que foram desenvolvidas na década de 40 que tentam explicar alguns fenômenos críticos observados no polímero plastificado que são a teoria de lubrificação, do gel e da viscosidade. Já na década de 50, foram propostos alguns modelos, entre eles, a teoria do volume livre, considerado uma das teorias mais precisas sobre esse fenômeno. Possivelmente por essa razão, nos anos seguintes não foram publicadas outras teorias, apenas modelos matemáticos com base na teoria do volume livre e a correlação de algumas propriedades do polímero plastificado com o plastificante [18].

A teoria do volume livre é baseada na consideração da Tg, o volume livre aumenta com o aumento do número de grupos terminais ou cadeias laterais-presentes. As moléculas dos plastificantes são menores do que as do polímero, assim a sua introdução na matriz polimérica aumenta a percentagem de grupos terminais e reduz Tg [14, 18, 22]. A Figura 18 mostra a ação do plastificante na base polimérica.

A taxa de interação do plastificante com o polímero é importante, já que a compatibilidade entre os dois materiais nas condições de utilização do produto final é essencial. Se o plastificante não for completamente compatível pode formar um composto aparentemente homogêneo, mas que na temperatura ambiente irá migrar para a superfície do produto formando algumas gotículas. A razão que a migração ocorre depende do grau de incompatibilidade, natureza e concentração do plastificante [14].

Os principais fatores que determinam a solvatação do polímero pelo plastificante são a estrutura química e a polaridade das suas moléculas. Se as cadeias do polímero e a molécula plastificante estão com polaridade semelhante, então a energia de interação entre moléculas homogêneas e heterogêneas é quase idêntico, e a dissolução ocorre. Se moléculas de polímero e do plastificante são muito diferentes em polaridade, em seguida, a compatibilidade não é completa. Os cientistas descobriram muitos fatos experimentais que mostram a influência das peculiaridades da estrutura plastificantes sobre a compatibilidade com os polímeros mais importantes . A solvatação do polímero pelo plastificante esta relacionada com a flexibilidade da cadeia [18].

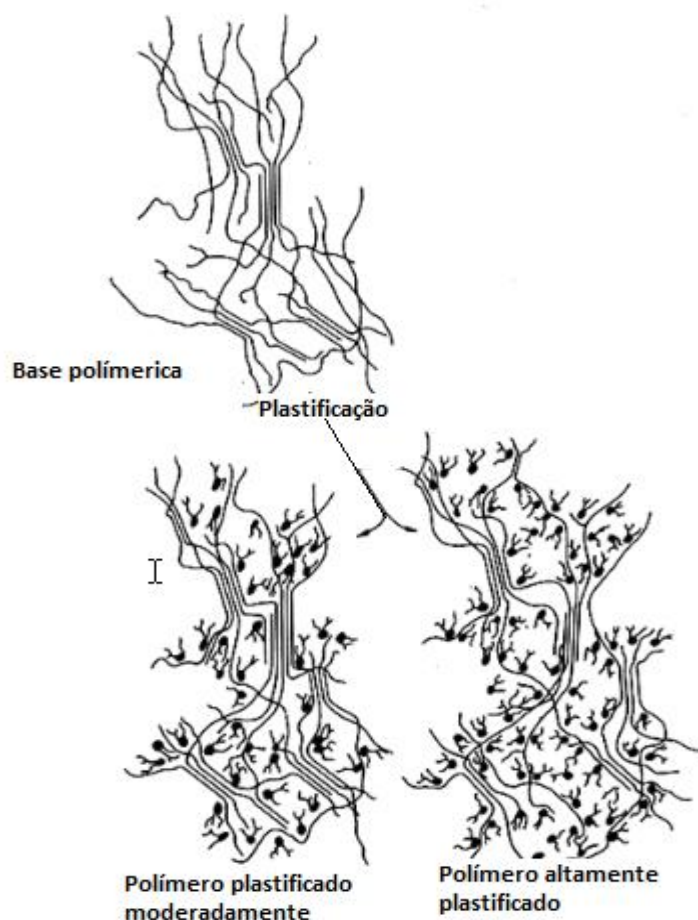


Figura 18: Ação da plastificação (adaptado pela autora) [18]

A compatibilidade entre o plastificante e o polímero influenciam nas propriedades finais do polímero plastificado [18]. O aumento do teor de plastificante na composição com o PVC promove uma rápida modificação nas características do polímero [23]. O plastificante no PVC não modifica apenas a sua flexibilidade e dureza, mas também as demais propriedades mecânicas. O aumento da dosagem de plastificante gera redução na força de tração e módulo e aumento no alongamento na ruptura. Já nas propriedades elétricas do PVC a utilização do plastificante reduz a resistividade elétrica progressivamente [14].

3.1.3.3.3 Compatibilidade do plastificante

Para que as propriedades do PVC plastificado sejam mantidas é importante que o plastificante permaneça no composto. Já que a migração do plastificante a partir de um produto de PVC pode ocorrer. O processo de migração depende das propriedades do polímero, da natureza e da quantidade do plastificante. Sob determinadas condições, a permanência de um plastificante em um composto de PVC flexível depende de três fatores principais que incluem: estrutura, massa molar / viscosidade, e polaridade. Plastificantes ramificados são mais permanentes do que os plastificantes equivalentes lineares, pois a ramificação tende a dificultar a circulação ou enredar o plastificante no interior da matriz de polímero tornando-o mais difícil de migrar ou ser removido por volatilização ou por extração. No entanto, as estruturas lineares fornecem menos permanência, mas fornecem a melhor propriedade em baixa temperatura [24].

Assim, a migração do plastificante pode dificultar a comercialização do PVC plastificado, devido a aparência do produto final, problemas ambientais, contaminação de alimentos e quando esse for aplicado na confecção de brinquedos que possam ser sugados ou mastigados por uma criança [24].

3.1.3.3.4 Regulamentação dos plastificantes

De acordo com a estimativa divulgada pela empresa Eastman, o consumo mundial de plastificante em 2011 foi de aproximadamente 6.4MT , sendo 95% utilizado nas aplicações de PVC flexível [25].

A Figura 19 apresenta a relação de consumo de plastificantes ftalatos e não ftalatos.

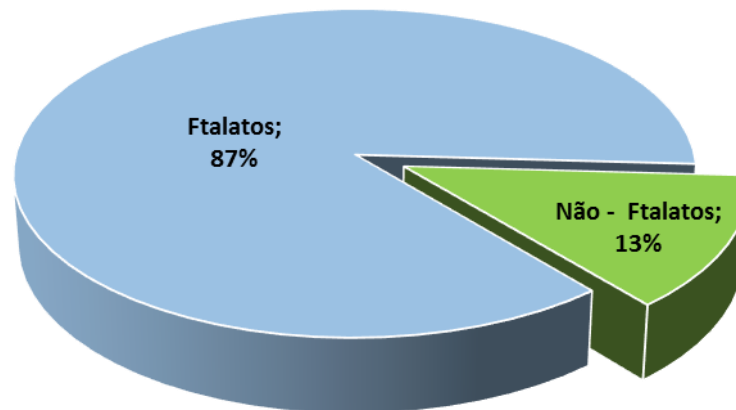


Figura 19: Relação do consumo mundial de plastificante ftalato e não ftalato [25]

Entretanto, nos últimos anos os ftalatos tem sido criticados pelo sua potencial toxicidade [26, 27, 28]. Evidências de exposição humana, tais como dados de biomonitoramento são raras e existem apenas para os plastificantes DINCH e DOTP [27]. Entretanto, os governantes de países mais criteriosos, como Estados Unidos, Canadá, Argentina, Brasil e Japão, e outras comunidades econômicas como União Européia tem protocolado leis para restringir o uso de ftalatos, principalmente em produtos que entram em contato com crianças de até três anos [29].

Por isso, a demanda por plastificantes sem ftalatos está crescendo significativamente [25]. Na Figura 20 encontram-se os requisitos regulatórios dos últimos anos para plastificantes na União Européia e Estados Unidos [25].

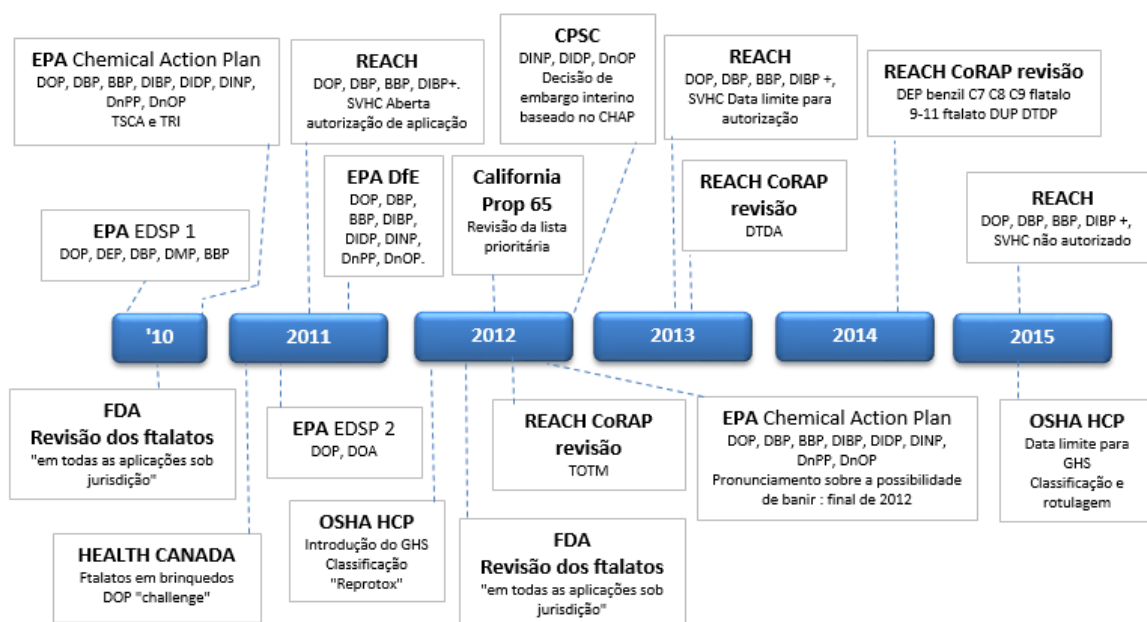


Figura 20: Evolução dos requisitos para plastificantes na EU e USA [25].

No Brasil, a Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008 dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos determina que o DOP pode ser utilizado com o limite de migração específica (LME) de 1,5 mg/kg somente como plastificante em materiais reutilizáveis que estejam em contato com alimentos não gordurosos e como agente de processo em concentração de até 0,1% no produto final [30]

4. EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados, os métodos de preparação das misturas do PVC com os diferentes plastificantes e preparação dos corpos de prova. Será descrito o método de envelhecimento acelerado a que foram submetidas às amostras e finalmente, a caracterização de todas as amostras.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para preparação dos compostos foram a resina de PVC obtida pelo processo polimerização em suspensão e óleos plastificantes cujas principais características estão listadas na Tabela 1 e Tabela 2 respectivamente:

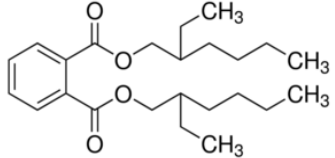
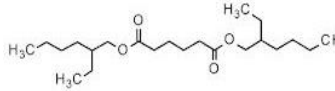
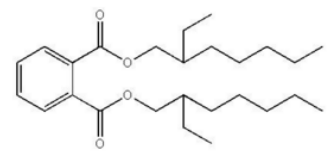
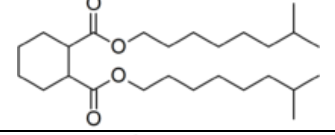
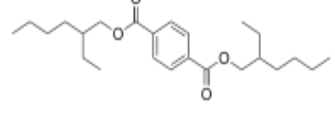
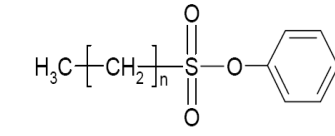
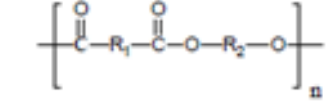
Tabela 1: Características do PVC utilizado nos compostos estudados.

Abreviação	Valor K ^{1,2}	Densidade ¹ (g /cm ³)	Mw (g/mol)
PVC-S	65 ± 1	0,52 ± 0,03	140.000

Nota ¹: dados típicos fornecidos nos boletins técnicos dos fabricantes

Nota ²: parâmetro utilizado na especificação da massa molar do polímero

Tabela 2: Características dos óleos plastificantes usados na elaboração dos compostos

Abreviação	Fórmula	Nome químico	Densidade 20°C (g/cm ³) [a]	Massa Molar (g/mol)	T eb. (°C)
DOP*		Dioctil ftalato	0,983	391	370
DOA		Dioctil adipato	0,926	371	417
DINP*		Di-isononil ftalato	0,974	418	413
DINCH		Di-isononil ciclohexano-1,2-dicarboxilato	0,949	425	245
DOTP *		Dioctil tereftalato	0,984	390	400
ASE		Éster alquil sulfônico	1,055	370	350
POE		Polimérico: Poliéster de ácido adípico	1,100 a 25°C	[b]	[b]

Nota: [a] dados típicos fornecidos nos boletins técnicos dos fabricantes; [b] Dados não informados pelo fabricante. * Plastificantes com ftalato

4.2 Composições

Em todos os compostos os teores de plastificantes foram definidos em função do teor total da resina de PVC presente na composição, sendo estes teores informados em pcr (partes por cem de resina).

Para os testes de avaliação da influência do plastificante, os compostos foram preparados com elevados teores desse aditivo, considerando a composição aplicada para PVC

flexível. Para cada composto testado foram mantidos fixos os teores dos demais componentes, variando somente o tipo de plastificante. A Tabela 3 apresenta as sete formulações preparadas para a realização deste trabalho.

Tabela 3: Formulação dos compostos em parte por cem de resina (pcr)

Material	1	2	3	4	5	6	7
PVC-S VK65	100	100	100	100	100	100	100
DOP	60	0	0	0	0	0	0
DOA	0	60	0	0	0	0	0
DINP	0	0	60	0	0	0	0
DINCH	0	0	0	60	0	0	0
DOTP	0	0	0	0	60	0	0
ASE	0	0	0	0	0	60	0
POE	0	0	0	0	0	0	60
Estabilizante térmico	2	2	2	2	2	2	2
Lubrificante externo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Estabilizante térmico líquido à base de bário e zinco foi utilizado na preparação de composto de PVC flexível pois auxilia na estabilidade térmica durante o processamento e com pouca influência na transparência do produto. Além do estabilizante, foi adicionado no composto o lubrificante externo a base de ácido esteárico.

4.3 Processamento

Para obter os corpos de prova foi necessário realizar a preparação das misturas de resina com os aditivos no misturador intensivo. Na etapa seguinte o composto gerado foi calandrado, prensado e estampado das dimensões requeridas para cada ensaio.

4.3.1 Preparação das misturas

A resina e os aditivos foram misturados nas proporções descritas na Tabela 3 em misturador intensivo da marca Mecanoplast ML9 (Figura 21), nas condições de 2500 rpm sob temperatura ambiente. Com o atrito entre o material e o equipamento, houve a elevação da temperatura para aproximadamente 110° C. Ao final desta etapa, o material homogeneizado, denominado como composto de PVC (*dry blend*), foi resfriado até 40° C sob agitação no resfriador acoplado ao equipamento de mistura.



Figura 21: Misturador intensivo utilizado para mistura das formulações de PVC.

4.3.1.1 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram obtidos via estampagem em placas preparadas por prensagem e calandragem. Seguem as condições de ensaio e equipamentos utilizados:

a) Calandragem: calandra de dois rolos da marca Mecanoplast (Figura 22), com velocidade de 25 rpm e temperatura de 150°C durante 2 min com abertura entre rolos de 0,5mm;



Figura 22: Equipamento para calandragem.

b) Prensagem térmica: prensa hidráulica de 2 placas da marca Luxor com temperatura de 160°C e 200 kgf/cm² de pressão, na qual o material foi prensado em molde apropriado de aço inox por 2 min. a 100 kgf/cm² e 1 min. a 200 kgf/cm². No final dessa etapa o

aquecimento foi desligado e acionado o sistema de resfriamento até que a temperatura atingisse 40°C na pressão de 200 kgf/cm².

c) Estampagem: os corpos de prova foram estampados no equipamento da marca CEAST com estampo de corpo de prova nas dimensões requeridas para cada ensaio realizado neste trabalho. E todos os corpos de prova foram climatizados em ambiente de laboratório a permanecendo por um período mínimo de 48h em temperatura e umidade controladas de 23±1°C e 50±5%, respectivamente.

4.4 Ensaio de caracterização

Os ensaios de caracterização realizados foram: físicos, mecânicos, de degradação e térmicos.

4.4.1 Ensaio físicos

4.4.1.1 Densidade

A determinação da densidade das amostras foi realizada baseada na ASTM D 792 no Densímetro Automático Toyoseiki utilizando água destilada como líquido de ensaio com temperatura controlada de 23,0 ± 2°C. Como densidade de cada amostra foi considerada a média de três corpos de prova estampados após a confecção das placas por prensagem. Os valores foram expressos em g/cm³.

4.4.1.2 Haze

O ensaio de haze foi realizado no equipamento *BYK GARDNER modelo Haze-Garde Plus* baseada na norma ASTM D-1003. Este método de ensaio é usado para avaliar a transmissão de luz no corpo de prova.

Na análise o haze é calculado a porcentagem de luz transmitida a qual passa através da amostra e desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo maior que 2,5 °.

Para os ensaios utilizou-se corpos de prova nas dimensões de 100 x 100 x 1 mm. A Figura 23 ilustra o equipamento utilizado para o ensaio.



Figura 23: Equipamento BYK GARDNER modelo Haze-Garde.

4.4.1.3 Brilho 45°

Mede-se a luz refletida em um ângulo de 45° em relação ao perpendicular da amostra. As medidas são feitas com um brilhômetro da marca BYK-Gardner, modelo Micro-Gloss e os valores obtidos são dados em porcentagem relativa a um espelho perfeito cujo valor é 100%. Para os ensaios utilizou-se corpos de prova nas dimensões de 100 x 100 x 1 mm.

4.4.1.4 Cor

A cor dos compostos preparados nesse trabalho foi analisada por espectrofotometria, como medidas comparativas com os seus padrões. Os resultados obtidos são a média de três medidas realizadas na placa de espessura de 1 mm.

A avaliação da cor das amostras analisadas permitiu compara-las no sistema CIELab, que mede a cor através de três parâmetros: a, b e L, como mostra a Figura 24.

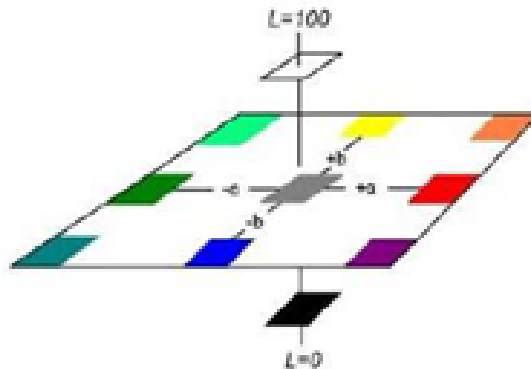


Figura 24: Sistema CIELab para avaliação de cor

A indicação de cor no eixo “b” do sistema CIELab mostra que o valor crescente e positivo indica tendência para a cor amarela, já o valor decrescente e negativo, tendência para a cor azul. No eixo “a” o valor crescente e positivo indica tendência para a cor vermelha e o decrescente e negativo, tendência para a cor verde. Quanto ao eixo “L” esse valor representa a luminosidade, sendo que seus valores numéricos variam de preto (0) para branco (100).

4.4.2 Ensaios mecânicos

4.4.2.1 Dureza

O ensaio de dureza Shore é baseado na penetração de uma ponteira quando forçado sobre o material sob condições específicas. A dureza dos compostos foi mensurada usando um durômetro Shore A conforme norma ASTM D 2240 [31]. O ensaio foi efetuado em um durômetro marca Bareiss Shore A, analógico.

Os resultados foram medidos na superfície do corpo de prova, cuja média dessas medidas foi obtida de 5 medições para cada formulação.

4.4.2.2 Tração e alongamento na ruptura

Os ensaios de tração e alongamento foram realizados conforme a norma ASTM D 638 e corpo de prova tipo IV [32]. A máquina universal de ensaios utilizado foi uma Instron modelo 5581, dotada da célula de carga de 5 kN e extensômetro óptico. A velocidade de afastamento foi 50 mm/min e distância entre garras de 65 mm.

4.4.2.3 Módulo aparente de rigidez

A propriedade medida neste ensaio foi o módulo aparente de rigidez (G), diferente do módulo de elasticidade (E), medido através de tensão, flexão ou compressão.

O módulo de rigidez medido foi a deflexão angular após o corpo de prova ser submetido a um torque, que pode ser além do seu limite elástico. Este ensaio foi utilizado para medir mudanças relativas a rigidez em função de um intervalo de temperaturas. Baseado na norma ASTM D1043 os corpos de prova foram confeccionados conforme a Figura 25 e submetidos a avaliação da resistência ao torque nas temperaturas de 0 °C, -5°C, -20°C e -30°C no equipamento Clash Berg Tinius Olsen (Figura 26).

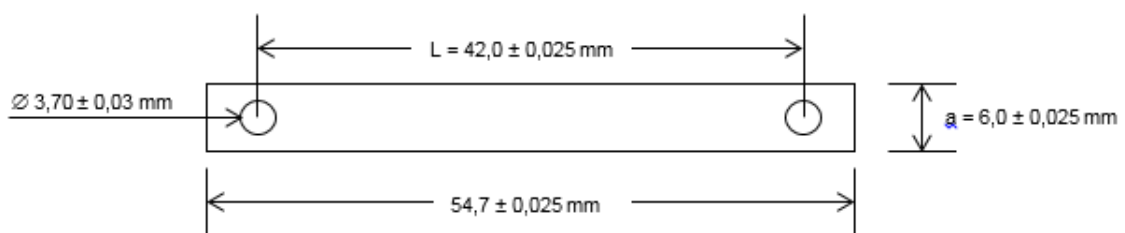


Figura 1

Figura 25: Dimensões do corpo de prova utilizado para o ensaio de módulo aparente.

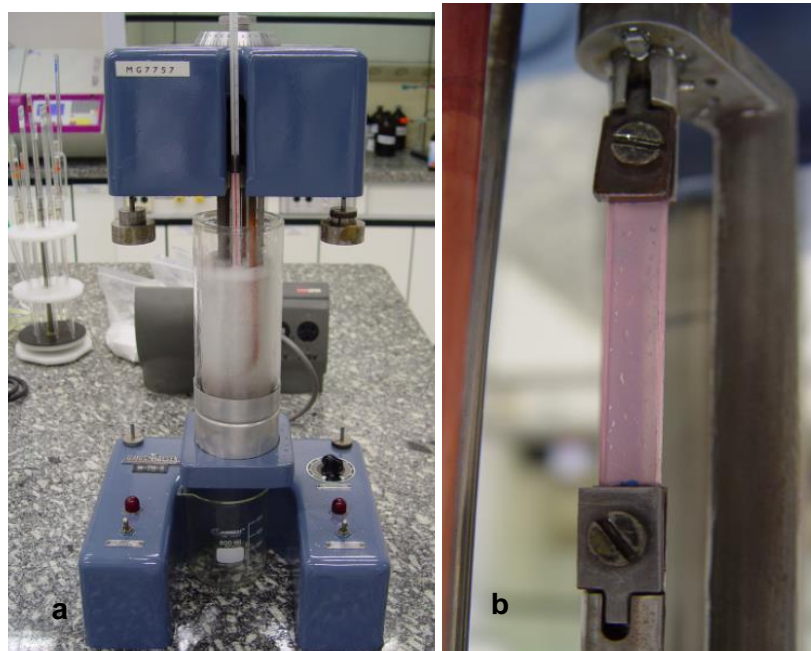


Figura 26: [a] Equipamento Clash Berg, [b] Suporte do corpo de prova

4.4.2.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânicas foram realizadas no equipamento Q800 produzido pela TA Instruments, sendo as amostras analisadas na forma de barra nas dimensões de 18 mm x 13 mm x 3 mm. As análises foram realizadas na faixa de -140 °C a 50°C com taxa de aquecimento de 2 °C.min e na frequência de 1 Hz. O módulo de armazenamento (E') e o fator de perda ($\tan \delta$) foram medidos em função da temperatura $\tan \delta$.

4.4.2.5 Absorção de plastificante no PVC

O ensaio de absorção de plastificante avalia comparativamente as amostras através de um misturador planetário MI-7707 da ThermoHaake Polylab System (Figura 27). Para o teste de absorção foi adicionado 50 pcr de plastificante a resina de PVC-S a uma temperatura de 80°C e a uma velocidade fixa de 100 rpm por 25 min.



Figura 27: Misturador Planetário Haake (Planetmix)

4.4.2.6 Gelificação e fusão

A determinação das características de gelificação e fusão dos compostos foram realizadas em reômetro de torque da marca Haake Polylab System (Rheomix) (CM7701) (Figura 28). Para as condições de ensaio utilizou-se a câmara de mistura de 30 cm³, com dois rotores contra-rotantes, temperatura da câmara de 150°C; velocidade de 20 rpm e massa de 50g. O composto em pó (*dry blend*) foi adicionado no funil de mistura do equipamento e colocado nas condições de ensaio descritas anteriormente. A amostra é automaticamente

pressionada para o interior da câmara de mistura, com os rotores em movimento e na temperatura de ensaio com duração de 15 min.



Figura 28: Equipamento reômetro de torque

A Figura 29 ilustra o perfil obtido no reômetro de torque utilizado na determinação do tempo para a gelificação, fusão e degradação.[33]

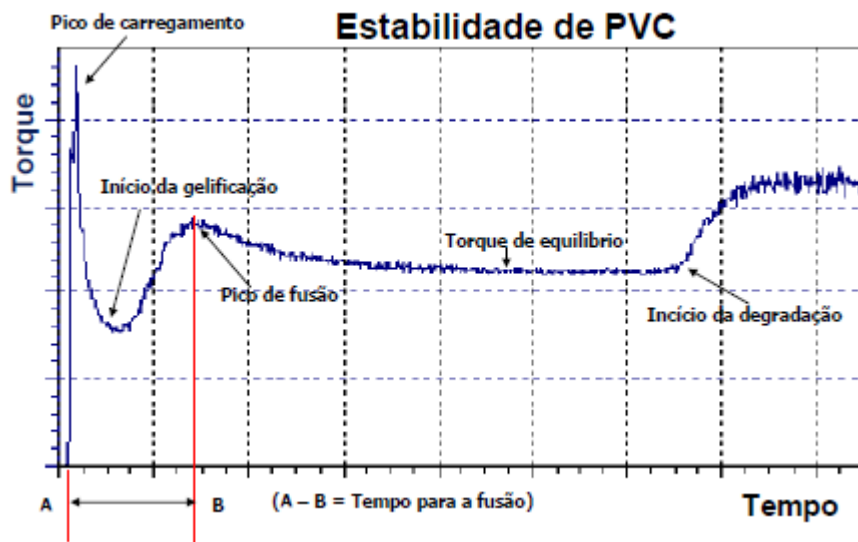


Figura 29: Reograma ilustrativo da análise de gelificação e fusão [33]

4.4.3 Ensaio de degradação

4.4.3.1 Estabilidade térmica estática

Os corpos de prova obtidos a partir do processo de calandragem foram submetidos a uma estufa com temperatura controlada no equipamento Metrastat, como apresentado na Figura 30.



Figura 30: Equipamento Metrastat

Nesse ensaio foi avaliada a resistência à degradação térmica estática dos compostos. A temperatura de análise foi de 210°C durante 60 min, sendo que o próprio equipamento efetua gradativamente a retirada da amostra ao longo do ensaio. Desta forma, o corpo de prova apresenta uma descoloração gradativa ao longo de sua superfície, indicando a variação na cor superficial com o avanço da degradação térmica da formulação na luz visível e no ultra violeta (UV). A Figura 31 ilustra a diferença de coloração ao longo do tempo de análise.



Figura 31: Exemplo da alteração na coloração das amostras ao longo do tempo

4.4.3.2 Estabilidade térmica dinâmica

Para o ensaio de degradação térmica dinâmico foi utilizado o reômetro de torque da marca Haake Polylab System na temperatura de 180°C e rotação de 80 rpm. Nessas condições foi adicionado 66 g da amostra de dry-blend e monitorado o torque em função do tempo. O procedimento para a realização do experimento de avaliação da degradação térmica é o mesmo utilizado no ensaio de gelificação e fusão.

4.4.3.3 Resistência ao intemperismo artificial

As amostras foram submetidas ao ensaio de intemperismo artificial sob condições de radiação, temperatura e umidade de maneira acelerada se comparada a exposição natural,

promovendo assim as reações de degradação em um menor espaço de tempo. Esse envelhecimento acelerado simula os efeitos da intempérie, tal como: luz solar, chuva e orvalho, não sendo reproduzidos os efeitos de fatores como poluição, ataques biológicos e exposição à água salgada.

O ensaio foi realizado em câmara de intemperismo artificial WeatherOmeter modelo Ci4000, com lâmpada de arco xenônio, de acordo com as condições de exposição descritas na norma ASTM G 155 - ciclo 1:

- Irradiância: $0,35 \pm 0,05$ W/m² a 340 nm, e
- Ciclo: 102 min sob luz a 63 ± 2 °C, seguido por 18 min sob luz e aspersão d'água (temperatura do ar não é controlada).

As amostras foram submetidas envelhecimento acelerado por 500 h e 1000 h, que representa respectivamente, 6 e 12 meses de envelhecimento.

4.4.3.4 Perda de massa em n-heptano

Conforme relatado por Madaleno na sua dissertação [33], a avaliação da perda de massa em n-heptano é de grande importância para o estudo dos novos plastificantes. Pois, esse ensaio se baseia na portaria nº105 de maio de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o qual descreve o ensaio de migração total em embalagens que entram em contato direto com alimentos gordurosos. A determinação da resistência química dos plastificantes frente a este solvente é utilizada para aprovações de embalagens para o contato com alimentos. Isso se deve ao fato do solvente n-heptano ser empregado como simulante de produtos gordurosos.

O ensaio de perda de massa em n-heptano consiste na avaliação da variação da massa do corpo de prova, com dimensões conhecidas de 100 x 100 x 3 mm, quando imerso em solvente n-heptano à temperatura ambiente. As amostras foram pesadas em balança analítica de precisão 0,0001g e imersas em recipiente contendo o solvente n-heptano. Ao final de 24 h e 168 h de ensaio, os corpos de prova foram retirados e lavados com água destilada, com o intuito de retirar o excesso de solvente. Após a lavagem estes foram deixados em capela com exaustão forçada de ar por 24 h para então serem pesadas novamente.

4.4.3.5 Perda de massa em estufa

Este ensaio tem por finalidade determinar a perda de massa dos compostos devido à exposição ao calor em estufa num tempo pré-determinado.

Os corpos de prova de 100 x 100 mm foram colocados em estufa com circulação de ar a 70°C e a 105°C por 1 dias e 7 dias. Após esse tempo, os corpos de prova foram pesados em balança analítica antes e após a colocação na estufa nas condições mencionadas acima.

4.4.3.6 Análise de *fogging*

A análise de *fogging* avalia a tendência de materiais plásticos de volatizar substâncias que podem condensar e fixar em outras superfícies quando em uso. Existem dois métodos para avaliação do *fogging*, o primeiro é aquele que avalia a probabilidade do material deixar uma película que origina a dispersão de luz sobre uma superfície de vidro (método reflectométrico); e o segundo método verifica a deposição de material estranho sobre uma superfície de uma folha de alumínio (gravimetria). Esses ensaios são usados principalmente para avaliar os materiais a serem utilizados em interiores de automóveis ou outros veículos. [34].

A amostra de teste é colocada num copo selado - a superfície interna da tampa do recipiente é resfriada, para o método reflectométrico utiliza-se uma tampa de vidro já para o método gravimétrico utiliza-se a folha de alumínio. O fundo do recipiente é colocado num banho de óleo de temperatura controlada durante um determinado período de tempo - tipicamente 3 horas para o método reflectométrico e 16 horas para o método gravimétrico. Para o método reflectométrico, leituras do brilho da tampa de vidro antes do ensaio e após condicionamento a seguir ao teste são comparados. Logo, o valor de *fogging* nesse método é a relação da refletância da placa de vidro sem deposição (x) e com a deposição (Y), como mostra a equação 1:

$$F = \frac{Y}{X} \times 100 \%$$

Equação 1

Onde:

F e o valor de *fogging* (%);

Y e a refletância na placa com depósito;

X e a refletância na placa sem depósito

Para o método gravimétrico, pesos da amostra de ensaio e a folha de alumínio antes do ensaio e imediatamente após o teste são comparados [34].

O *fogging* refletométrico e gravimétrico dos compostos foram realizados conforme norma SAE J1756:2006, em um equipamento modelo HAAKE P2-FOG *Fogging Tester*, fabricado pela Thermo Electron Corporation. A temperatura do banho de aquecimento foi de 100°C e a de refrigeração de 20°C por um período de 16 horas nos dois métodos.

4.4.4 Testes térmicos dos plastificantes

4.4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Os ensaios termogravimétricos foram utilizados para avaliar a estabilidade térmica dos plastificantes. Os ensaios foram realizados em um equipamento da TA Instruments. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente de 25°C até 800°C, em cadinho de alumina, com taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com o proposto, neste trabalho foram avaliados compostos de PVC plastificado com diferentes óleos com o objetivo de verificar a influência do tipo de plastificante sobre as propriedades do composto. A composição foi escolhida conforme descrita na Tabela 3 e baseada nos compostos de PVC flexível que possui alta flexibilidade por necessitarem altos teores de plastificante (60pcr).

5.1 Propriedades físicas

5.1.1 Densidade

Na Figura 32 são apresentados os resultados médios das densidades dos sete compostos de PVC plastificado (com mesmo teor de plastificante) analisados com base na ASTM D792 e a densidade específica dos plastificantes estudados. Observa-se que a densidade dos compostos é influenciada pela densidade do plastificante utilizado na formulação, comportamento esperado, pois nos compostos foi adicionado 60 pcr de plastificante, ou seja, é o aditivo de maior teor na formulação.

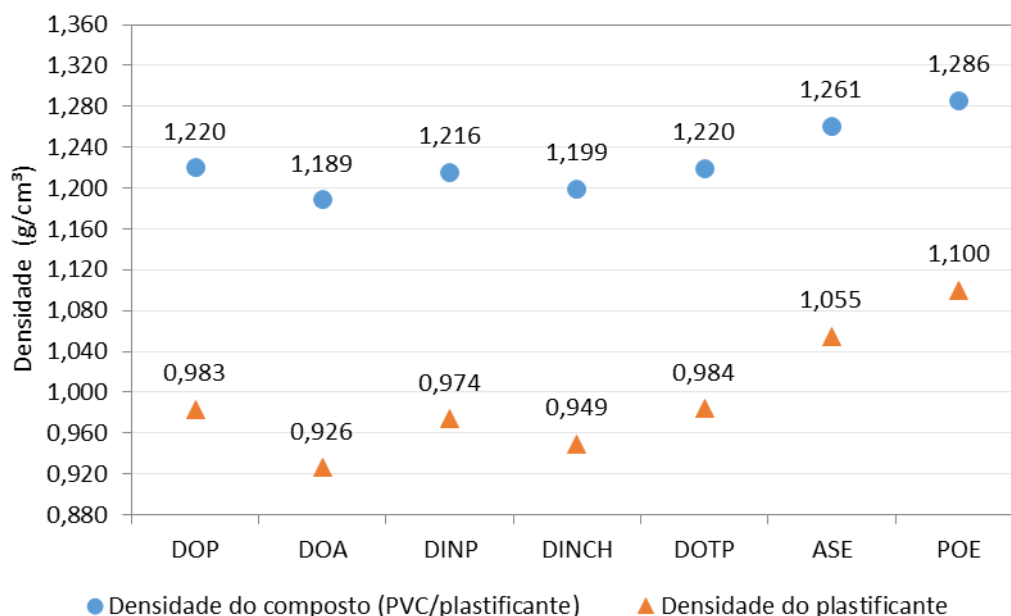


Figura 32: Densidade dos plastificantes informado na especificação do produto e os resultados medidos dos seus compostos (PVC/ plastificante).

Embora todos os compostos tenham o mesmo teor de plastificante, cabe destacar que entre os compostos houve diferença pronunciada de densidade, especialmente os que continham os plastificantes POE e ASE em relação ao plastificante DOP. Estes dois plastificantes são os que apresentaram maior densidade, no POE isto se deve a sua natureza polimérica, cuja estrutura química é composta por macromoléculas e no ASE por ser formado por um éster alquil sulfônico.

Conforme observado por Coltro, Pitta e Madaleno [35], no estudo sobre a evolução de novos plastificantes para aplicações do PVC em filme *stretch* em que o composto com o plastificante polimérico apresentou incremento de densidade relacionada provavelmente pela interação molecular entre a fração polar das moléculas do plastificante e a resina do PVC via ligações de Van der Waals e dipolo-dipolo [35].

5.1.2 Cor

A Figura 33 mostra as diferenças visuais da cor dos plastificantes utilizados na preparação dos compostos estudados. Nota-se que a maioria dos plastificantes apresentou cor similar ao plastificante de referência DOP, exceto o ASE que apresenta visualmente uma diferença de cor em relação aos demais plastificantes, provavelmente esteja influenciado pela sua composição química conter enxofre, visto que esse elemento possui a coloração amarela [36]. Pequenas diferenças na cor dos plastificantes geralmente não afeta a cor do composto, mas um aumento significativo pode ser um indicativo de contaminação do produto, podendo impactar nas propriedades elétricas, bem como na estabilidade a luz ou ao calor [12].

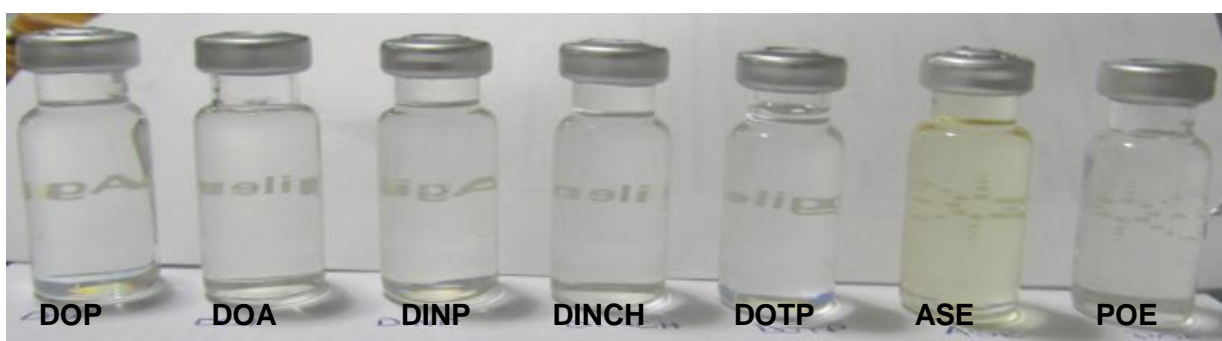


Figura 33: Comparação visual dos plastificantes utilizados nesse trabalho.

Essa diferença visual não foi observada nas placas dos compostos, conforme pode ser visualizado na Figura 34. Todos os compostos apresentam aparência visual similar ao composto com plastificante DOP.

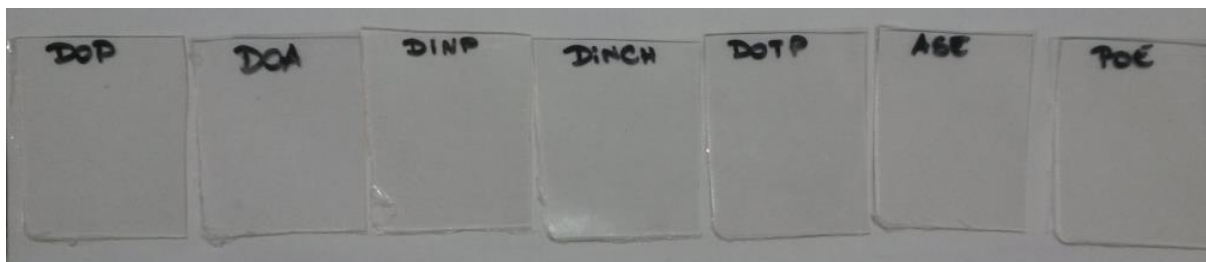


Figura 34: Placas dos compostos de PVC/plastificante

Ribeiro [37], comparou a cor dos plastificantes com a produção dos compostos, observando que as principais diferenças visuais são confirmadas com dados numéricos do sistema CIELab.

Bueno & Ferrer [38], estudaram diferentes plastificantes em plastisol e não foi observada aparente degradação dos compostos durante o processamento, pois as amostras não apresentam diferença relacionada ao amarelecimento.

A percepção visual da cor é uma avaliação subjetiva, por esse motivo foi utilizado métodos instrumentais para mensurar a cor dos compostos. Nesse estudo foi adotado o sistema CIELab, que mensura a cor através de três parâmetros: L, a e b. Os dados obtidos na análise de cor são mostrados na Tabela 4 e apresentados na Figura 35:

Tabela 4: Resultados de cor L*a*b obtidos nos compostos

Composto	L	a	b
DOP	88,58 ± 0,13	-0,73 ± 0,04	5,34 ± 0,13
DOA	88,69 ± 0,40	-0,52 ± 0,03	4,45 ± 0,25
DINP	88,76 ± 0,47	-0,69 ± 0,05	5,24 ± 0,33
DINCH	88,74 ± 0,37	-0,63 ± 0,06	5,27 ± 0,05
DOTP	88,62 ± 0,30	-0,65 ± 0,03	5,71 ± 0,16
ASE	88,56 ± 0,31	-0,74 ± 0,02	6,18 ± 0,45
POE	88,28 ± 0,09	-1,44 ± 0,09	7,82 ± 0,37

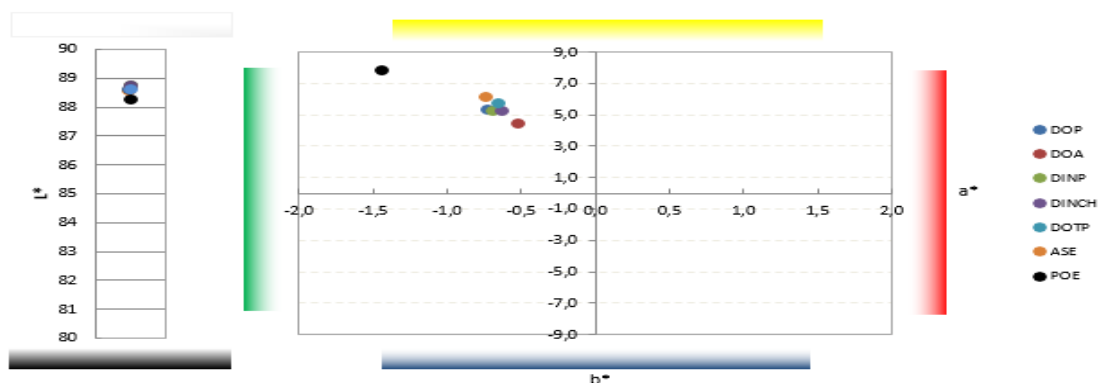


Figura 35: Resultados no sistema de cor CIELab obtidos nos compostos.

No parâmetro L não existe diferença significativa entre as amostras analisadas. Em relação aos demais parâmetros, nota-se que o POE difere das demais amostras tendendo ao amarelo e ao verde, já o DOA apresenta menor parâmetro b.

5.1.3 Opacidade e Brilho

Transparência, opacidade e cor são características importantes para os polímeros. A claridade está associada a quantidade de luz que atravessa o polímero. Essa característica geralmente é definida pelo índice de refração, n de acordo com a seguinte equação (eq. 1): [39]

$$n = \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

β = ângulo de luz refratada

α = ângulo de luz incidente

A maioria dos polímeros apresentam resultados de n de 1,40 a 1,70, que aumenta com a densidade do polímero e com a variação da temperatura [39]. O PVC possui índice de refração de aproximadamente 1,54 [14].

Na

Tabela 5 são apresentados os dados de índice de refração de cada plastificante divulgados pelos seus fornecedores.

Tabela 5: Índice de refração dos plastificantes e do PVC

Materiais	PVC	DOTP	ASE	DINCH	DINP	POE	DOP	DOA
Índice de refração	1,537	1,490	1,499	1,466	1,483	1,476	1,484	1,446
Diferença do índice em relação ao PVC		0,047	0,038	0,071	0,054	0,061	0,053	0,091

As propriedades óticas dos compostos foram analisadas a partir das técnicas de opacidade e brilho a 45°. Os resultados podem ser visualizados na Figura 36.

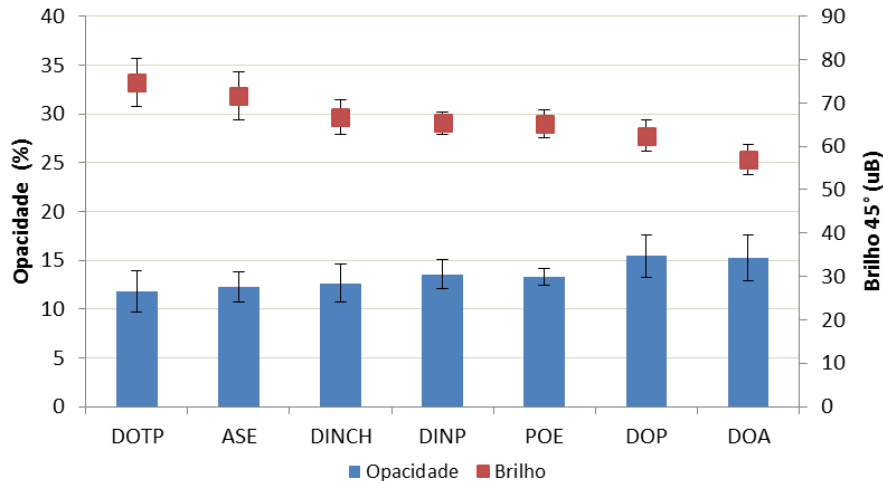


Figura 36: Opacidade e Brilho 45° dos compostos.

Observa-se na Tabela 5 que os maiores resultados de brilho foram obtidos nos compostos com os plastificantes DOTP e ASE que apresentam o índice mais próximo ao PVC, já o menor resultado foi o do DOA. Possivelmente o resultado de brilho está associado a proximidade dos índices de refração do plastificante com o PVC, já que quanto mais próximo for o índice desses componentes melhor será o brilho [18]. Os resultados intermediários de brilho 45° dos plastificantes DINCH, DINP, POE e DOP, possivelmente foram influenciados por outros fatores que interferem na relação dos índices de refração, como menor compatibilidade com o polímero ou maior tendência de cristalização [18].

Yamaguchi e demais autores [40], estudaram as propriedades óticas de blendas poliméricas e concluíram que a diferença no índice de refração de cada fase é o fator mais importante para a transparência das blendas.

A transparência dos compostos não apresenta diferença visual significativa, conforme pode ser observado na Figura 37, todos os compostos apresentaram transparência similar ao DOP. No entanto, os dados mensurados de opacidade indicam que a maior transparência foi apresentada nos compostos com DOTP e ASE possivelmente também relacionado com a maior proximidade do índice de refração desses plastificantes com o índice do PVC.

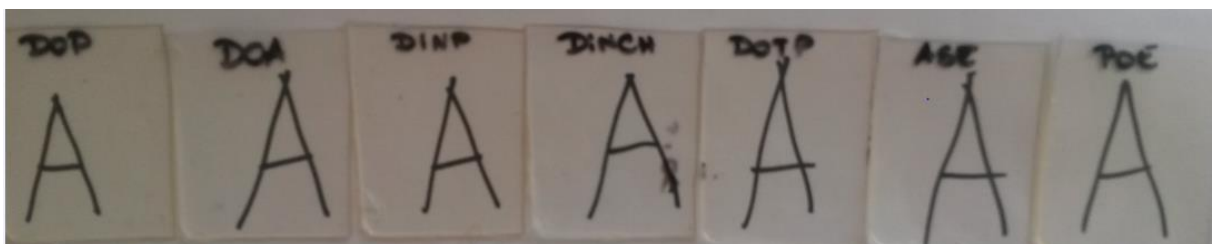


Figura 37: Indicação visual da transparência dos compostos

5.2 Propriedades mecânicas

5.2.1 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A Figura 38 apresenta os resultados de temperatura da transição vítrea (T_g) dos compostos, pela análise das curvas de $\tan \delta$ que é proporcional à taxa da energia dissipada pela energia armazenada, onde é observado um aumento durante a transição entre dois mecanismos de deformação.

Com base na teoria do volume livre, a adição de plastificante cria volume livre, e então reduz a temperatura de transição vítrea do polímero plastificado [18, 41]. A T_g típica do PVC homopolímero está na faixa de 80 a 84°C [42] assim conforme esperado e reportado em alguns estudos o plastificante reduz a T_g do composto [41, 43]. Nota-se que o composto com DOA apresentou a menor T_g , os demais plastificantes apresentaram resultados similares ou superiores ao plastificante DOP.

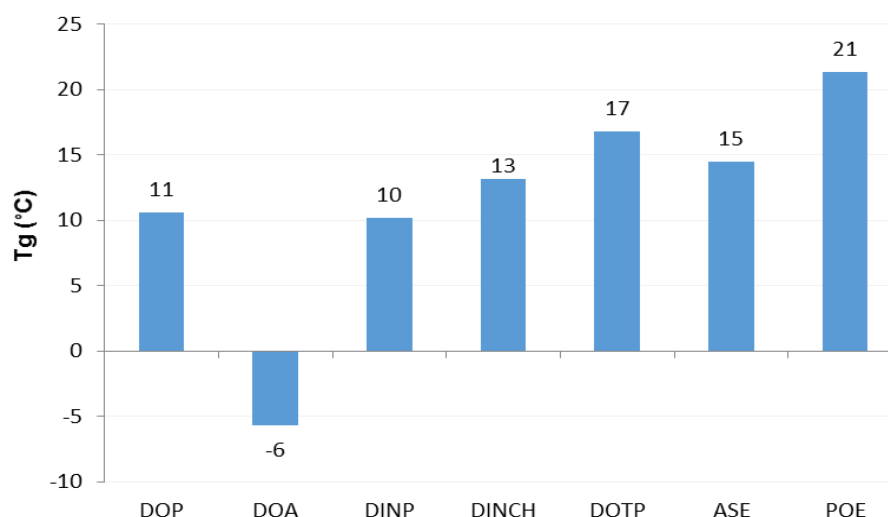


Figura 38: Resultados da T_g dos compostos determinado pelo pico de $\tan \delta$ via DMA

Na Figura 39 observa a faixa de temperatura de transição vítrea dos plastificantes nos compostos estudados. Nota-se que os compostos com plastificantes DOA, DINP, DINCH e DOTP apresentam na curva $\tan \delta$ uma faixa de temperatura de transição mais larga do que os demais plastificantes. As faixas de temperatura de transição larga, sugerem que exista uma microheterogeneidade entre o plastificante e a matriz do PVC, esse comportamento também foi relatado por Madaleno, Rosa, Zawadzki, Pedroso e Ramos [44], em estudos com diferentes plastificantes.

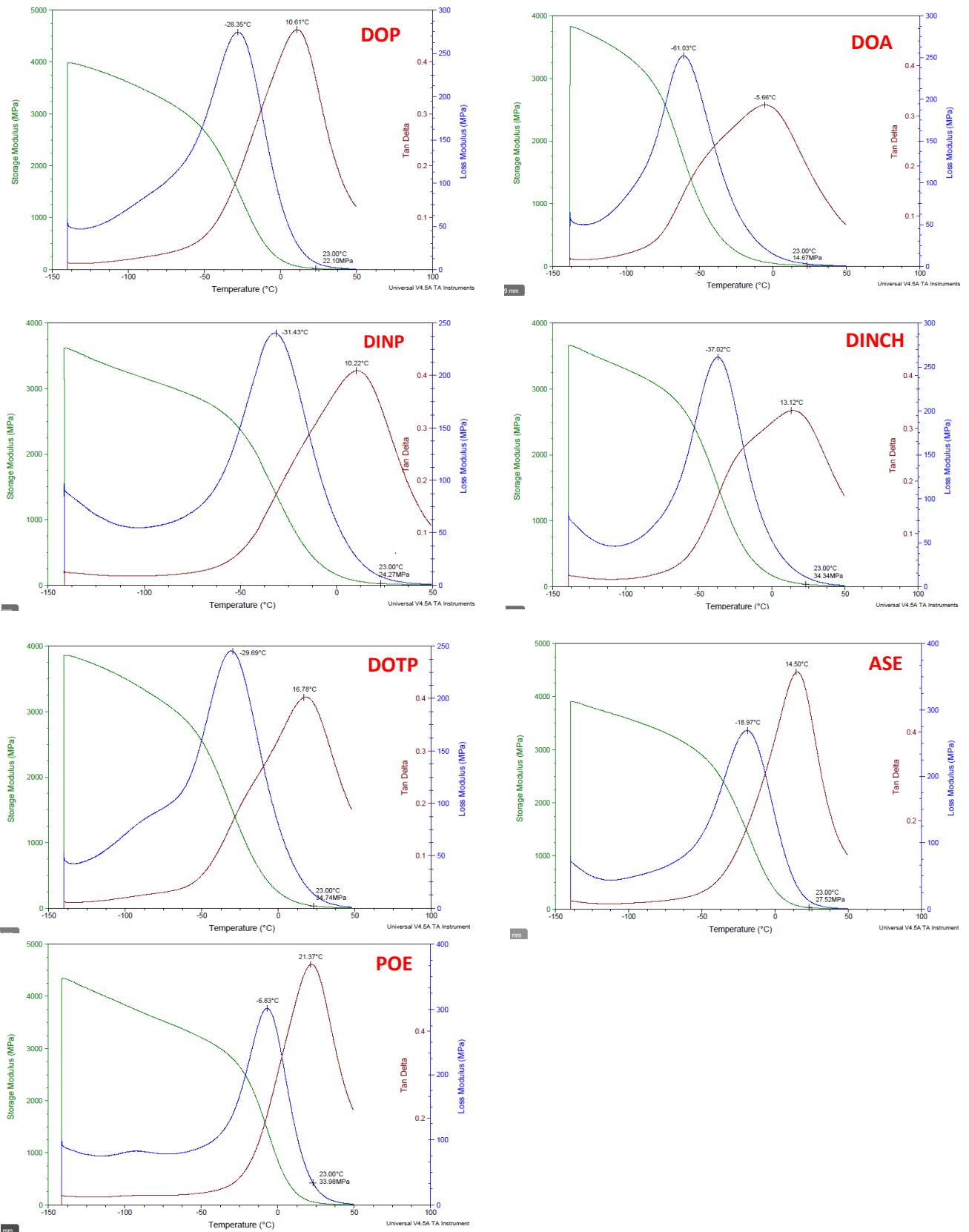


Figura 39: Curvas do DMA

Na Figura 39 nota-se a diferença do perfil do módulo de armazenamento (E'), especialmente a temperaturas menores entre os compostos. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** são apresentados os valores de E' dos compostos a 23°C.

Tabela 6: Módulo de armazenamento (E') a 23°C dos compostos.

Composto	E'
DOP	22,10
DOA	14,67
DINP	24,27
DINCH	34,34
DOTP	34,74
ASE	27,52
POE	33,98

Os resultados da tabela acima indicam que apenas o DOA apresenta o composto com menor rigidez que o DOP. O módulo de armazenamento reflete a capacidade do material em armazenar energia mecânica e resistir à deformação [45]. Brandolt [46], ao analisar as curvas de DMA observou que a presença de plastificante reduz os valores de E' ao longo de toda a faixa de temperatura.

Na Figura 39 nota-se também a diferença do perfil dos compostos. Na Tabela 7 são apresentados os valores de módulo de perda (E'') e do $\tan \delta$ em relação a diferença entre as temperaturas de cada pico (ΔT).

Tabela 7: Resultados do E", Tan δ e ΔT dos compostos

Composto	E"	Tan δ	ΔT^*
DOP	-28,25°C	10,81°C	38,96°C
DOA	-61,03°C	-5,66°C	55,37°C
DINP	-31,43°C	10,22°C	41,65°C
DINCH	-37,02°C	13,12°C	50,14°C
DOTP	-29,69°C	16,78°C	46,47°C
ASE	-18,97°C	14,50°C	33,47°C
POE	-6,83°C	21,37°C	28,20°C

*Diferença entre as temperaturas do E" e Tan δ .

Mendieta-Taboada e demais autores [47], no estudo de filmes comestíveis observaram que a compatibilidade entre o plastificante e a macromolécula pode ser estudada por DMA. A presença de apenas um pico em Tan δ significa que a amostra forma um sistema físico-químico homogêneo, ou seja, uma única fase. Entretanto, a observação de um aumento na abertura da base do pico de Tan δ pode indicar pouca miscibilidade entre o plastificante e o polímero, ou mesmo, a presença de micro heterogeneidades. O ΔT da Tabela 7 corresponde ao máximo das curvas E" x temperatura e Tan δ x temperatura, dessa forma podemos observar que em relação ao DOP apenas o POE apresenta melhor miscibilidade com o PVC.

5.2.2 Tração

A Figura 40 mostra os resultados do ensaio à tração: resistência e deformação na ruptura dos compostos analisados.

Em geral observa-se que, o resultado de tensão reduz e o alongamento aumenta com a incorporação de plastificante nos compostos de PVC [14]. Observa-se maior tensão na ruptura na formulação com o plastificante polimérico, POE, com ASE e DOTP. A menor tensão foi observada no composto formulado com o DOA. No entanto, considerando o desvio das análises podemos concluir que a tensão na ruptura dos plastificantes DOA, DINP e do DINCH são semelhantes à resistência do DOP.

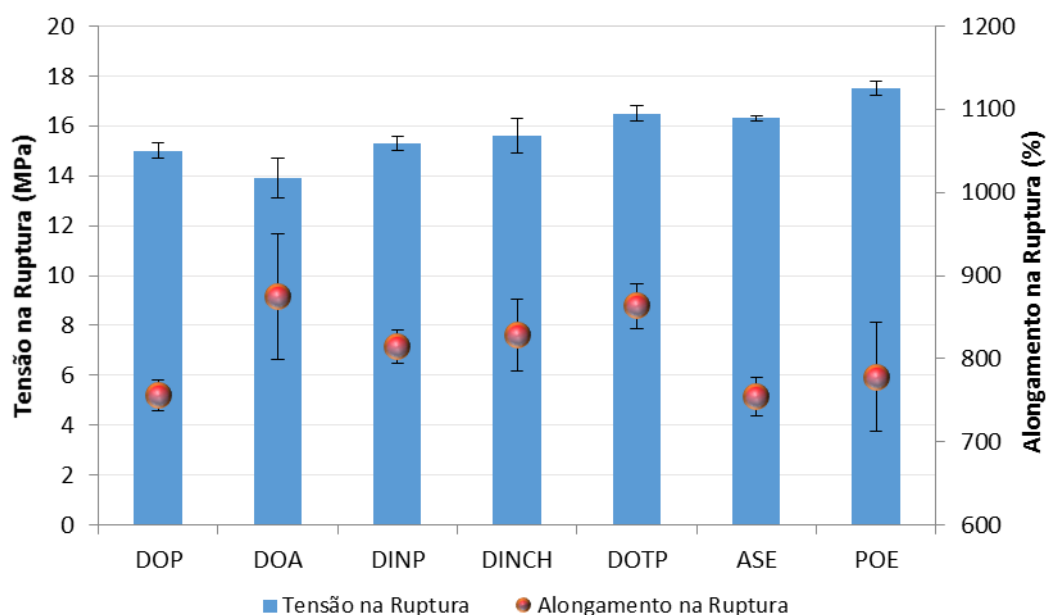


Figura 40: Resultados de tensão e alongamento na ruptura dos compostos

Ramos-diValle [37], avaliou diferentes plastificantes com o PVC e correlacionou a compatibilidade do PVC/plastificante com características de processamento e propriedades mecânicas do PVC plastificado. Nesse estudo Ramos-Di Valle conclui que os resultados de tensão e alongamento na ruptura dependem da transição vítrea do composto (T_g), ou seja, T_g alta acaba aumentando a tensão e reduzindo o alongamento na ruptura.

Conforme mostrado anteriormente, observa-se que dos compostos estudados a formulação com DOA apresenta menor T_g ($-5,7^\circ\text{C}$) e o POE é composto com maior T_g ($21,4^\circ\text{C}$). No entanto os resultados de alongamento desses compostos apresentam o maior desvio padrão, sugerindo maior heterogeneidade nas amostras. Conforme observado por Madaleno e demais autores [44], o maior desvio padrão também pode estar relacionado a maior exsudação de certas formulações.

5.2.3 Módulo aparente de rigidez

Na Figura 41 encontram-se os resultados de módulo aparente de rigidez dos compostos medidos em baixas temperaturas.

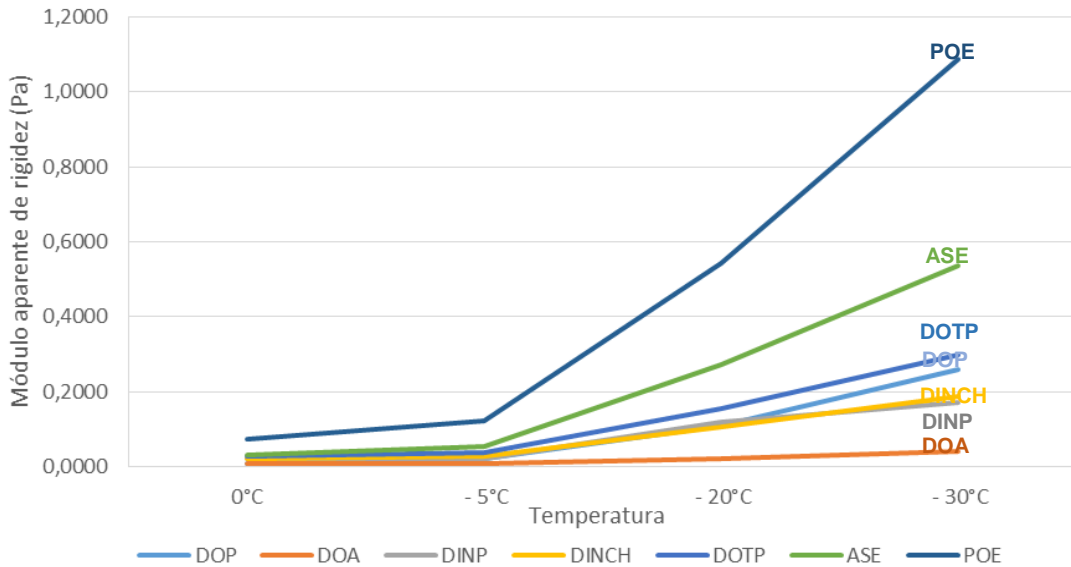


Figura 41: Módulo aparente de rigidez dos compostos em função da temperatura de resfriamento.

Quando a temperatura do PVC plastificado é reduzida o seu módulo aumenta, ou seja, torna-se progressivamente mais duro e quebradiço [14].

Na Figura 42 pode-se observar a relação entre a Tg dos compostos com o módulo de rigidez em função da temperatura, ou seja, os compostos com menor Tg possuem menor rigidez em baixa temperatura [30]. Observa-se também que os compostos com POE, ASE e DOTP apresentam maior rigidez em baixas temperaturas que o composto de DOP. Os demais plastificantes nas condições da análise apresentam menor rigidez que o DOP, no caso do DINP e do DINCH essa diferença no módulo é observada apenas em -30°C.

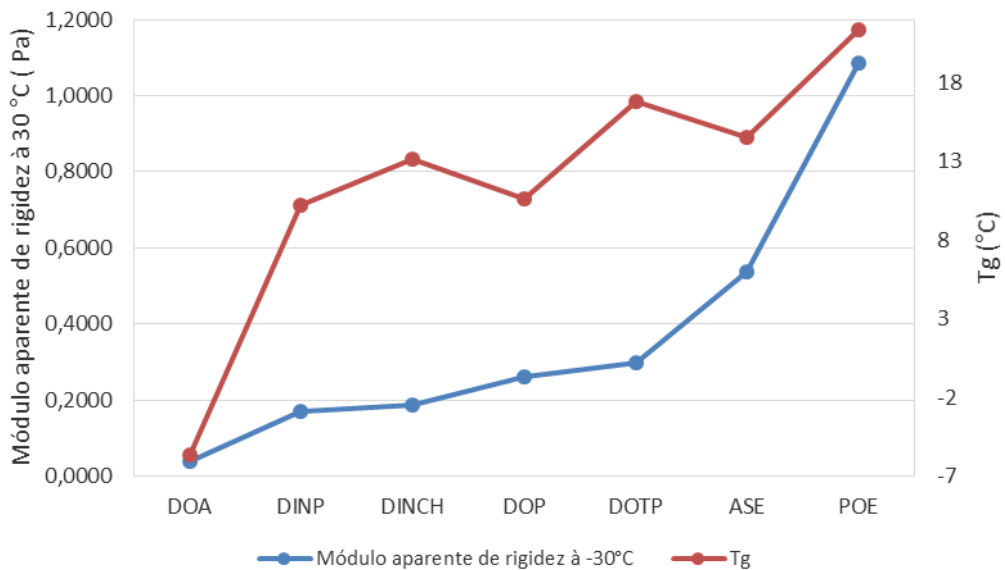


Figura 42: Relação da Tg dos compostos com o seu módulo de rigidez.

Plastificantes de baixa polaridade que não possui anel aromático têm maior grau de liberdade rotacional do que outros plastificantes com elevada polaridade e massa molar semelhante. Assim, diésteres alifáticos dos ácidos adípico, azelaico, sebácico e ácidos são muito eficazes na melhoria do desempenho a baixa temperatura de PVC flexível. Outro ponto importante para o desempenho a baixa temperatura é realizado pela porção de álcool de ésteres, quanto maior for a linearidade da cadeia do plastificante, melhor será o seu desempenho a baixa temperatura [48].

Conforme esperado o DOA apresentou melhor desempenho a baixa temperatura, pois os ésteres dibásico alifáticos, tal como os adipatos, contribuem com boas propriedades mecânicas a baixa temperatura. A estrutura química contribui para melhorar a propriedade em baixa temperatura tipicamente utilizada em plastisol de baixa viscosidade, devido a sua baixa viscosidade, da mesma forma sua tendência de reduzir a solvatação da resina de PVC [49].

5.2.4 Dureza

A Figura 43 mostra os valores de dureza, medidos na escala Shore A, para o PVC formulado com diferentes tipos de óleos plastificantes. Nessa Figura observa-se que a eficiência do plastificante pode ser quantificada em função da dureza [49]. Assim os resultados de dureza Shore A dos compostos avaliados indicam que os plastificantes DINCH, DOTP, ASE e POE apresentam menor eficiência de plastificação do que o DOP, na concentração usada neste estudo (60 pcr). Consequentemente, o DOA apresentou maior eficiência pois a sua dureza foi a menor. A presença do plastificante na formulação reduz a dureza devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas [50], logo possivelmente o composto com o DOA apresenta maior flexibilidade, já que a eficiência da plastificação depende do grau de volume livre da matriz do PVC [35]. Conforme observado por Haciko e Rodolfo [51] no estudo sobre a influência dos plastificantes de origem vegetal existe uma relação direta com a dureza e as análises de flexibilidade do composto, já que a eficiência na plastificação está relacionada a interação entre a matriz polimérica e o plastificante, que promove um aumento na distância entre as cargas eletrostáticas presentes na estrutura da molécula do PVC.

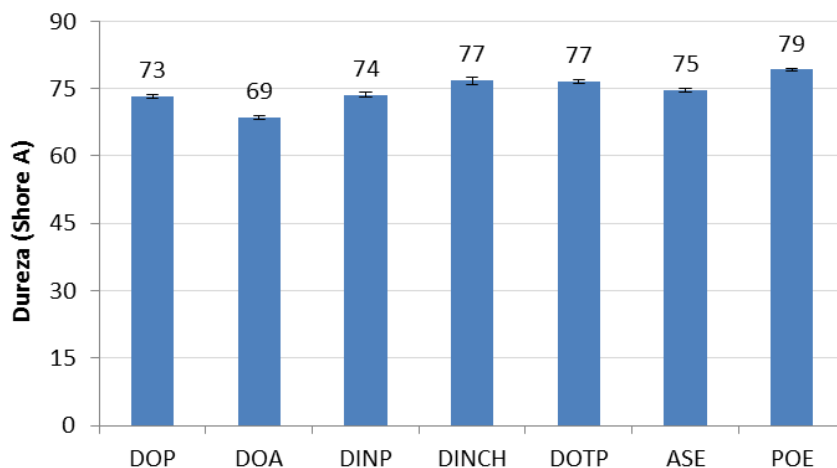


Figura 43: Dureza Shore A das amostras de PVC com diferentes plastificantes

5.2.5 Absorção de plastificante a quente

Na Tabela 8 são apresentados os valores de tempo de absorção dos diferentes plastificantes em estudo.

Tabela 8: Tempo de absorção do plastificante à quente

Plastificante	Tempo de absorção (s)
ASE	830
DOP	1030
DINP	>1170
DINCH	>1170
DOA	850
DOTP	>1175
POE	NA*

*NA: não foi analisado por dificuldade no escoamento do plastificante, por ser de origem polimérica.

A maior viscosidade do plastificante POE impediu a realização da sua avaliação em relação a absorção a quente, visto que o mesmo não escoou pelo funil de dosagem do equipamento. Nota-se que plastificantes ASE e o DOA apresentaram absorção mais rápida que o DOP. Já os plastificantes DINP, DINCH e DOTP não foram completamente absorvidos até o tempo máximo da análise de 1500 s. Logo, esses resultados indicam que esses plastificantes possuem incorporação no PVC mais lenta, podendo causar problemas futuras na aplicação final em caso de absorção incompleta.

A Figura 44 mostra a curva do tempo de absorção do DINCH em relação ao DOP que indica o seu torque praticamente constante até o término da análise. Carvalhais [52], no estudo referente ao comportamento de absorção de resinas de PVC com diferentes plastificantes concluiu que a viscosidade do plastificante tem relação com o tempo de absorção do plastificante a frio, mas não tem relação com a absorção à quente sendo a variável mais importante a temperatura inicial do plastificante.

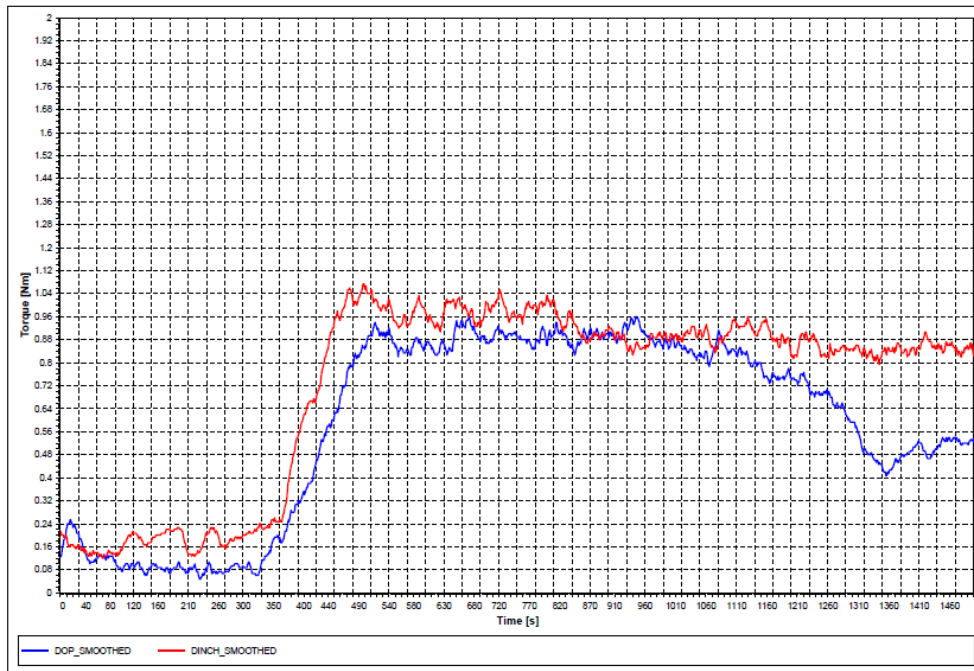


Figura 44: Torque em função do tempo de absorção do DINCH em relação ao DOP.

No presente estudo também não foi encontrada correlação entre a viscosidade do plastificante e o seu tempo de absorção a quente, visto que o DOP possui viscosidade menor que o ASE, mas tempo de absorção maior. E quando comparado com o DOTP, nota-se que o tempo de absorção do DOP é menor mesmo com a viscosidade maior. Na Tabela 9 são apresentadas as viscosidades típicas dos plastificantes medidos a 20°C pelos seus fabricantes.

Tabela 9: Viscosidade dos plastificantes

Plastificante	Viscosidade à 20°C (cP)
DOP	85
DOA	15
DINP	100
DINCH	52
DOTP	63
ASE	125
POE	2200

5.2.6 Gelificação e fusão

A avaliação do comportamento dos compostos, em relação a sua gelificação e fusão é de grande importância, pois está relacionada com a avaliação de etapa de processamento dos compostos estudados. A Figura 45 apresenta as curvas de torque em função do tempo, onde observa-se que a formulação com o POE apresenta maior torque de estabilização e com DOA menor torque, esse comportamento pode estar relacionado com a viscosidade do fundido. Conforme abordado por Madaleno [Erro! Indicador não definido.], o torque de estabilização está associado a viscosidade do fundido, assim, a formulação com DOA tem menor viscosidade do fundido que as demais formulações.

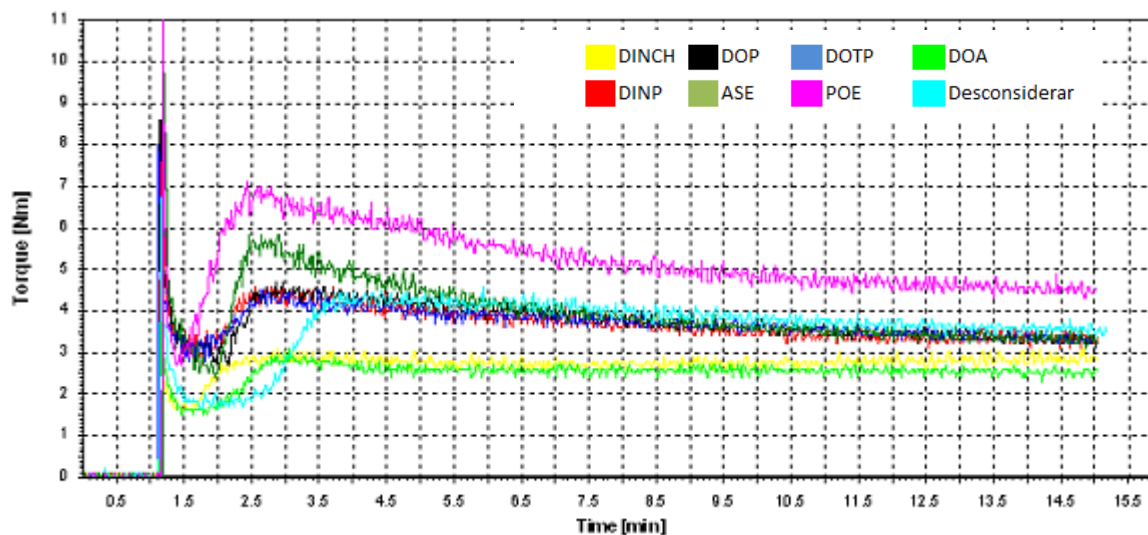


Figura 45: Resultados de gelificação e fusão

Ramos-diValle [37], comenta que a viscosidade dos plastificantes é diretamente proporcional a viscosidade do PVC plastificado. Assim das formulações analisadas neste trabalho, o plastificante com menor viscosidade é o DOA (15 cP) que apresentou menor

torque de estabilização, já o maior torque foi observado no POE que apresenta a maior viscosidade (2200 cP).

Em relação ao DOP, o DINCH e o DOA apresentaram menor torque de estabilização e o POE maior. Os demais plastificantes apresentaram comportamento similar ao DOP.

Os dados da análise de gelificação e fusão são apresentados na Tabela 10, onde é possível verificar as magnitudes dos resultados em ambas as etapas do processo, onde o menor tempo de gelificação e fusão foi no composto com o plastificante POE que tem maior viscosidade (Tabela 9).

Tabela 10: Resultados de gelificação e fusão dos compostos

Compostos	Gelificação			Fusão		
	Tempo (min)	Torque (Nm)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Torque (Nm)	Temperatura (°C)
DOP	0,9	2,8	135	1,9	4,4	141
DOA	0,5	1,6	131	1,9	2,9	141
DINP	0,6	2,9	133	1,6	4,4	141
DINCH	0,4	1,8	134	1,8	2,9	140
DOTP	0,4	3,0	134	1,7	4,3	140
ASE	0,7	2,7	135	1,5	5,8	141
POE	0,3	3,0	138	1,5	6,8	141

5.3 Propriedades térmicas

5.3.1 Termogravimetria dos plastificantes

Na Figura 46 é apresentado as curvas de perda de massa em função da temperatura (termogravimetria-TGA) e do diferencial (DTG) dos plastificantes utilizados nesse estudo.

Observa-se que as maiorias dos plastificantes apresentaram um só evento de decomposição térmica, a exceção dos plastificantes ASE e POE que apresentaram dois eventos de decomposição.

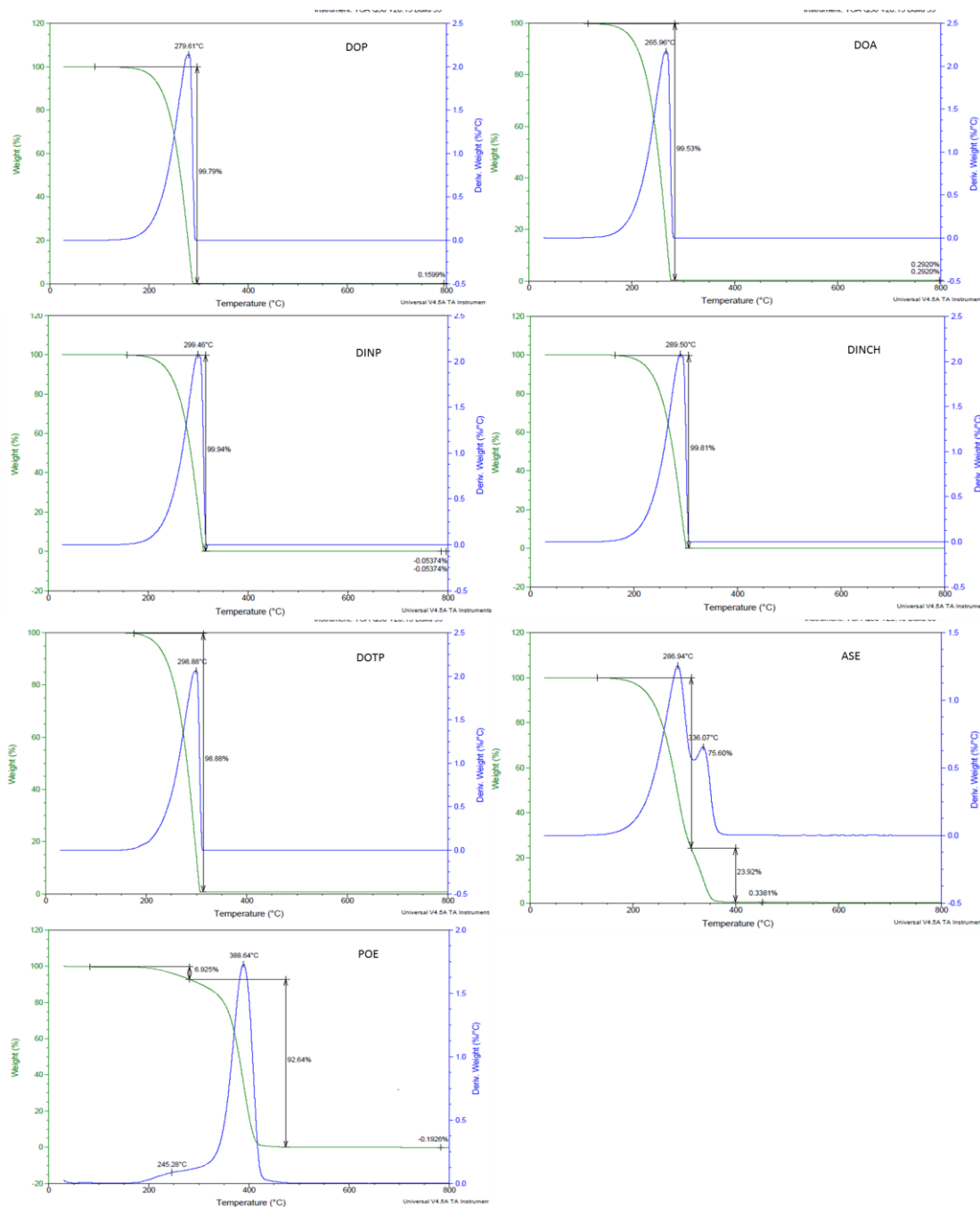


Figura 46: Curvas de TGA dos plastificantes usados.

Na Tabela 11 são apresentadas as temperaturas iniciais (T_i e T_{onset}) e finais (T_{endset}) de decomposição térmica dos plastificantes que foram determinadas das curvas TG. Também são mostradas as temperaturas de máxima perda de massa, que foram identificadas através dos picos das curvas de DTG, de cada estágio de decomposição. Foi constatado diferença na estabilidade térmica dos plastificantes analisados, sendo que o DINP, DINCH e o DOTP foram mais estáveis que os plastificantes DOP, DOA, ASE e POE.

Tabela 11: Resultados das análises térmicas TG e DTG dos plastificantes

Plastificante	TG			DTG
	*T _i (°C)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{máx} (°C)
DOP	128,3	204,6	387,5	279,6
DOA	100,0	186,5	276,7	266,0
DINP	163,2	228,9	305,6	299,5
DINCH	150,3	225,9	298,2	289,5
DOTP	131,4	222,7	304,1	298,9
ASE	134,6	226,9	396,7	286,9 / 337,0
POE	129,0	237,6	468,2	254,3 / 388,6

(*): temperatura no primeiro ponto de inflexão da curva de TG.

Assim a análise de termodecomposição dos plastificantes puros tem relação direta com o comportamento da decomposição dos compostos. Logo, pela Tabela 10 os compostos terão a seguinte ordem de estabilidade térmica POE > ASE > DINP > DOTP > DINCH > DOP > DOA. Logo, o composto com DOP provavelmente terá melhor estabilidade apenas em relação aos compostos com DOA. Nota-se que os plastificantes POE e ASE possuem dois estágios de degradação.

Pita e Monteiro [53], avaliaram misturas de PVC com o plastificante DIDP e o DOP em diferentes teores por DSC e TG. Nesse estudo, foram discutidas as diferenças da estabilidade térmica dos sistemas avaliados. Os autores verificaram que conforme a literatura apresenta o composto de PVC/ plastificante possui perda de massa em três estágios, no estágio inicial da decomposição do PVC (perda de HCl) ocorre a 200-260°C, com perda de 3% em massa. O segundo estágio, associado com maior parte da desidro-halogenação ocorre a 280 – 440°C, com perdas de 61%. O terceiro estágio está associado à decomposição da estrutura da cadeia principal e ocorre na faixa de 440-550°C, com perdas de 27%. E ao comparar a influência dos plastificantes, observaram que os mesmos influenciam no comportamento da primeira etapa de perda de massa e que a estrutura do plastificante pode ter a capacidade de alterar o curso da decomposição.

5.4 Degradação

5.4.1 Estabilidade térmica dinâmica

A estabilidade térmica dinâmica é mensurada no reômetro de torque e determinada quando a curva de torque aumentar após a estabilização indicando o início da degradação [49]. A Figura 47 apresenta as curvas da degradação térmica dos compostos medidos nesse estudo.

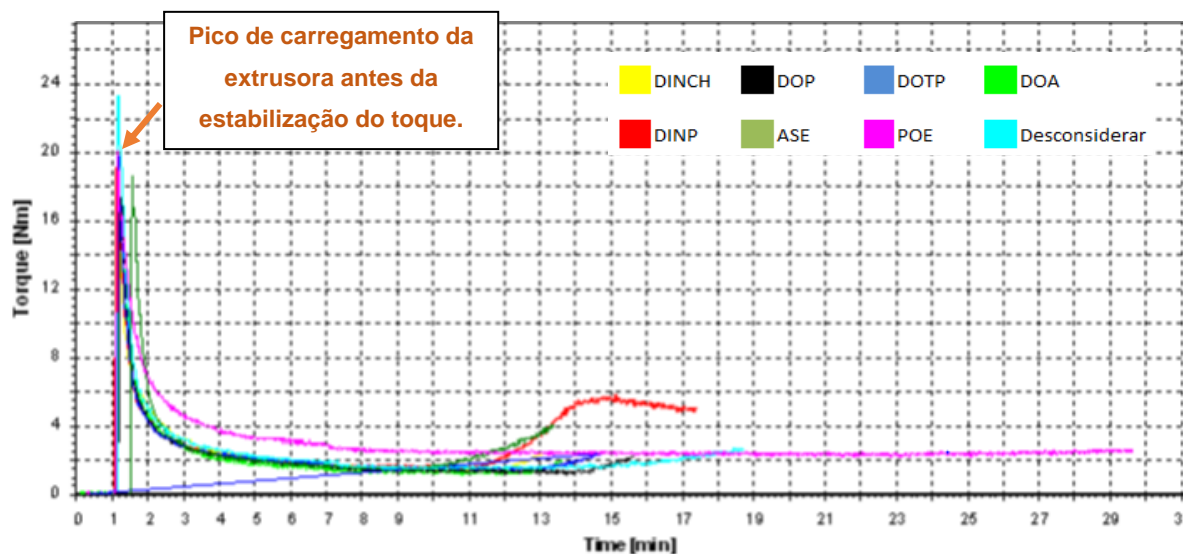


Figura 47: Degradação térmica dinâmica

Observa-se que o POE possui o maior torque em relação aos demais compostos, conforme já evidenciado na análise de gelificação e fusão. O primeiro plastificante a indicar indícios de degradação foi o ASE, seguido pelo DINP. Nesse ensaio o DOP foi o segundo plastificante mais estável, seguido pelos compostos com o DOA e DOTP que apresentaram resultados similares ao DOP.

Na Tabela 12 são apresentados os dados obtidos da figura acima, onde verifica-se que o plastificante polimérico POE não apresentou evidência de degradação até o final do ensaio, corroborando com o seu maior resultado de $T_{máx}$ na análise de TGA.

Tabela 12: Dados da estabilidade térmica dinâmica dos compostos.

Compostos	Estabilidade térmica		
	Tempo (min)	Torque (Nm)	Temperatura (°C)
DOP	12,7	1,2	184
DOA	11,4	1,2	184
DINP	9,9	1,6	184
DINCH	10,5	1,5	185
DOTP	11,9	1,6	184
ASE	7,8	1,5	184
POE	*	*	*

*Sem evidência de degradação térmica.

5.4.2 Estabilidade térmica estática

A Figura 48 apresenta as imagens da variação da cor na luz visível e na região UV dos compostos de PVC estudados após serem submetidas à temperatura de 210°C por até 60 min.

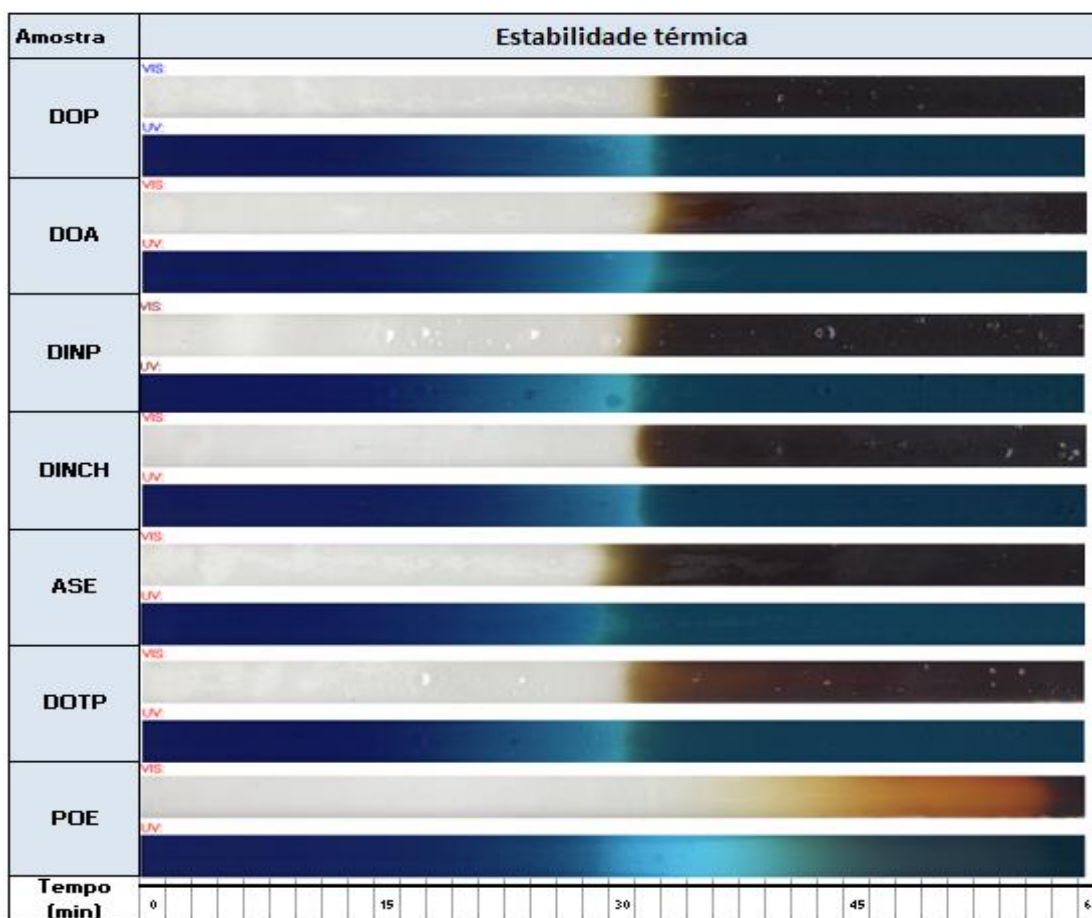


Figura 48: Imagens fotografadas sob luz visível e na luz ultravioleta dos compostos expostos a temperatura 210°C por até 60 min

*Vis: Luz visível e UV: região da luz UV

A Figura 48 indica que o composto com o plastificante polímeros, POE, apresenta a menor variação de cor em comparação com os demais plastificantes. Logo, podemos concluir que é o composto com maior estabilidade térmica estática. O mesmo comportamento foi observado na estabilidade dinâmica. Os demais compostos com os diversos plastificantes apresentaram comportamento similar ao DOP.

O PVC sofre o mecanismo de degradação sem cisão de cadeia principal, assim o rompimento da ligação do carbono da cadeia principal com um substituinte (-C-R), seguido da quebra de uma ligação C – H e formação de uma ligação dupla C = C pode ocorrer. Dessa forma, não se observa uma redução da massa molar média do polímero, mas uma mudança acentuada em suas propriedades químicas e físicas. A reação é auto catalítica e propaga-se formando uma sequência de ligações duplas conjugadas. O efeito macroscópico mais evidente é a formação de cor em luz visível. Já a ligação dupla C=C isolada não absorve luz na região do visível, mas a propagação desta reação de degradação provocará à formação gradual de sequências de ligações duplas conjugadas e a partir de quatro ligações C=C conjugadas a absorção já ocorre na região do ultravioleta e acima de oito na região do visível, causando a mudança de uma cor amarelada para o vermelho em função do tempo [54].

5.4.3 Perda de massa

5.4.3.1 Perda de massa em n-heptano - Resistência química

A Figura 49 mostra os resultados de extração através do solvente n-heptano para os diferentes compostos avaliados.

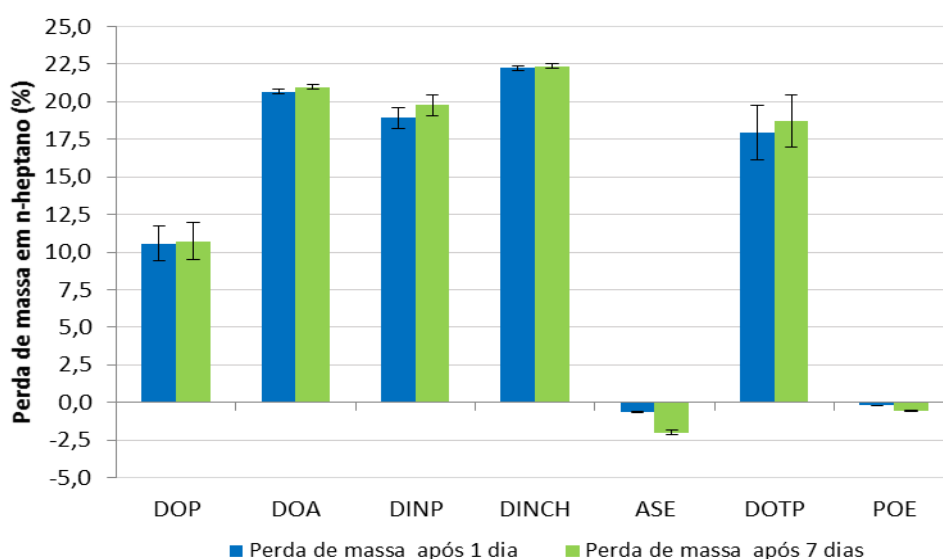


Figura 49: Perda de massa em n-heptano

Quando o PVC plastificado entra em contato com outros materiais, os plastificantes podem migrar. A taxa de migração depende da estrutura do plastificante e da natureza do material em contato. Essa taxa está relacionada com a força de solvatação do solvente em relação ao plastificante. A água extrai o plastificante do PVC devagar, já óleos são um pouco mais agressivos, enquanto os solventes orgânicos de alta massa molar são bem agressivos. O tamanho da cadeia do plastificante é um fator importante na resistência de migração ou extração do plastificante. Com o aumento da molécula do plastificante, existe a tendência de reduzir a sua migração ou extração, por isso plastificantes poliméricos são bastante resistentes. Dentro de uma determinada série de ésteres, plastificantes ramificados oferecem melhor resistência a extração e migração que os plastificantes lineares [30].

Os resultados indicam que o plastificante polimérico POE e o ASE, possuem maior resistência química em n-heptano que os demais plastificantes analisados. Considerando o DOP como referência, nota-se que os plastificantes DOA, DINP, DOTP e DINCH apresentaram menor resistência química.

Segundo Wilson [55] (1995 apud Madaleno [Erro! Indicador não definido.], 2009) o efeito verificado no PVC flexível imerso em solventes orgânicos está relacionado à taxa de absorção do solvente pela amostra versus a perda do plastificante para a superfície em contato com o solvente. Esta taxa depende respectivamente da massa molar e da polaridade do solvente frente ao plastificante empregado. Assim, a extração do plastificante irá depender também de sua natureza química frente à do solvente empregado, propiciando maior ou menor difusão destes frente à matriz polimérica. Logo, possivelmente os plastificantes ASE e POE apresentaram à taxa de absorção do solvente maior que a perda de plastificante aumentando a sua massa em função do tempo em contato com o solvente.

Yu e Selvadurai [56], concluiu no seu estudo que a exposição da membrana de PVC num líquido orgânico resulta em dois processos sincronizados, sendo o primeiro a difusão do líquido para dentro da membrana de PVC e o segundo processo ocorre mais lento pela perda do plastificante de maneira difusiva.

5.4.3.2 Perda de massa em estufa

Os valores da perda de massa dos compostos em estufa após 1 dia e 7 dias sob a temperatura de 70°C e 105 °C, foram obtidos por gravimetria e estão representados na Figura 50 e Figura 51.

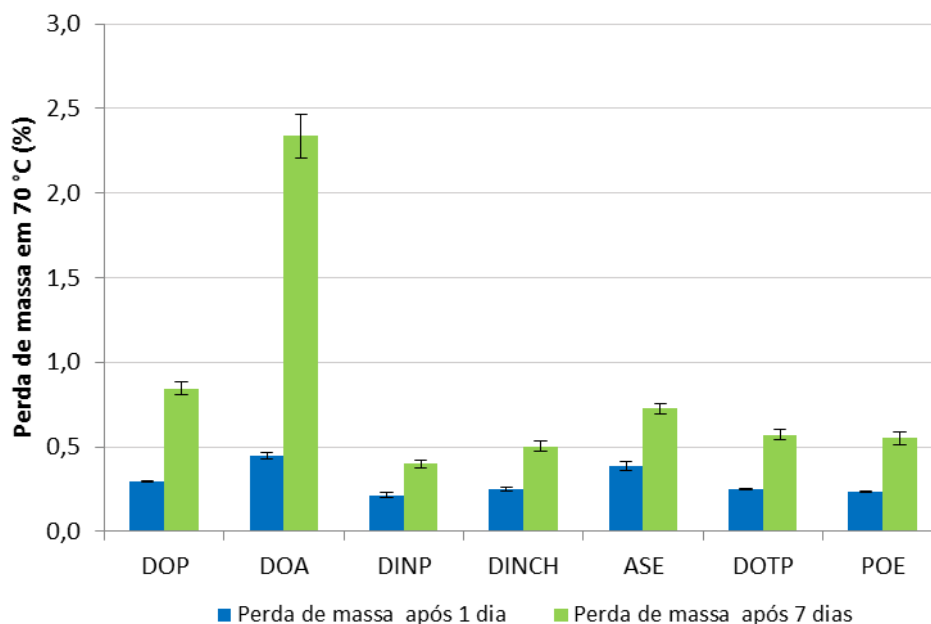


Figura 50: Perda de massa dos compostos em estufa à 70°C

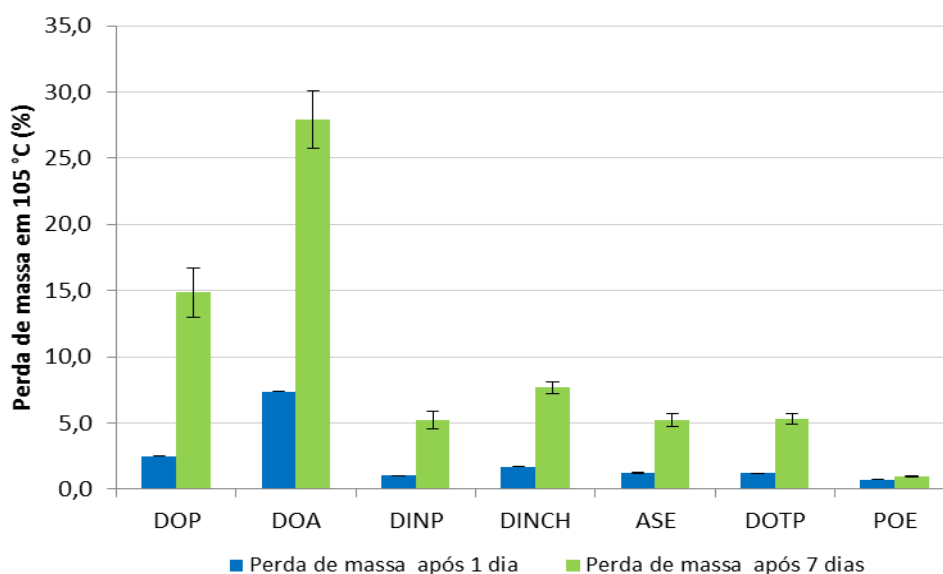


Figura 51: Perda de massa dos compostos em estufa à 105°C

A perda de massa em função da temperatura pode ser o resultado da degradação com volatilização dos componentes dos plastificantes, evaporação do plastificante, ou degradação e volatilização de outro componente da mistura [18].

Os resultados de ambas as figuras indicam que o composto com DOA e DOP sofreram uma perda de massa maior do que os demais plastificantes. Portanto, esses plastificantes são extraídos com maior facilidade do PVC em altas temperaturas.

Na Figura 52 são mostrados os resultados da perda de massa dos compostos com os diversos plastificantes (colunas) com a Tonset (linha) dos plastificantes. Nota-se uma correlação inversa entre a Tonset dos plastificantes e a perda de massa dos compostos na condição de 105°C por 7 dias.

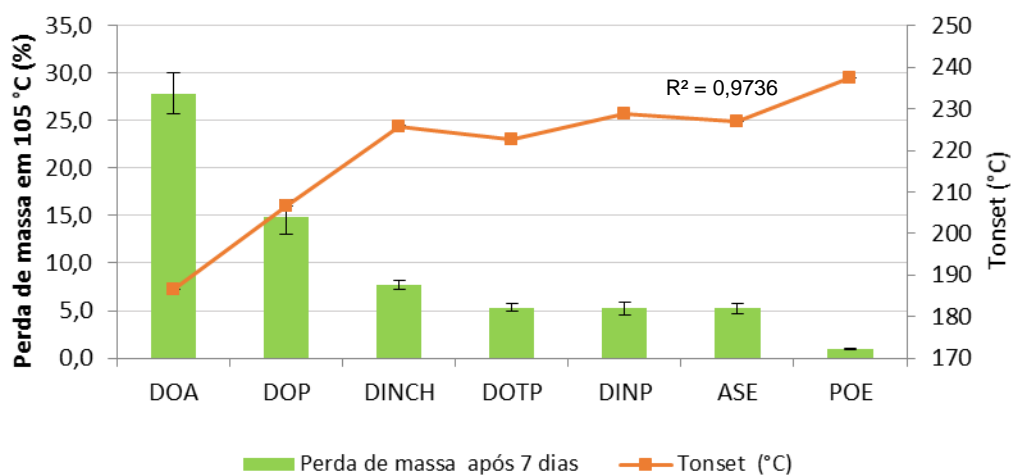


Figura 52: Relação da perda de massa dos compostos com o Tonset do plastificante

Hociko e Rodolfo [51], no estudo com plastificantes de origem vegetal concluíram que o plastificante a base de óleo de soja apresenta alta volatilidade quando realizado o teste de perda de massa, possivelmente devido a baixa compatibilidade com o polímero e a sua alta volatilidade. Logo, provavelmente o DOA apresenta maior perda de massa que o DOP, pois tem o menor tamanho de molécula entre os plastificantes avaliados, além disso não possui anel aromático, essas características influenciam na compatibilidade com o PVC.

A literatura comenta que todos os ésteres dibásico alifáticos, tal como: os adipatos, contribuem com boas propriedades a baixa temperatura. No entanto, prejudicam a compatibilidade em PVC e a difusão controlada da perda de plastificante no produto final [49]. Os demais plastificantes apresentaram menor perda de massa que o plastificante de referência DOP.

5.4.4 Envelhecimento câmara UV

Aplicações como as automotivas especifica boa estabilidade da cor em exposição à luz ultravioleta [12]. Assim a Figura 53 mostra a coloração das amostras em exposição à luz UV (340 nm) durante 500 h e 1000 h. As amostras analisadas mostram que existe diferença de desempenho entre os plastificantes estudados. Logo, o composto com DOA apresenta maior eficiência na proteção à degradação fotoquímica do PVC pela exposição a UV. Na avaliação de 1000h, que equivale a aproximadamente 1 ano de envelhecimento.

Observa-se também que o DOTP também apresenta melhor estabilidade do que os outros, similar ao DOP e inferior ao DOA. Os demais plastificantes apresentam menor proteção à degradação do PVC quando comparados ao DOP.

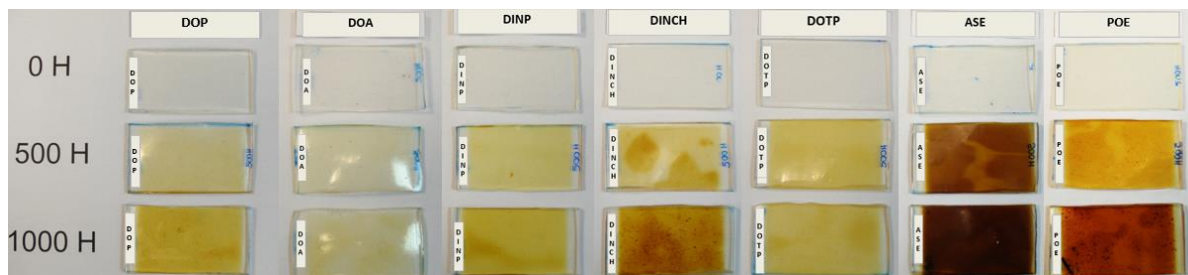


Figura 53: Amostra dos compostos antes e após a exposição UV

A absorção de comprimentos de onda próximos da região ultravioleta leva a quebra das cadeias e a concomitante perda de desempenho nas propriedades físicas e descoloração do PVC. Sob a irradiação UV, e na presença de oxigênio e umidade, o PVC inicia uma rápida desidrocloração e processo de peroxidação com a formação de polieno [57].

Esse efeito foi constatado pelo Rahman e Brazel, em seu estudo observou que após a exposição ao UV ocorreu separação de fase entre o PVC e o plastificante a base de líquido iônico, resultando em regiões opacas na lateral das amostras. Essas amostras foram analisadas por microscopia comprovando a diferença de fase, e os autores atribuíram esse efeito aos parâmetros de solubilidade e compatibilidade do plastificante e o PVC em nível molecular [58].

Chen, Collin e Hankett, [57] também realizaram um estudo sobre a alteração da estrutura molecular do PVC plastificado após a exposição a luz UV. Nesse estudo verificaram que quando o PVC plastificado fica exposto em ondas curtas (254 nm) ocorrem as maiores alterações moleculares da superfície das amostras, resultando no aumento da hidrofília e o decréscimo do conteúdo de CH_3 com o aumento do tempo de exposição até 5h. Em contraste, quando expostas durante o mesmo tempo em ondas longas (365 nm) o teor molecular e a ordenação nas superfícies dos plásticos permaneceu relativamente inalterado, ou seja, a incorporação do plastificante DOP ajudou a proteger as cadeias do PVC da degradação [59].

5.4.5 Efeito *fogging*

O efeito *fogging* está relacionada à volatilidade do plastificante que é de grande interesse da indústria automobilística por causa da possível redução da visibilidade do pára-brisa devido à condensação de óleos [42].

Nesse estudo foi realizada a avaliação do efeito *fogging* pelos métodos refletométrico e gravimétrico. O primeiro é adequado quando usuários dão importância à perda de visibilidade causada pela substância volátil no interior do automóvel, já o segundo método é adequado para os usuários que precisam avaliar as influências de substâncias voláteis perigosas para a saúde humana [60].

Os resultados obtidos nos ensaios de *fogging* refletométrico dos compostos com diferentes tipos de plastificantes estão listados na Tabela 13 com leituras após 16 h do ensaio.

Tabela 13: Resultados de *fogging* reflectométrico dos compostos

Composto	Reflectância (%)
DOP	80,2
DOA	80,8
DINP	91,4
DINCH	89,1
DOTP	78,7
ASE	86,3
POE	97,1

A indústria automobilística utiliza para o método refletométrico como especificação o range de 60% até 90% [61].

Considerando uma especificação média para o método refletométrico de mínimo 75%, todos os plastificantes atingem plenamente. Já se for considerada mínimo 90%, apenas o DINP e POE estão conforme a especificação.

Ribeiro [37], no seu estudo com diferentes plastificantes observou a diminuição no valor de *fogging* dos compostos com o aumento da estabilidade térmica do plastificante (aumento do Tonset). Conforme mostra a

Figura 54, não foi observado o mesmo comportamento nas amostras avaliadas no presente estudo, pois o coeficiente de correlação está baixo aproximadamente 50%.

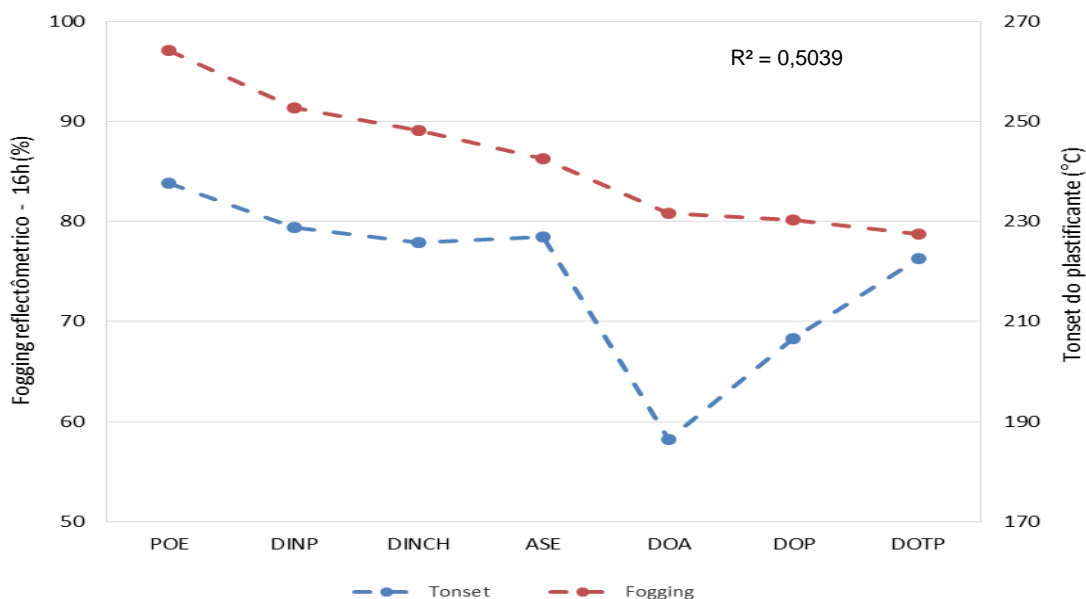


Figura 54: Tonset dos plastificantes e os valores *fogging* dos compostos

Titow [42] relata que para atingir 90% de refletância é necessário utilizar plastificantes como os trimelitados, ftalatos de alta massa molar ou outros plastificantes também de alta massa. Normalmente plastificantes poliméricos são inadequados se tiver ramificações de baixa massa molar. No presente estudo, o plastificante com melhor resultado de refletância foi o polimérico que não apresenta ramificações de baixa massa.

A indústria automobilística utiliza para o método gravimétrico como especificação um range de 3,0 mg até 7,0 mg [61]. Na Tabela 14 são apresentados os resultados de *fogging* dos compostos pelo método gravimétrico, onde é possível verificar que os maiores valores de *fogging* gravimétrico foram para os compostos com os plastificantes DOA e ASE.

Tabela 14: Resultados de *fogging* gravimétrico dos compostos

Composto	<i>Fogging</i> gravimétrico - (mg)
DOP	5,8
DOA	13,3
DINP	2,6
DINCH	3,3
DOTP	3,6
ASE	11,4
POE	3,2

Para uma melhor análise comparativa de estes resultados com perda de massa em estufa, na Figura 55 é observado uma relação direta com a perda de massa em estufa, conforme coeficiente de correlação de 0,9872.

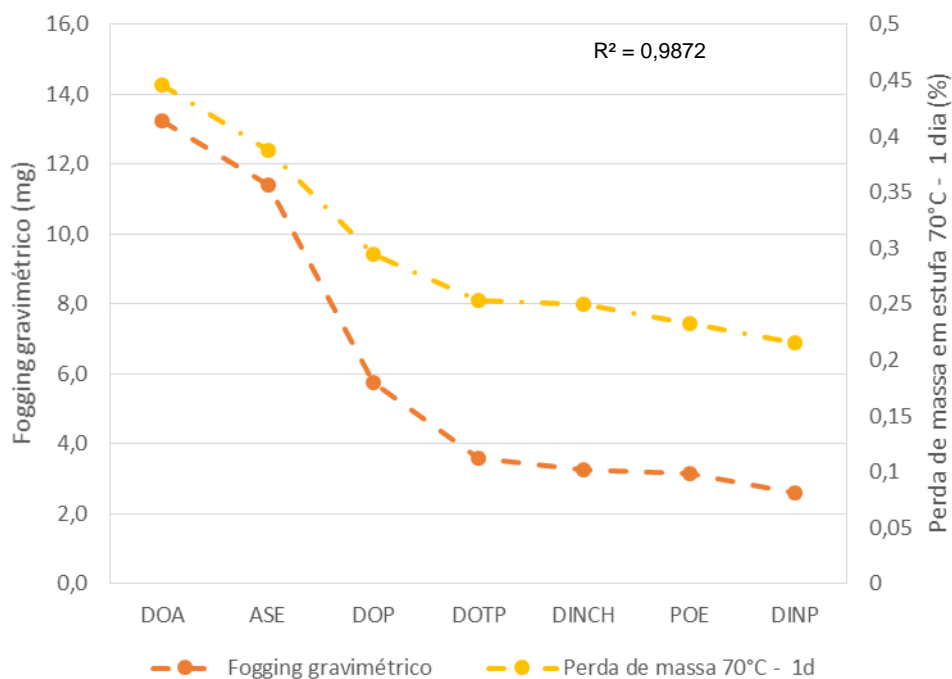


Figura 55: Resultados de perda de massa por *fogging* e em estufa 70°C por 1 dia.

Bledzki e Wieczorek [62], apresenta no seu estudo que a volatilidade de compostos orgânicos, incluindo plastificante depende da sua massa molar, por essa razão os plastificantes poliméricos devem ter o teor mais elevado e conseqüentemente menor *fogging*. No entanto, plastificantes pertencentes a outros grupos também tem o efeito da interação polímero/plastificante, com forte influência da polaridade do plastificante pois quanto maior a polaridade do plastificante mais forte será a interação com o PVC, e assim, a volatilidade do plastificante é reduzida.

No presente estudo, os compostos que mostram melhor desempenho em relação ao *fogging* pelo método refletométrico e gravimétrico foram aqueles formulados com os plastificantes POE, DINP e DINCH, ou seja, são os plastificantes estudados com maior massa molar.

Comparando todos os resultados com os do DOP, nota-se que no método gravimétrico esse plastificante apresenta menor volatilidade do que o DOA e o ASE, os compostos com os demais plastificantes apresentaram melhor desempenho que o DOP. Já no método

refletométrico apenas o composto com o plastificante DOTP mostrou pior desempenho de refletância.

5.5 Comparativo de propriedades dos compostos em relação ao DOP

Os plastificantes conferem propriedades distintas ao PVC e essas alterações estão relacionadas à natureza do plastificante utilizado [14]. Comparando todas as propriedades avaliadas no composto de DOP (linha azul) com os demais plastificantes utilizados nesse estudo (linha vermelha), observa-se as diferenças apresentadas nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a 61.

Em linhas gerais, observa-se através da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** que o composto produzido com o DOA, apresenta menor tempo de absorção de plastificante e torque durante o processo de gelificação e fusão, maior alongamento na ruptura, *fogging* refletométrico, perda de massa a 105°C e no n-heptano que o composto com o DOP. Conforme apresentado anteriormente, nota-se que o DOA também apresenta o menor módulo à baixa temperatura, possivelmente influenciado pelo resultado de menor Tg entre os compostos analisados. Apesar de melhores resultados de estabilidade a luz UV que o DOP, e estabilidade térmica dinâmica e estática similar entre esses dois plastificantes, a substituição do DOP pelo DOA deve ser avaliada com cautela para produtos em contato com alimento visto que esse plastificante tende a apresentar maior perda de massa em contato com solvente orgânico e em alta temperatura.

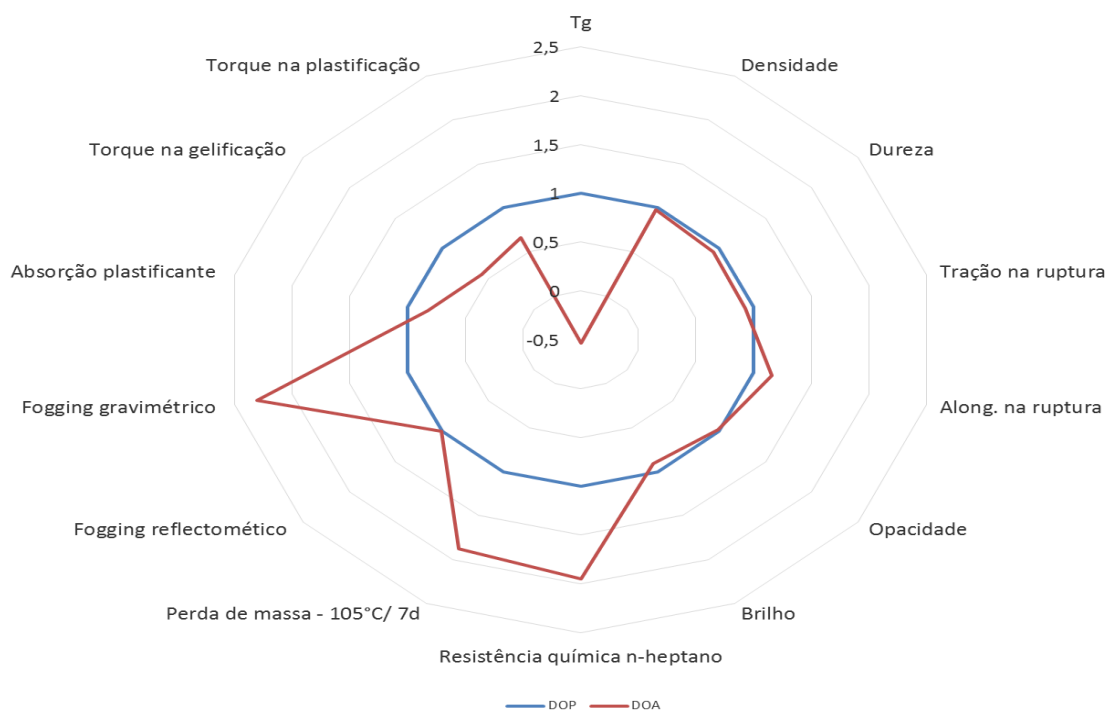


Figura 56: Comparação dos resultados DOP - DOA.

O plastificante DINP possui uma estrutura química similar ao DOP, o que proporciona desempenho similar no composto de PVC como mostra a Figura 57. Exceto nas propriedades de *fogging* gravimétrico e perda de massa a 105°C que o DINP apresentou melhor resultados que o DOP. No entanto, o DINP conforme observado com o DOA também apresentou maior perda de massa em contato com solvente orgânico.

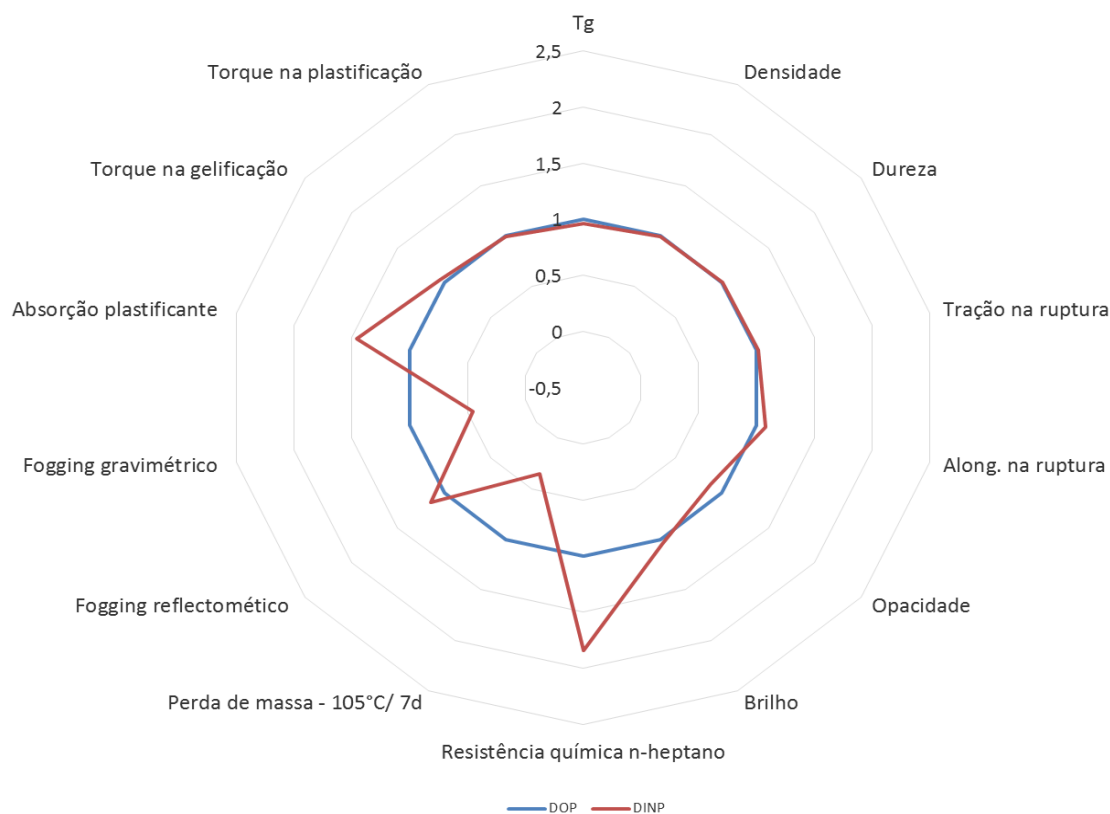


Figura 57: Comparação dos resultados DOP - DINP

A Figura 58 mostra que com a adição do plastificante DINCH, o composto apresenta maior Tg do que com DOP consequentemente possui levemente maior dureza Shore A, no entanto o alongamento manteve-se levemente superior ao composto com DOP. Em relação as propriedades óticas, nota-se uma tendência de menor opacidade com o plastificante DINCH. Já a processabilidade desse plastificante indica que necessita menor torque para o processo de gelificação e plastificante, podendo gerar economia de energia ao processar esse composto ao invés da utilização do DOP. No entanto, o DINCH apresentou maior tempo para a absorção que o DOP. Outro ponto positivo em relação ao DOP é a menor *fogging* gravimétrico e perda de massa em 105°C. Apesar da menor perda

de massa em estufa, esse plastificante possui menor resistência química em solvente orgânico do que o composto com o DOP.

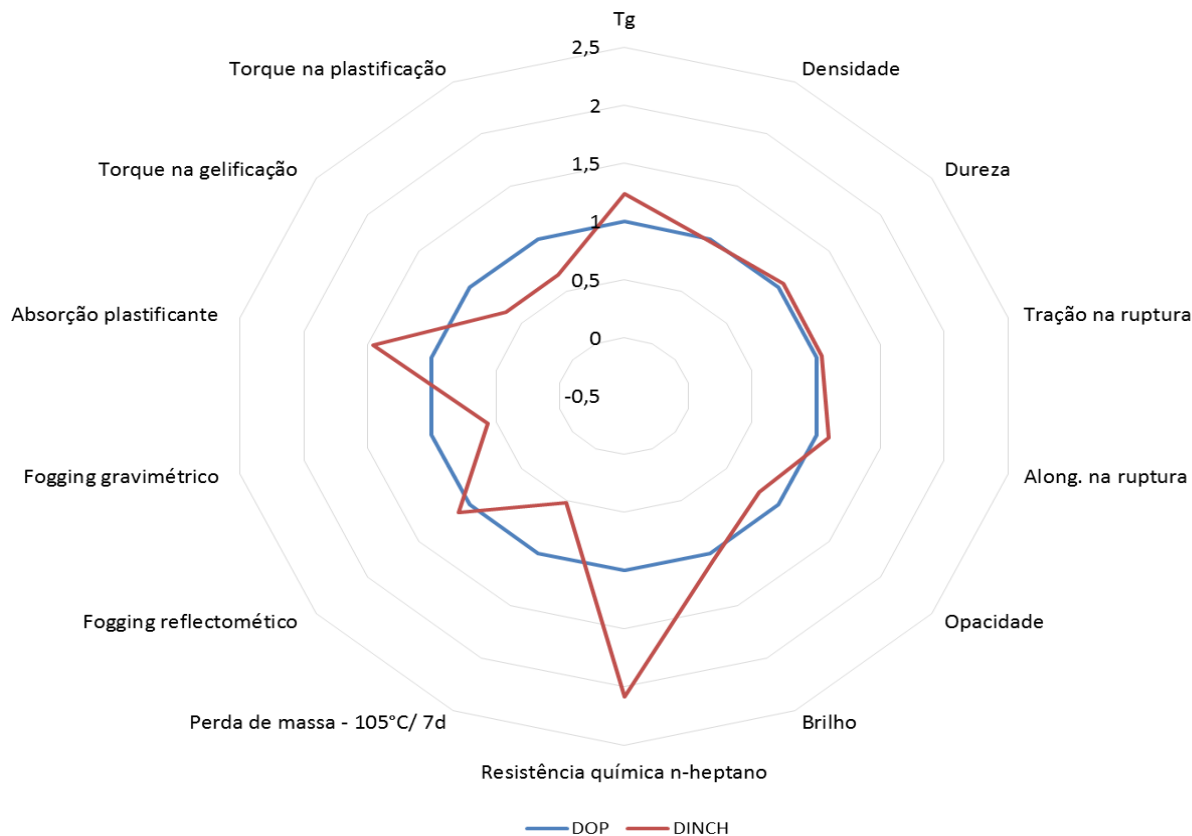


Figura 58: Comparação dos resultados DOP - DINCH

Como mostra a Figura 59, o plastificante a base de tereftalato, DOTP, utilizado no composto de PVC apresentou maior Tg em relação ao DOP, conseqüentemente maior dureza Shore A e tração na ruptura no seu composto, mas mantendo alongamento superior ao composto com o DOP. Ao analisar os resultados de forma comparativa ao composto com DOP, também é possível visualizar melhor opacidade, *fogging* gravimétrico e perda de massa a 105°C com o DOTP. No entanto, esse plastificante também apresenta maior perda de massa em contato com o solvente n-heptano.

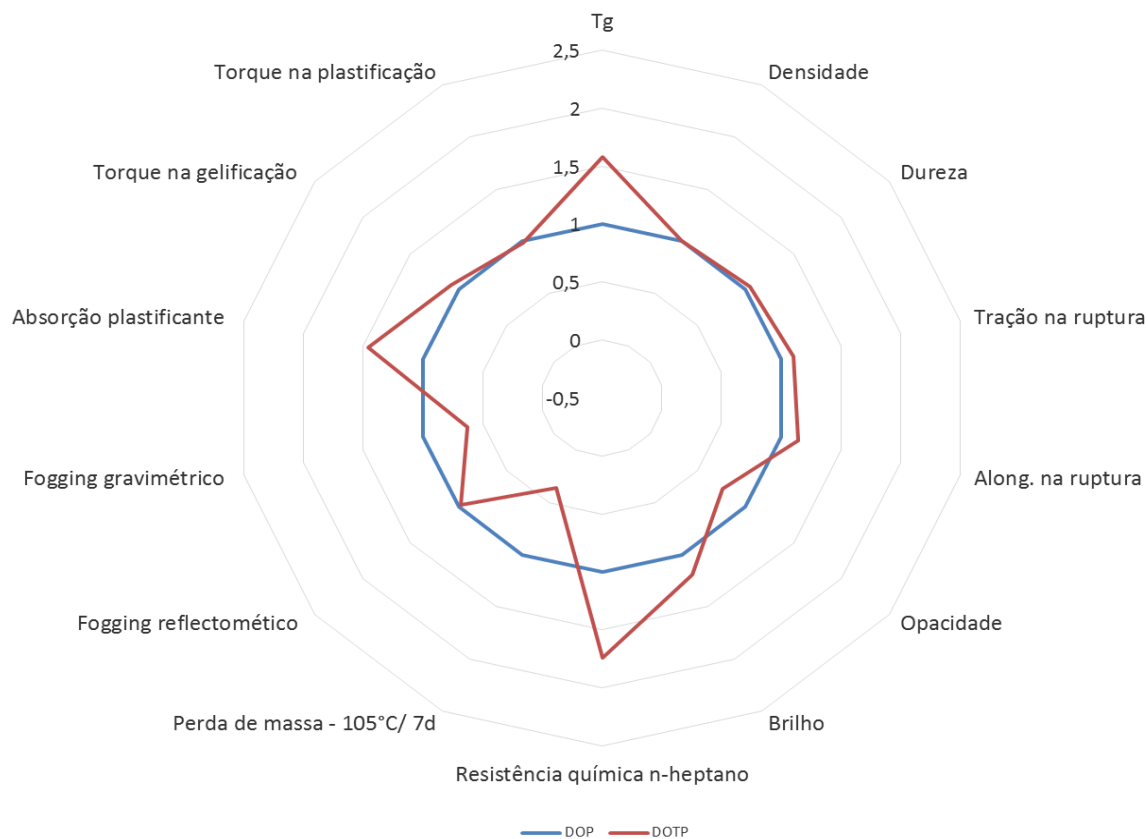


Figura 59: Comparação dos resultados DOP - DOTP

Esse comportamento não foi observado com o plastificante ASE e POE, como mostra a Figura 60 e Figura 61, que apresenta maior resistência química do que o DOP. Apesar da melhor resistência química, esses plastificantes apresentaram pouca resistência a luz UV e maior módulo a baixa temperatura. Além dessas propriedades, o ASE também mostrou-se pior na avaliação de estabilidade térmica dinâmica e *fogging* gravimétrico. Quanto aos resultados da Tg, os dois compostos apresentam resultados superiores ao composto com o DOP e maior torque durante o processo de plastificação, principalmente com o plastificante polimérico.

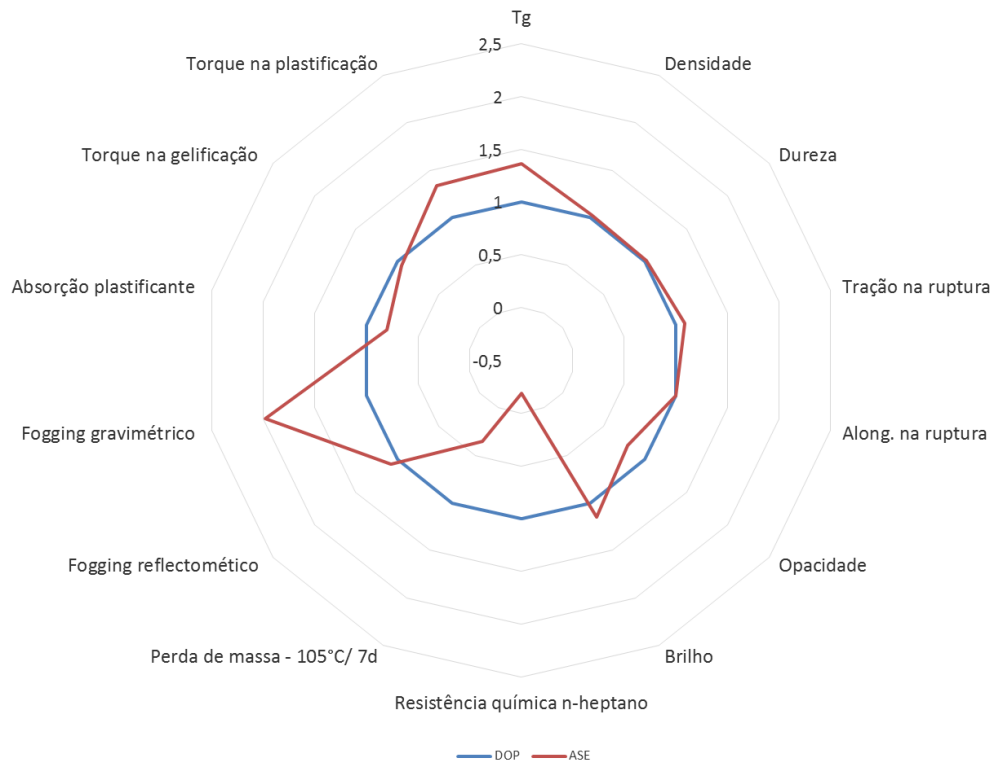


Figura 60: Comparação dos resultados DOP - ASE

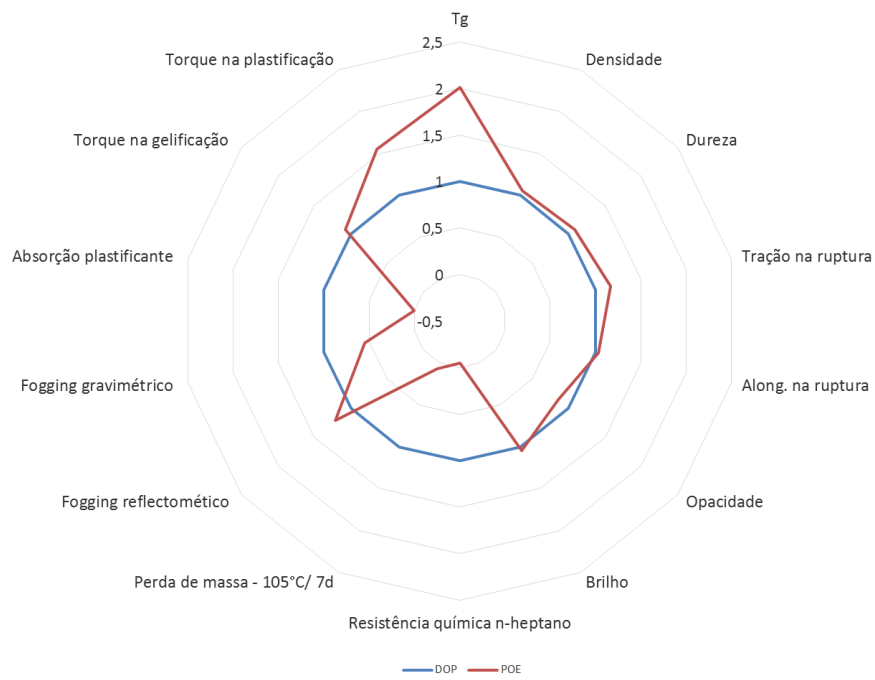


Figura 61: Comparação dos resultados DOP - POE

6. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou a importância da seleção adequada do tipo de óleo plastificante para a preparação dos compostos de PVC destinados para diferentes aplicações.

Os resultados dos testes realizados levaram às seguintes conclusões para substituição do DOP:

- ✓ Os plastificantes ASE e POE são os mais indicados para aplicações em contato com alimentos, pois as análises realizadas nesse estudo indicam que esses plastificantes possuem melhor resistência química e perda de massa em estufa. No entanto, a utilização desses plastificantes pode acarretar aumento de custo energético visto a necessita de maior torque na extrusão durante a etapa de processamento desses compostos.
- ✓ Aplicações que necessitem de menor rigidez a baixa temperatura, recomenda-se a utilização do DINP, DINCH e do DOA. Esse último apresenta maior flexibilidade que os demais plastificantes.
- ✓ Aplicações que o produto ficará exposto a luz UV, indica-se a utilização do DOA, DINP ou DOTP. Se for necessário, para melhores resultados podem ser adicionado no composto aditivo estabilizante ao UV.
- ✓ Para aplicações automobilísticas que requisitem resultados de *fogging* refletométrico, os melhores resultados foram obtidos com o plastificante POE.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dos resultados deste estudo surgiram algumas sugestões de futuros trabalhos:

- ✓ Avaliar as características de emissão dos compostos orgânicos voláteis (VOC) utilizando análises laboratoriais como cromatografia.
- ✓ Caracterizar o material da migração na análise de *fogging* pelo método refletométrico.
- ✓ Estudo sobre o comportamento dos plastificantes nos processos de degradação.
- ✓ Avaliar o efeito da concentração dos diferentes plastificantes nas propriedades do PVC.
- ✓ Avaliar a mistura de diferentes plastificantes nas propriedades do PVC.
- ✓ Avaliar a migração dos compostos em temperaturas baixas (- 4°C) após determinado tempo de exposição.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1]. RODOLFO, A.; NUNES, L.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. Pro Editores, 2006.
- [2]. PROESSDORF, W.; Paste PVC – Still small but beautiful? **Congresso PVC 2014**. Brighton, UK 2014
- [3]. GODWIN, A. **Applied Plastics Engineering Handbook: Plasticizers**. Elsevier, 2011
- [4]. OLIVEIRA, R. V. B. DE; MAULER, R. S.; SILVA, R. P. Avaliação da Morfologia e Propriedades Termo-Mecânicas em Nanocompósitos de PVC. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol.20, n.1, p.46-50, 2010
- [5]. NAERT, D. High Molecular Weight phthalates and their alternatives: What are they? What do they bring? **Congresso PVC 2014**. Brighton, UK, 2014.
- [6]. GERMER, S.; LANGSCH, A.; OTTER, R. The Plasticizer of Choice for DEHP Substitution in Medical Devices. **Congresso PVC 2014**. Brighton, UK 2014.
- [7]. <http://echa.europa.eu/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/recommendation-for-inclusion-in-the-authorisation-list/authorisation-list>, acesso em 29 de junho de 2016.
- [8]. SCHILLER, M. **PVC additives - Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability**, Hanser Publishers, 2015.
- [9]. AGACIACA, P.; YAHIAOUI, S.; DJABOUROV, M.; LASUYE, T.; Dehydration and drying poly(vinyl)chloride (PVC) porous grains: 1.Centrifugation and drying in controlled humid atmospheres. **Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 469 (2015) 132–140
- [10]. SAEKI, Y.; EMUR, T.; Technical progresses for PVC production. **Elsevier, Prog. Polym. Sci.** 27 (2002) 2055–2131
- [11]. ALLSOPP, M.W.; The development and importance of suspension PVC morphology. **Pure & Appl. Chem.** , Vol.53, pp.449—465 (1981)
- [12]. WICKSON, E. **Handbook of PVC formulation**, Wiley-Interscience Publication, 1993

- [13]. IBEH, C. C. **Thermoplastic Materials - Properties, Manufacturing Methods, and Applications**. Taylor & Francis, 2011.
- [14]. MATTHEWS, G.; **PVC: Production, properties and uses**. The institute of materials, 1996.
- [15]. SILVA, R. F. ; GÓIS, L.M.; **Tecnologias para a produção e purificação do PVC**. Revista CIATEC – UPF, vol.5 (1), p.p.12-26, 2013
- [16]. <http://www.pvc.org> , acesso em 04 de outubro de 2015.
- [17]. SCOTT, G.; TAHAN, M.; VYVODA, J. The effect of thermal processing on PVC—II. The effect of lubricants and stabilizers. **Elsevier, Volume 14**, Issue 11, 1978, Pages 913–921
- [18]. WYPYCH, G. **Handbook of plasticizer**. ChemTec Publishing, 2012.
- [19]. MURPHY, J. **Additives for Plastic Handbook**, Elsevier, 2001
- [20]. DICK, J. S.; RADER, C. P.. **Raw Materials Supply Chain for Rubber Products**, Hanser Publishing, 2014.
- [21]. <http://www.phthalates.americanchemistry.com> , acesso em 21 de janeiro de 2016.
- [22]. FOX, T. G.; FLORY, P. J. Second-order transition temperatures and related properties of Polystyrene. **Elsevier, J. Appl. Phys., 21, 581, 1950**
- [23]. PITA, V.J.R.R; SAMPAIO, E. E. M; MONTEIRO, E.E.C. .Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion processing. **Elsevier, Polymer Testing 21**, 545–550, 2002
- [24]. MARCILLA, A.; GARCÍA, S.; GARCÍA-QUESADA, J.C. Study of the migration of PVC plasticizers. **Elsevier, J. Anal. Appl. Pyrolysis 71** (2004) 457–463
- [25]. CULLEN, S.; Global Plasticizer Update. **SPI Flexible Vinyl Products Conference**, 2012

- [26]. FROMME, H., SCHÜTZE, A.; LAHRZ, T.; KRAFT, M.; FEMBACHER, L. ; SIEWERING, S.; BURKARDT, R.; DIETRICH, S.; KOCH, H.M. ; VÖLKEL, W. . Non-phthalate plasticizers in German daycare centers and human biomonitoring of DINCH metabolites in children attending the centers (LUPE 3). **Elsevier, International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 2015.
- [27]. BUI, T. T.; GIOVANOULIS , G.; PALMCOUSINS , A.; MAGNÉR , J. ; COUSINS , I. T.; WIT, C. A. Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters. **Elsevier, Science of the Total Environment** **541**, 451–467, 2015.
- [28]. VEIGA, M.; BOHRER ,D.; NASCIMENTO, P. C.; RAMIREZ, A. G.; CARVALHO, L. M.; BINOTTO, R. Migration of Phthalate-based Plasticizers from PVC and non-PVC Containers and Medical Devices. **J. Braz. Chem. Soc., Vol. 23, No. 1**, 72-77, 2012.
- [29]. PALACIOS, O. Y. S.; RINCON, P. C. N.; CORRIOU, J.P.; PARDO, M. C.; FONTEIX, C.. Multicriteria optimization of production conditions for a new phthalate-free PVC plasticizer. **Elsevier, Journal of Industrial and Engineering Chemistry** **20** (2014) 1985–1992
- [30]. Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008, ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- [31]. American Society for Testing and Materials. **ASTM D2240-05**, Standard Test Methods for Rubber Property – Durometer Hardness, 2010.
- [32]. American Society for Testing and Materials. **ASTM D638**, Standard Test Methods
- [33]. MADALENO, E. Formulação de PVC biodegradável com adição de plastificante e amido de origem vegetal. **Dissertação, Programa de Pós Graduação - Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco**, São Paulo, 2009.
- [34]. <http://www.intertek.com/polymers/testlopedia/fogging-gravimetric-and-photometric-testing/>, acesso em 08 de fevereiro de 2016.
- [35]. COLTRO, L.; PITTA, J. B. ; MADALENO, E,. Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. **Elsevier**, 2012.

- [36]. www.quimlab.com.br/guiadoslementos/enxofre.htm , acesso em 11 de abril de 2016
- [37]. RAMOS-DEVALLE, L.F. Plasticization of poly(vinyl chloride): PVC/plasticizer compatibility and its relationship with processing and properties of plasticized PVC. **Tese doutorado: Loughborough University of Technology**, 1988.
- [38]. BUENO-FERRER, C.; GARRIGOS, M.C.; JIMENEZ, A. Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. **Elsevier, Polymer Degradation and Stability** 95, 2010. 2207-2212.
- [39]. LAMPMAN, S. Characterization and Failure Analysis of Plastics. **ASM international**, 2003.
- [40]. YAMAGUCHI, M.; NOBUKAWA, S.; OKADA, H.; TAKAHASHI, S. Optical properties of polymer blends composed of poly(methylmethacrylate) and ethylene-vinyl acetate copolymer. **Elsevier, European Polymer Journal** 48, 2012. 974-980.
- [41]. PEDROSO, T. H. Ésteres etílicos epoxidados do óleo de milho como plastificante alternativo para o PVC. **Dissertação da Universidade Federal do Paraná**, 2009.
- [42]. TITOW, W. V. **PVC Technology . Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties**, Elsevier, 1984
- [43]. SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; JAPAR, S.. Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (Arenga pinnata) Starch. **Polymers** 2015, 7, 1106-1124; doi:10.3390/polym7061106
- [44]. MADALENO, E.; ROSA, D. S.; ZAWADSKI, S. ; PEDROZO , T. H.; RAMOS, P. L. Estudo do uso de plastificantes de fontes renováveis em composições com PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº4, p. 263-270, 2009
- [45]. MENARD, K.P. **Dynamic Mechanical Analysis: A practical introduction**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1999.

- [46]. BRANDOLT, S.D.F. Influência do uso de plastificante nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). **Dissertação da Universidade de Caxias do Sul, 2015.**
- [47]. MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, A. R.; SOBRAL, A. J. P. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 2, 384-393, 2008
- [48]. GODWIN, A. D. **Plasticizers**. Exxon Chemical Company, Basic Chemicals and Intermediates Technology. Elsevier
- [49]. WILKES, C.; SUMMERS, J.; DANIELS, C.. **PVC Handbook**. Hanser, 2005
- [50]. AOUACHRIA, K.; QUINTARD, G.; MASSARDIER-NAGEOTTE, V.; BELHANECHÉ-BENSERMRA, N. The effect of Di-(2-ethyl hexyl) phthalate (DEHP) as plasticizer on the thermal and mechanical properties of PVC/PMMA blends. **Polímeros vol.24** no,4 São Carlos, 2014
- [51]. HOCIKO, C. C.; RODOLFO, A. Influência dos plastificantes de origem vegetal em policloreto de vinila (PVC). **Revista Oswaldo Cruz**, n.2 abril-junho 2014.
- [52]. CARVALHAIS, J. C. M.. Estudo do comportamento de absorção de resinas de PVC com diferentes plastificantes. **Dissertação na Universidade de Coimbra**, 2013.
- [53]. MONTEIRO, E.E.C; PITA, V.J.R.R. Estudos térmicos de misturas PVC/plastificantes: Caracterização por DSC e TG. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1996.
- [54]. PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de polímeros**. Ed Chemkeys, 2ª versão on line (revisada), 2008.
- [55]. WILSON, A. S. **Plasticisers Principles and Practice**. Cambridge, The Institute of Materials, 1995.
- [56]. SELVADURAI, A.P.S.; YU, Q. Mechanical behaviour of a plasticized PVC subjected to ethanol exposure. **Elsevier, Polymer Degradation and Stability 89** (2005) 109 -124
- [57]. YOUSIF, E.; HASAN, A. **Photostabilization of poly(vinyl chloride) – still on the run**. Journal of Taibah University for Science, 2014. 421 – 448

[58]. RAHMAN, M.; BRAZEL, C.S. Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride). **Elsevier**, 2006

[59]. CHEN, Z.; COLLIN, W. R; HANKETT, J.M. Molecular Structural of plasticized PVC after UV light exposure. **The Journal of physical chemistry**, 2013.

[60]. <http://pt.labthink.cn/literature/1102213.html> , acesso em 09 de abril de 2016.

[61]. PAGE, C.; NOGER, j.; DICKHAUT-GUDEMANN, S.. **Fogging for automotive leathers - the new EN 1488/ISO 17071 test method**. www.tfl.com, acesso em 17 de março de 2016.

[62]. BLEDZKI, A.K.; WIECZOREK, A. **Fogging of car windows by the emission of volatile organic compounds from plastics in cars**. *Polimery, Tworzywa Wielkocząsteczkowe*, N° 2, 1997, p. 73.