



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Obtenção de Plastificantes Alternativos aos Ftalatos

Autor: Letícia Weidlich Sfreddo

Orientador: Prof^ª. Dr^ª Jordana Corralo Spada

Porto Alegre, outubro de 2022

Autor: Letícia Weidlich Sfredo

Obtenção de Plastificantes Alternativos aos Ftalatos

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientador: Prof^a. Dr^a Jordana Corralo Spada

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a Lílilana Amaral Feris, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Andressa de Espíndola Sobczyk, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2022

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ana Luiza e Arthur, pela educação que me deram desde pequena e por sempre terem me incentivado e apoiado minhas escolhas. Obrigada por terem acreditado tanto em mim e por serem meu porto seguro em todos os momentos.

À minha irmã Daniela por me suportar desde sempre e se ouvir minhas histórias e lamentações de diversos assuntos a todo o momento. Obrigada por ser minha parceira de todas as horas.

À minha orientadora Jordana por toda paciência, apoio e contribuições que permitiram o desenvolvimento desse trabalho. Obrigada por tornar essa experiência de escrever um trabalho de conclusão de curso a melhor possível.

Aos meus amigos e colegas de curso, Gabriela, Eduardo, Luca e Murilo por tornarem essa caminhada pela Engenharia Química mais leve e prazerosa. Foi um privilégio ter conhecido e dividido tanto com vocês ao longo desses anos de graduação. Obrigada por terem sido a rede de apoio mais incrível que eu poderia pedir.

Às melhores amigas que eu poderia pedir, Betina, Luiza, Maria Clara, Maria Eduarda e Sofia, por estarem sempre disponíveis, aguentarem meus surtos, fornecerem os melhores conselhos e me acalmarem. Obrigada por se fazerem sempre presentes.

À UFRGS e a todos os professores que contribuíram para minha formação. Tenho muito orgulho de ter estudado nessa Universidade tão reconhecida. Obrigada pelos ensinamentos de vida que me foram proporcionados.

A todos ao meu redor que de alguma forma contribuíram e fizeram parte da minha trajetória até hoje. Obrigada do fundo do meu coração.

RESUMO

O Policloreto de vinila (PVC) está entre as categorias de plásticos mais comercializados no mundo, com destaque para os maleáveis. Os plastificantes são essenciais para conferir maleabilidade ao polímero, já que modificam as propriedades físico-químicas sem alterar sua estrutura. Dentro desse mercado, os ftalatos representam aproximadamente 80 % do total e, apesar de possuírem um ótimo custo benefício, sua utilização vem sendo questionada. O principal problema desencadeado pelos ftalatos é a sua migração para o meio externo ao polímero. A migração não só inutiliza o PVC, pois este perde a maleabilidade, mas também expõe os seres humanos ao plastificante. Estudos têm associado a exposição aos ftalatos a diversos problemas de saúde e, com isso, órgãos reguladores estão adotando políticas restritivas a esse composto. O presente trabalho tem como objetivo avaliar, através de estudos da literatura, plastificantes alternativos que consigam substituir o ftalato em sua totalidade sem impactar negativamente a plastificação ou a migração do composto ao meio externo. O trabalho foi desenvolvido a partir do levantamento de artigos das principais bases de dados, *Science Direct*, *Google Scholar* e *Scielo*, onde, devido ao grande número encontrado, se restringiu o período de pesquisa de 2016 a 2022. Depois de selecionados os artigos, os plastificantes foram classificados em grupos de acordo com sua estrutura química e aplicabilidade para facilitar a comparação dos resultados. Como conclusão, teve-se que 91 % dos estudos investigados foram capazes de indicar um plastificante capaz de garantir a eliminação total do ftalato no PVC. Entre os tipos analisados, os que se mostraram mais promissores foram os internos, por serem capazes de eliminar por completo a migração, e os epoxidados, por possuírem uma base sustentável e aplicação comercial. Este trabalho ainda destaca a necessidade da complementação desses artigos com estudos de ampliação de escala e viabilização a nível industrial.

Palavras-chave: *plastificantes, PVC, ftalato*

ABSTRACT

Polyvinyl chloride (PVC) is among the most commercialized plastic categories in the world, especially the malleable ones. Plasticizers are essential to impart malleability to the polymer, as they modify the physicochemical properties without altering its structure. Within this market, phthalates represent approximately 80 % of the total and, despite having a great cost benefit, their use has been questioned. The main problem triggered by phthalates is its migration to the environment external to the polymer. Migration not only renders PVC useless, as it loses its malleability, but also exposes humans to the plasticizer. Studies have associated exposure to phthalates to several health problems and, as a result, regulatory bodies are adopting restrictive policies for this compound. The present work aims to evaluate, through literature studies, alternative plasticizers that can replace phthalate in its entirety without negatively impacting plasticization or migration of the compound to the external environment. The work was developed from the survey of articles from the main databases, *Science Direct*, *Google Scholar* and *Scielo*, where, due to the large number found, the research period was restricted from 2016 to 2022. After selecting the articles, the plasticizers were classified into groups according to their chemical structure and applicability to facilitate the comparison of results. In conclusion, 91 % of the studies investigated were able to indicate a plasticizer capable of guaranteeing the total elimination of phthalate in PVC. Among the types analyzed, the ones that showed the most promise were the internal ones, as they are able to completely eliminate migration, and epoxidized ones, as they have a sustainable base and industrial application. This paper also highlights the need to complement these articles with studies of scale expansion and feasibility at the industrial level.

Keywords: *plasticizers, PVC, phthalate*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição da demanda por tipos de resinas plásticas no mercado europeu	3
Figura 2: Representação do mecanismo de plastificação do PVC.....	7
Figura 3: Evolução da utilização de ftalatos entre os anos de 2005 e 2017, com uma previsão para 2020.	8
Figura 4: Fórmula química geral dos ftalatos	8
Figura 5: Crescimento percentual do número de publicações entre os anos 2016 e 2022.....	15
Figura 6: Número de publicações com o termo “ <i>phthalate</i> ” encontrados desde 2000 na plataforma <i>Science Direct</i>	16
Figura 7: Fórmula química geral do grupo “ <i>epóxi</i> ”	19
Figura 8: Fórmula química geral do grupo “ <i>fosfato</i> ”	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do PVC.....	4
Tabela 2: Número de publicações entre 2016 e 2022 correspondentes a diferentes termos de busca em bases de dados distintas.....	14
Tabela 3: Consolidação das publicações relacionadas aos plastificantes macromoleculares.	18
Tabela 4: Consolidação das publicações relacionadas aos plastificantes epoxidados.	20
Tabela 5: Consolidação das publicações relacionadas aos plastificantes retardadores de chamas.	21
Tabela 6: Consolidação das publicações relacionadas aos plastificantes internos.....	22
Tabela 7: Consolidação das publicações relacionadas a outros tipos de plastificantes.	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

APAC – Região formada pela Ásia oriental, Sul e Sudeste da Ásia e Oceania

ATBC - Acetil tributil citrato

BBP – Benzilbutil ftalato

BPA – Bisfenol-A

CAGR – Taxa de Crescimento Anual Composto

DBP – Dibutil ftalato

DEHP – Di(2-etilhexil) ftalato

DEP – Dietil ftalato

DHP – Dihexil ftalato

DIBP – Diisobutil ftalato

DIDP – Diisodecil ftalato

DINP – Diisonil ftalato

DMA – Análise Dinâmico-Mecânica

DMP – Dimetil ftalato

DOA – Dioctil adipato

DOP – Dioctil ftalato

DOTP – Dioctil tereftalato

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

ESO – Óleo de soja epoxidado

FDA – Administração de Alimentos e Medicamentos

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

HD – Alta densidade

IFA – Instituto da Sociedade Cooperativa Profissional de Segurança e Saúde Ocupacional

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LD – Baixa densidade

LLD – Baixa densidade linear

MD – Média densidade

MVC – Monocloreto de vinila

PERMG – Grupo de Estatística e Pesquisa de Mercado de Plástico na Europa

PE – Polietileno

PL – Projeto de Lei

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PUR – Poliuretano

PVC – Policloreto de vinila

R – Radical

REACH – Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Substância Químicas

Scielo – *Scientific Electronic Library Online*

SVHC – Substâncias de grande preocupação

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

THEIC – Ácido 1,5-tris(2-hidroxiethyl) cianúrico

UV – Luz Ultra Violeta

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica	2
2.1	Policloreto de vinila	2
2.1.1	<i>História e dados de mercado</i>	2
2.1.2	<i>Características do polímero</i>	4
2.1.3	Processo de produção	5
2.2	Aditivos	5
2.2.1	Estabilizantes	5
2.2.2	Lubrificantes	6
2.2.3	Plastificantes	6
2.3	Ftalatos	7
2.3.1	Questões Regulatórias	9
2.4	Plastificantes alternativos ao uso de ftalatos	11
2.4.1	Desempenho do plastificante	13
3	Metodologia	14
4	Resultados	15
4.1	Plastificantes macromoleculares	17
4.2	Plastificantes epoxidados	19
4.3	Plastificantes retardadores de chamas	20
4.4	Plastificantes internos	22
4.5	Outros plastificantes	23
5	Conclusão	25
	REFERÊNCIAS	26

1 Introdução

O plástico está entre os materiais mais presentes no dia a dia dos seres humanos, sendo encontrado em diversos setores como o da saúde, construção civil, eletroeletrônicos e bens de consumo. Entre os tipos de plásticos mais consumidos no mercado, destaca-se o policloreto de vinila, muito utilizado em embalagens alimentícias e brinquedos infantis. Esses setores são rígidos com relação às especificações de substâncias presentes no PVC, pois os plásticos geralmente entram em contato com a superfície dos alimentos ou são levados à boca pelas crianças.

O PVC, em sua forma convencional, é um polímero rígido e quebradiço, não sendo capaz de atender as condições dos seus mercados de aplicação. Dessa forma, torna-se indispensável a incorporação de plastificantes no polímero com o intuito de conferir maleabilidade ao mesmo e ampliar sua utilização. Os plastificantes, por sua vez, são aditivos capazes de alterar as propriedades do polímero sem modificar a sua estrutura química. Apesar de existirem diversos tipos de plastificantes disponíveis, o grupo dos ftalatos apresenta um consumo predominante aos demais. Por ele ser capaz de atender a demanda, com custos compatíveis e ótimo desempenho plastificante, sua dominância no mercado era, até então, facilmente compreendida.

A grande questão envolvendo os ftalatos iniciou-se nas últimas duas décadas quando estudos envolvendo a toxicidade dessa substância passaram a crescer ano após ano. Essas pesquisas apontam o ftalato como responsável por diversos problemas de saúde e como um desregulador hormonal, afetando principalmente mulheres grávidas e seus respectivos bebês em desenvolvimento. Apesar de ser considerado um tópico recente, o risco potencial apresentado nos estudos tem chamado atenção de diversos órgãos reguladores ao redor do mundo, que têm buscado restringir o uso dessas substâncias.

Essas questões de saúde estão relacionadas ao elevado potencial de migração do ftalato da matriz polimérica do PVC. Isso quer dizer que, ao longo do tempo, o ftalato deixa de cumprir sua função de plastificante no polímero, migrando para o meio externo. Essa questão da migração é o principal desafio encontrado nos plastificantes de maneira geral, pois não só inutiliza o PVC, que deixa de ser maleável, sendo necessária sua substituição, como também expõe a população ao composto químico.

Por conta disso, a procura por plastificantes alternativos aos ftalatos torna-se cada vez mais urgente e justificável. Diante desse cenário, o presente estudo selecionou diversas pesquisas, com diferentes metodologias e aplicabilidades, relacionadas às principais alternativas encontradas para a substituição dos ftalatos na literatura. Objetiva-se neste trabalho destacar quais são esses plastificantes que estão sendo estudados e quais são os principais resultados obtidos até o momento. Por fim, neste trabalho também pretende-se avaliar, através de indicadores de desempenho do plastificante, se os compostos propostos são capazes de substituir os ftalatos em sua totalidade no PVC e quais as principais dificuldades encontradas para que isso ocorra.

2 Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

Este capítulo tem como principal objetivo fornecer informações sobre o policloreto de vinila, como definição, principais propriedades e sua evolução desde a descoberta. Além disso, são introduzidos aspectos importantes a respeito da aditivação utilizada na fabricação desse polímero, como questões regulatórias e aquelas relacionadas à saúde humana. Por fim, é atribuído enfoque aos plastificantes, com uma abordagem mais aprofundada nos ftalatos e possíveis alternativas mais sustentáveis para contornar o seu uso.

2.1 Policloreto de vinila

2.1.1 História e dados de mercado

O policloreto de vinila, também conhecido por PVC, está entre os materiais plásticos mais utilizados no mundo, muito devido a sua alta aplicabilidade e propriedades. Sua descoberta foi oficializada no ano de 1912 pelo inventor alemão Friedrich Heinrich August Klatte, ano em que esse cientista patenteou um processo produtivo do composto. Apesar da recente patente, esse polímero já possuía alguns registros de mais de um século, sendo considerado um dos mais antigos materiais sintéticos (Kaufman, 1968).

O princípio da história do PVC decorreu de uma substância preparada em 1795 por um grupo de químicos alemães que despertou a curiosidade de outros cientistas. Um deles foi Henri Regnault que, no ano de 1835, produziu um gás que queimava com uma chama amarelada, possivelmente era o cloreto de vinila, monômero principal para a estrutura do PVC. O primeiro registro do policloreto de vinila ocorreu com Eugen Baumann em 1872 como um precipitado esbranquiçado dentro de um balão que havia sido deixado exposto à luz solar com o gás cloreto de vinila. Ainda assim, após sua descoberta, levou alguns anos até que o mesmo se tornasse um polímero comercialmente atrativo, já que era quebradiço e degradava-se facilmente ao ser exposto à luz solar. Foi quando em 1926 o cientista Waldo Semon encontrou uma maneira de conferir maleabilidade e processabilidade ao polímero, através do que hoje se conhece como plastificante. A partir desse marco, diversas indústrias ao redor do mundo começaram a produzi-lo entre as décadas de 30 e 40. No Brasil, a primeira produção comercial surgiu em 1954 e desde então passou por uma série de modernizações, sendo hoje, uma das unidades da Braskem (Rodolfo Jr. et al., 2006).

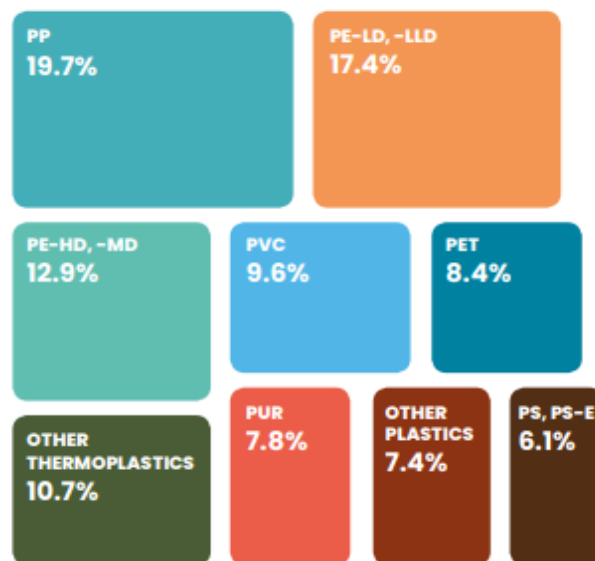
Em 2022, no Brasil, existem somente duas empresas produtoras de PVC: Braskem e Unipar Indupa. Como apenas essas empresas não são capazes de sustentar a demanda pelo polímero no país, cerca de um terço do que é consumido precisa ser importado. As incertezas relacionadas à pandemia de Covid-19 no ano de 2020 provocaram uma desaceleração do mercado de PVC, levando ao desabastecimento da matéria-prima de diversos segmentos. Com a normalização do cenário e da demanda pós pandemia, as empresas retomaram suas produções, mas ainda é observado impacto nos preços, influenciado pelas cotações internacionais. Conforme Fontes (2020), se a demanda seguir alta, será preciso desenvolver novas linhas de produções no Brasil para finalizar com a dependência do mercado externo.

Em 2021, o mercado mundial de PVC foi avaliado em mais de 40 bilhões de dólares com uma taxa de crescimento anual composta – CAGR – de mais de 4 %. Essa resina tem um mercado altamente fragmentado, ou seja, é competitivo sem predominância de empresas. Entre as principais empresas globais, destacam-se: *Formosa Plastics Corporation*, *Shin-Etsu*

Chemical Co. Ltd, Westlake Chemical Corporation, INEOS e Xinjiang Zhongtai Chemical Co. Ltd (Mordor Intelligence, 2021).

Segundo dados referentes à demanda por tipos de plásticos publicados em 2021 pelo grupo de pesquisa e estatísticas de mercado de plásticos da Europa, o PERMG (*Plastics Europe's Market Research and Statistic Group*), o PVC ocupa a terceira colocação. Conforme pode ser visto na Figura 1, com quase 10 % da demanda, o PVC fica atrás somente das resinas de polietileno e de polipropileno (Plastics Europe, 2021).

Figura 1: Distribuição da demanda por tipos de resinas plásticas no mercado europeu



Legenda: PP: polipropileno; PE-LD, -LLD: polietileno de baixa densidade e baixa densidade linear; PE-HD, -MD: polietileno de alta e média densidade; PVC: policloreto de vinila; PET: polietileno tereftalato; PUR: poliuretano; PS, PS-E: poliestireno e poliestireno expandido

Fonte: Plastics Europe (2021)

O PVC vem perdendo espaço no mercado de embalagens, principalmente devido a questões ambientais e regulatórias (que serão abordadas mais adiante neste trabalho), e tem sido substituído por polímeros como polietileno, polipropileno e polietileno tereftalato. Seu mercado predominante permanece sendo o da construção civil com aplicação em esquadrias, cobertura de pisos e paredes, tubos e isolamento de cabos (Plastics Europe, 2021). Ainda é importante ressaltar que o PVC tem uma parcela de sua aplicação em embalagens, eletrônicos e automóveis. Dentro da categoria de outras indústrias, uma que merece destaque é a indústria de brinquedos infantis (Mordor Intelligence, 2021).

De acordo com a Technavio (2022), empresa de pesquisa de mercado e consultoria global, as projeções para o PVC nos próximos anos são de crescimento. A região da APAC – leste e sul da Ásia, Oceania e uma região ao leste da Rússia, que apresentam a maior demanda global de PVC, tem perspectiva de um incremento de 11 bilhões de dólares entre os anos de 2021 e 2026. Somente no ano de 2022, a taxa de crescimento do mercado de PVC esperada na região é em torno de 3,6 %, com uma contribuição da China de aproximadamente 40 % (Technavio, 2022). O forte crescimento da região é explicado pelo impulsionamento do mercado de produção de eletrônicos, com destaque aos dispositivos médicos na China, muito devido ao

aumento crescente de hospitais e assistência médica. Além disso, somente a China é responsável por 20 % do mercado de construção mundial, que, em um cenário de pós pandemia, a tendência é de que volte a crescer (Mordor Intelligence, 2021).

2.1.2. Características do polímero

O PVC é considerado um homopolímero, visto que sua cadeia principal é formada a partir da repetição de um único monômero, o monocloreto de vinila (MVC) (Canevarolo Júnior, 2006). Como o monômero principal é considerado um agente cancerígeno, as plantas de produção e polimerização devem atender normas rígidas de saúde ocupacional. As resinas comerciais de PVC podem apresentar, no máximo, 1 ppm de MVC residual (Rodolfo Jr. et al., 2006).

Em sua forma tradicional, esse polímero é um sólido branco de fórmula molecular $(C_2H_3Cl)_n$ que pode ser encontrado na forma rígida ou em pó com massa molar variando numa faixa entre 30 e 130 kg/mol, dependendo do tamanho da cadeia. Entre suas características destacam-se sua atoxicidade, baixa explosividade e facilidade de manuseio, justificando sua classificação entre os polímeros sintéticos mais produzidos no mundo (IFA, 2022). Suas principais propriedades físico-químicas podem ser encontradas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do PVC

Propriedade	Valores
Massa específica (g/cm ³)	1,1 - 1,45
Ponto de Fusão	180 °C
Solubilidade em água	Insolúvel
Calor Específico (J/g°C)	1,0 - 2,0
Resistência à Tração (MPa)	10 - 25
Condutividade Térmica W/m°C	0,14 - 0,17

Fonte: Braskem (2002a) e "IFA" (2022)

A obtenção do PVC advém de insumos derivados do sal marinho (57 %) e aqueles provenientes do petróleo, gás natural ou ainda de fontes renováveis, como os álcoois vegetais como a cana de açúcar (43 %). A presença do átomo de cloro em sua estrutura é fundamental, pois além de tornar o polímero resistente à propagação de chamas, atua como um marcador, permitindo a separação do PVC de outros materiais plásticos, facilitando sua reciclagem. Quanto à degradação, ele pode ser considerado um polímero com uma longa vida útil, podendo durar cerca de 100 anos (Rodolfo Jr. et al., 2006).

O PVC, de maneira geral, é tratado como um polímero amorfo, entretanto, apresenta um pequeno volume cristalino. Esses cristalitos são estruturas organizadas com alta energia de coesão que são criadas à medida que as cadeias se acomodam durante o resfriamento, pós processamento do polímero. É possível melhorar suas propriedades orientando as cadeias moleculares do polímero; essa orientação proporciona um alinhamento das cadeias macromoleculares em um plano ou direção, ao invés de misturadas umas às outras. Com o polímero orientado é necessária uma menor energia para deformar o material, já que sua fase amorfa adquire uma certa mobilidade (Medeiros e Wiebeck, 2013).

2.1.3 Processo de produção

A produção de PVC através da polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão representa cerca de 80 % dos processos utilizados. Nessa técnica, o MVC é disperso em fase aquosa na forma de gotas, com diâmetros entre 30 e 150 μm , com uma agitação vigorosa na presença de um dispersante. O principal fator limitante desse processo decorre da remoção de calor do sistema, já que a reação é altamente exotérmica. Isso tem se agravado cada vez mais devido ao aumento de tamanho dos reatores (em torno de dez vezes desde 1940). Para o início da reação, é preciso ter vácuo no sistema e um leve aquecimento da camisa do reator com vapor sob pressão. Uma vez iniciada a reação, interrompe-se o aquecimento, já que a própria começa a liberar calor. Normalmente, esse tipo de reação atinge uma conversão na faixa de 75 a 95 %. Ao final, recuperam-se os monômeros remanescentes através da etapa de *stripping*, onde vapor sob pressão é utilizado em contracorrente. Em seu processo final, o polímero obtido na forma de suspensão é concentrado em centrífuga, seco, peneirado e então armazenado em silos, já na forma de PVC (Rodolfo Jr. et al., 2006).

2.2 Aditivos

A resina de PVC em sua forma pura, pó branco sem aditivação, não tem aplicação industrial, já que não consegue ser processado (IBPVC, 1997). O termo aditivo se refere a toda e qualquer substância adicionada a um polímero, geralmente em quantidades pequenas, com o objetivo de alterar ou adicionar alguma característica específica. Essas mudanças podem ocorrer na sua síntese, no seu processamento, em alguma propriedade ou, até mesmo, em sua aparência, melhorando aspectos visuais, ampliando assim, as suas aplicações (Canevarolo, 2006).

Os produtos formados a partir do PVC são divididos entre polímeros rígidos e maleáveis; sendo o último, objeto de estudo deste trabalho. Certos aditivos, como os estabilizantes e os lubrificantes, são considerados essenciais para o desenvolvimento das resinas de ambos os grupos. Além desses, para o desenvolvimento de um policloreto de vinila maleável, é preciso contar com o auxílio dos plastificantes que são capazes de reduzir a intensidade das ligações de Van der Waals entre as moléculas do polímero (Braskem, 2002b).

2.2.1 Estabilizantes

O PVC é uma resina altamente suscetível a perder suas propriedades durante o processamento e uso final quando exposto ao calor, radiação ultravioleta e infravermelho. Devido a isso, os estabilizantes são incorporados com o intuito de evitar ou desacelerar a degradação do polímero. Os estabilizantes podem ser tanto contra fontes de luz quanto de calor. Os estabilizantes à luz evitam a descoloração, fragilização e degradação por raios UV; os

principais tipos são os absorvedores de UV, como a benzofenona e o benzotriazol, e os terminadores de radicais livres, como aqueles de amina impedida. Já os estabilizantes ao calor são necessários quando o polímero atinge altas temperaturas, sendo importantes não só durante o processamento, mas também para garantir estabilidade durante o seu uso. Entre os principais tipos de estabilizantes ao calor destacam-se as misturas de sais metálicos, como bário/cádmio e cálcio/zinco, e compostos à base de chumbo (Harper, 2000).

2.2.2 *Lubrificantes*

Os lubrificantes são aditivos adicionados para melhorar as propriedades de fluxo do polímero, já que durante o processamento ele está constantemente sob atrito. Além dessa funcionalidade, podem atuar como agentes antibloqueio, antiaderência e antiestáticos, bem como melhorar cor e resistência ao impacto. Existem dois tipos de lubrificantes, os internos e os externos. Os internos atuam a nível molecular, incorporado ao polímero, reduzindo a fricção entre as moléculas, a energia necessária para o processamento e a viscosidade. Já os externos, não se misturam ao polímero e impedem o atrito entre o polímero e a superfície do equipamento onde está sendo processado. Entre os lubrificantes mais utilizados com PVC, pode-se destacar os estearatos metálicos, principalmente o de cálcio, álcoois graxos e ceras (Harper, 2000).

2.2.3 *Plastificantes*

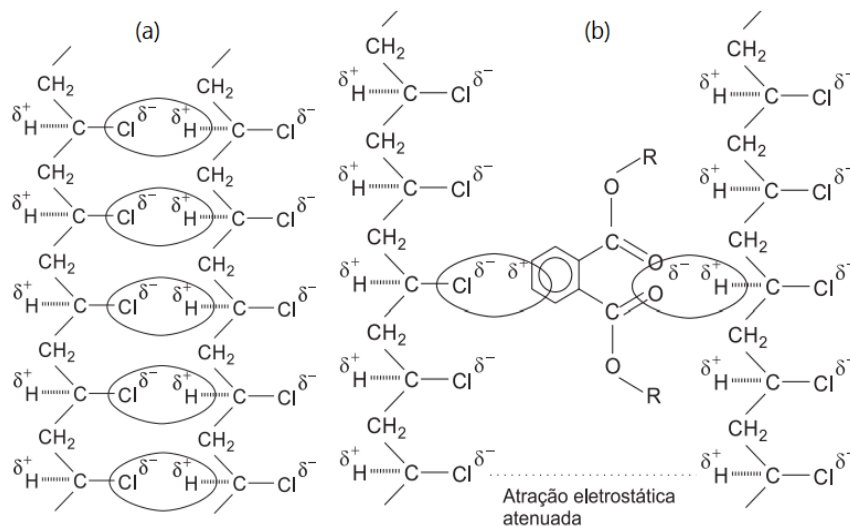
Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), os plastificantes são substâncias incorporadas aos plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou ductilidade. São capazes ainda de reduzir a viscosidade do fundido, a temperatura de transição vítrea (T_g) e seu módulo de elasticidade. Em termos de suas funções, os plastificantes se assemelham muito aos lubrificantes; a diferença está no tamanho da cadeia carbônica, enquanto os plastificantes possuem cerca de oito carbonos, os lubrificantes possuem no mínimo doze (Mattana, 2017).

O plastificante é um composto que consegue alterar as propriedades físico-químicas da matriz polimérica, sem alterar sua estrutura. Para definir se um determinado composto é um bom plastificante, é necessário que seja solúvel e compatível com o polímero, além de possuir algumas características essenciais, como a permanência atrelada à volatilidade da molécula e sua eficiência em relação à flexibilização do polímero (Rodolfo Jr. et al., 2006). Ainda, é importante avaliar propriedades mais gerais do plastificante, como questões de coloração, ausência de odores, toxicidade e viscosidade. Assim como os lubrificantes, os plastificantes também podem ser classificados em internos ou externos. Entretanto, os plastificantes externos acabam dominando quase que totalmente o mercado. Essa dominância se deve ao fato do ftalato, o tipo de plastificante mais consumido, ser um plastificante externo. Os plastificantes internos representam uma pequena minoria que ainda estão em desenvolvimento e que serão abordados separadamente mais adiante nesse trabalho (Braskem, 2002b).

O processo de plastificação externa de um polímero consiste em adicionar plastificantes com o intuito de melhorar o seu processamento, reduzir sua viscosidade e aumentar sua flexibilidade, pela maior mobilidade das macromoléculas. Diante desses efeitos, foram desenvolvidas teorias capazes de explicar o mecanismo do processo de plastificação (Rabello, 2000). As duas teorias centrais que explicam os efeitos da plastificação são a teoria da

lubrificação e a teoria do gel. A primeira foi desenvolvida por Kirkpatrick que considera que o plastificante provoca o deslizamento das cadeias, facilitando sua formação através da redução do atrito. Além disso, com a diminuição do atrito intermolecular, diminui-se a resistência do polímero à deformação. A teoria do gel, proposta por Doolittle, se baseia nas forças de interações existentes entre o plastificante e o polímero. Entende-se que a resistência à deformação decorre da proximidade das cadeias macromoleculares e da deformação de sua estrutura interna tridimensional, na forma de gel, que impede seu movimento. A Figura 2(a) representa a estrutura de um polímero ainda não plastificado, onde é possível perceber a proximidade entre as moléculas. Com a inserção do aditivo na cadeia polimérica, ocorre o afastamento entre as cadeias, conforme pode ser visto na Figura 2(b). Com o afastamento, ocorre a redução das forças de Van der Waals, e, conseqüentemente, da rigidez do polímero (Braskem, 2002b; Rabello, 2000).

Figura 2: Representação do mecanismo de plastificação do PVC



Fonte: Rodolfo Jr. et al. (2006)

Da mesma maneira que a indústria de plástico tem crescido nos últimos anos, a indústria de plastificantes precisou crescer junto para acompanhar a demanda por produtos. Para atender ao mercado de plastificantes, existe, atualmente um grupo variado de compostos como diésteres (ftalatos, adipatos e azelatos), triésteres, poliésteres (plastificantes poliméricos), epoxidados e fosfatados. Normalmente, a escolha entre eles leva em consideração o custo e o benefício da aplicabilidade (Braskem, 2002b).

2.3 Ftalatos

Anualmente, é produzida uma quantidade aproximada de 7,5 milhões de toneladas de plastificantes no mundo. Dentro dos diversos tipos de plastificantes disponíveis no mercado, o grupo mais utilizado corresponde aos ftalatos. Dados de 2017 indicavam que quase 80 % de todo mercado de plastificantes correspondia aos ftalatos, e destes, cerca de 95 % era utilizado para produzir PVC flexível. Os ftalatos vêm reduzindo seu espaço no mercado nas últimas décadas, principalmente devido a questões regulatórias que restringem seu uso. Conforme mostra a Figura 3, as estimativas para o uso de ftalatos no ano de 2020 era de 70 %, correspondendo a uma redução de 20 % em 15 anos (European Plasticisers, 2018).

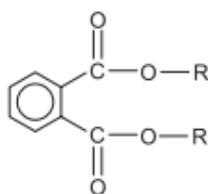
Figura 3: Evolução da utilização de ftalatos entre os anos de 2005 e 2017, com uma previsão para 2020.



Fonte: European Plasticisers (2018)

Os ftalatos são compostos orgânicos derivados do ácido 1,2-benzenocarboxílico e sua estrutura consiste em um anel benzênico ligado a dois grupos ésteres, conforme observado na Figura 4. A representação indicada pela letra R corresponde a um radical alifático, com uma cadeia de carbono e hidrogênio de número variável. Existem três tipos diferentes de isômeros: orto ftalato, conhecido somente por ftalato e representado na Figura 4; para ftalato e meta ftalato, conhecidos, respectivamente, como tereftalato e isoftalato (Liang et al., 2008). Entre os mais utilizados, destacam-se: dibutil ftalato (DBP); di(2-etilhexil) ftalato (DEHP); dietil ftalato (DEP); diisobutil ftalato (DIBP); diisodecil ftalato (DIDP); diisonil ftalato (DINP); dimetil ftalato (DMP); dioctil ftalato (DOP); dihexil ftalato (DHP) e benzilbutil ftalato (BBP) (Barlow et al., 2007).

Figura 4: Fórmula química geral dos ftalatos



Fonte: Rodolfo Jr. et al. (2006)

Um dos principais motivos de escolha dos ftalatos frente aos demais corresponde a sua capacidade de produzir compostos altamente elásticos e resistentes ao frio. Esse grupo de plastificantes também apresenta outros pontos fortes como baixa interação com a resina em temperatura ambiente e boas propriedades de fusão. Além disso, é importante ressaltar que quando comparado com outros plastificantes, o seu custo é relativamente baixo, principalmente quando levados em consideração os benefícios que é capaz de trazer (Rahman e Brazel, 2004).

2.3.1 *Questões Regulatórias*

Apesar da importância e dos inúmeros benefícios trazidos pela utilização de plastificantes no PVC, é preciso analisar e entender os contrapontos e prejuízos que podem estar relacionados. É de conhecimento que em certas situações possa ocorrer a perda de plastificantes através da volatilização (perda para atmosfera), migração (perda para a superfície em contato) ou extração (perda para materiais líquidos). Com a saída do plastificante do sistema polimérico, ele fica ainda mais exposto ao ser humano (Braskem, 2002b).

Além dos problemas relacionados à saúde humana, com a migração do ftalato, as propriedades do PVC são alteradas. Na maioria das vezes, essas alterações prejudicam a utilização do polímero que acaba sendo descartado e substituído. Essa inutilização do PVC promove um descarte de plástico no meio ambiente que poderia ser evitado se o ftalato não tivesse se desprendido do polímero (Halloran et al., 2021). Nas últimas décadas, menos de 10 % de todo o plástico descartado no mundo foi reciclado, por isso a importância e pressão sob os países de se elevar ao máximo o ciclo de vida do uso dos plásticos (Balcom et al., 2021).

Em 2022, devido à grande utilização dos ftalatos, sabe-se que esse composto pode ser encontrado no organismo de todos os seres humanos (Ait Bamai et al., 2014). Cada vez mais, existem estudos focados na toxicidade e efeitos na saúde humana desse plastificante. Alguns plastificantes à base de ftalato, desde 2006, estão em uma lista de produtos teratogênicos, isso é, produtos que se presentes à vida embrionária podem provocar padrões anormais de desenvolvimento (Zhang et al., 2013).

Diversas pesquisas têm associado problemas de saúde com a exposição aos ftalatos, principalmente devido ao seu potencial como um desregulador hormonal (You e Song, 2021). Estudos em mulheres grávidas tem mostrado a capacidade desses compostos em alterar aspectos cognitivos e atrasos no desenvolvimento motor de seus filhos (Martínez-Martínez et al., 2021). Ainda é possível correlacionar os efeitos desses compostos com problemas respiratórios, perturbações na tireoide e doenças metabólicas na gravidez (Lyu et al., 2022).

É clara a correlação entre a presença de ftalatos no ambiente e o uso do PVC. Um estudo envolvendo análises de pó de diversas casas conseguiu comprovar que a quantidade de ftalato identificado no ambiente era proporcional à quantidade de itens de origem plástica. Além disso, os níveis de ftalatos identificados no pó, neste estudo feito em 2014, foi maior do que o apresentado em relatórios mais antigos, demonstrando que a exposição aos ftalatos vêm aumentando (Ait Bamai et al., 2014).

Como é um assunto recente em 2022, a maioria dos estudos encontrado é dessa última década. Os principais estudos em desenvolvimento estão correlacionando a exposição de ftalatos com asma infantil, alterações nos espermatozoides, alterações em níveis de testosterona, câncer de mama, obesidade, resistência à insulina, endometriose, má formação de folículos ovarianos, entre outros (Martínez-Martínez et al., 2021). Diante disso, confirma-se o nível de abrangência e seriedade que os ftalatos precisam ser tratados.

Ainda que muitos dos estudos envolvendo os efeitos do ftalatos na saúde humana sejam inconclusivos em sua teoria, os resultados já são suficientemente claros para que os governos comecem a adotar políticas de redução de exposição. Países da Europa e América do Norte já

vêm adotando algumas medidas restritivas com relação a alguns tipos de ftalatos e implementação de uma concentração limite permitida em produtos. Até 2020, o foco dessas medidas era quase que exclusivo a brinquedos infantis, entretanto, com a crescente preocupação, as restrições vêm sendo ampliadas a produtos alimentícios, cosméticos e eletrônicos (Martínez-Martínez et al., 2021).

A União Europeia possui o REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*), um regulamento adotado para melhorar a proteção à saúde humana e ao meio ambiente diante dos riscos que os produtos químicos podem causar. A ideia principal desse regulamento, que traz uma lista de produtos, é, a longo prazo, ir substituindo substâncias perigosas por outras menos nocivas. Dentro do REACH, encontra-se um anexo com uma lista chamada SVHC – *Substance of Very High Concern*, que indica uma série de produtos cancerígenos, tóxicos à reprodução, bioacumulativos e que podem perturbar o sistema endócrino. Dentro da lista de SVHC, encontram-se os mais diversos tipos de ftalatos como o di(2-etilhexil) ftalato (DEHP), dibutil ftalato (DBP), benzilbutil ftalato (BBP) e diisobutil ftalato (DIBP), que aparecem não só por serem tóxicos para reprodução humana como também devido às suas propriedades desreguladoras do sistema endócrino. Para esses ftalatos ainda aparecem restrições e limites máximos de concentração em peso de 0,1 % em materiais homogêneos, como brinquedos, materiais de higiene pessoal e alimentação infantil, ou que tenham contato com a pele humana por mais de 30 minutos ao dia (REACH, 2006).

O FDA – *Food and Drug Administration*, agência federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos, não baniu completamente os ftalatos, já que ainda permite a utilização de oito tipos de ftalatos como plastificantes para produtos em contato com alimentos. Em maio de 2022, o FDA negou uma emenda que procurava impossibilitar o uso desses ftalatos ainda permitidos em alimentos. Entretanto, em julho de 2022, devido à repercussão negativa, a agência decidiu reabrir a solicitação e ampliar o prazo para envio de comentários com o objetivo de reavaliar sua decisão (FDA, 2022).

O órgão regulador brasileiro que realiza o controle sanitário de todos os produtos e serviços é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Uma das primeiras resoluções publicadas pela agência envolvendo ftalatos foi a RDC Nº 17 de 2008 sobre uma lista de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. Essa resolução citava especificamente os ftalatos BBP, DBP, DEHP, DEP, DIDP e DOP e impunha condições específicas e restrições de quantidades para sua utilização (ANVISA, 2008). Entre algumas das resoluções mais recentemente publicadas sobre o uso de ftalatos, sobressaem-se duas do ano de 2021: RDC Nº 129 e RDC Nº 544. A RDC Nº 129 dispõe uma lista de substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal e cosméticos, onde estão listados o DBP, DEHP e BBP. Já a RDC Nº 544 alerta sobre o componente DEHP e seus limites de especificação em bolsas plásticas para sangue humano e seus componentes (ANVISA, 2021).

No Brasil ainda está sob análise o projeto de lei de número 3.075 de 2011 que altera a Lei Nº 11.265, de 3 de janeiro de 2006, que “regulamenta a comercialização de alimentos para lactantes e crianças de primeira infância, e também a de produtos de puericultura correlatos”, para proibir a comercialização e a oferta de mamadeiras, bicos e chupetas que contenham bisfenol-A (4,4'- isopropilidenedifenol) em sua composição (Senado Federal, 2016). O BPA é um produto químico normalmente utilizado para aumentar a durabilidade de plásticos e,

assim como o ftalato, tem se mostrado um desregulador endócrino, provocando diversas movimentações para a proibição do mesmo (Zeng et al., 2022). Devido às similaridades entre o bisfenol-A e os ftalatos, outros projetos de lei trazem referência ao ftalato e ampliam os produtos que não poderão conter essas substâncias. Os PL's Nº 6.388/09, Nº 3.221/12 e Nº 3.222/12 tratam da proibição do uso de ftalatos e o PL Nº 1.197/11 proíbe tanto o uso de ftalatos como do bisfenol-A em determinados produtos. Quanto aos produtos que não poderão conter as substâncias especificadas, o PL Nº 1.197/11 trata das embalagens e recipientes de alimentos sólidos, bebidas e medicamentos; o PL Nº 6.388/09, de garrafas e copos descartáveis; o PL Nº 3.221/12, de utensílios médicos; e o PL Nº 3.222/12, de brinquedos (Senado Federal, 2016).

2.4 Plastificantes alternativos ao uso de ftalatos

Além das questões relacionadas à toxicidade dos ftalatos, pelo fato deles serem plastificantes externos, podem ocorrer problemas relacionados à migração. Como estes plastificantes não desenvolvem uma ligação na estrutura do polímero, com o tempo, ocorre a liberação dos mesmos da rede polimérica, afetando negativamente as propriedades mecânicas do PVC (Halloran et al., 2021). A seguir serão introduzidas brevemente algumas estratégias que vêm sendo utilizadas para minimizar o fenômeno da migração. Vale ressaltar que dentro das técnicas que serão abordadas, existem aquelas que propõem novos plastificantes, nas quais não ocorre a utilização de ftalatos, e outras que visam apenas minimizar seus efeitos negativos ao meio externo.

Entre todas as técnicas encontradas na literatura, a plastificação interna é a única capaz de eliminar os problemas relacionados à migração. Nesse caso, as moléculas do plastificante estão ligadas através de ligações covalentes à estrutura do polímero. Dessa forma, passam a fazer parte de sua matriz, contornando as questões ligadas à migração para superfície. Para esse tipo de formação, normalmente é preciso realizar uma preparação no PVC com o uso de modificadores que permitam a ligação do plastificante. Esse método demonstra-se altamente eficaz já que é capaz de inibir a migração das moléculas, mas ainda existem certas restrições para sua aplicação em larga escala e os custos relacionado à produção (Najafi e Abdollahi, 2020).

Uma outra linha de plastificantes desenvolvidos são os de fontes naturais como óleos vegetais epoxidados, poliéster de óleo de palma ou poliéster de ácido oleico que, apesar de eliminarem os problemas de toxicidade, também apresentam certa migração ao longo do tempo (Suzuki et al., 2018). Ainda assim, existem estudos que indicam que a migração de compostos de origem natural em polímeros é menor do que aquela constatada com ftalatos. Essa linha de compostos tem recebido bastante atenção por serem derivados de fontes renováveis e pela diversidade de possibilidades de matérias-primas. Além disso, também tem demonstrado resultados positivos com maior estabilidade térmica e mecânica do que os ftalatos (Jia et al., 2017a).

Sabe-se que polímeros altamente ramificados, muitas vezes chamados de macromoleculares, possuem algumas características que melhoram o processo de plastificação. A policaprolactona, que é um plastificante polimérico, apesar de possuir uma elevada compatibilidade com o PVC, apresenta um caráter plastificante inferior ao de compostos como o ftalato. Nesse sentido, tem sido avaliado o potencial de plastificação ao se

inserir ramificações em compostos como a policaprolactona como forma de melhorar seus resultados. Os resultados encontrados têm sido promissores, mas a complexidade de se promover essas ramificações ainda limita uma produção com custos competitivos com os ftalatos (Lee et al., 2018).

Os adipatos são substâncias com aspecto viscoso, incolor e insolúveis em água que apresentam bons resultados como plastificantes para o PVC. O DOA, dioctil adipato, é o plastificante mais conhecido da categoria e apresenta excelentes resultados de plastificação e grande potencial de substituição dos ftalatos. Entretanto, na última década, esse composto perdeu sua relevância, já que por ser sintetizado a uma forma análoga ao DOP (dioctil ftalato), sua toxicidade começou a ser questionada (Banegas, 2011). Segundo Alejandro Gesswein, que na época era diretor da Lanxess (empresa de químicos e polímeros), os adipatos seriam os próximos alvos das proibições devido suas similaridades aos ftalatos (Pachione, 2007). Sua previsão estava correta, já que, na última década, não são encontrados artigos relevantes que utilizam adipatos como plastificantes alternativos.

Até o momento, as metodologias apresentadas anteriormente buscavam desenvolver plastificantes sem a utilização de ftalatos. A partir deste momento, serão introduzidas técnicas onde o foco é somente evitar que ocorra a migração do ftalato para a superfície. Uma das formas de minimizar a exposição do ftalato ao meio externo é através de tratamentos na superfície do PVC. Os estudos têm se dedicado a entender como se comporta a superfície de um polímero com ftalato e qual a melhor forma de tratá-lo para impedir a saída do composto para o meio externo. As pesquisas mostram tratamentos feitos na superfície do polímero com plasma (Zhang et al., 2013), radiação gama (Krishnan et al., 1991), ultravioleta e adição de peróxidos (Duvis et al., 1991).

A fim de evitar maiores contaminações do ftalato no meio ambiente, também existem estudos que sugerem a remoção do mesmo através de um mecanismo de adsorção. Isso seria para casos específicos, onde ocorre o descarte do PVC e, para evitar eventuais contaminações com o ftalato, desenvolveu-se um composto sintético capaz de remover o plastificante do PVC. O composto sintético usado como adsorvente é um polímero desenvolvido a partir de uma técnica chamada de impressão molecular (tecnologia que forma os polímeros a partir de um molde) o qual possui sítios específicos e alto grau de seletividade em processos de adsorção (Ali Zulfikar et al., 2022).

A incorporação de líquidos iônicos como plastificantes ao polímero apresenta-se como uma alternativa à diminuição do uso dos ftalatos, visto que, com sua utilização, seria necessária uma menor quantidade de ftalato para obter-se um mesmo grau de plastificação. Entretanto, apesar de apresentarem propriedades fortemente compatíveis com as de um bom plastificante, a questão de toxicidade desses líquidos iônicos ainda está sob avaliação (Dias et al., 2012). Alguns estudos sobre seus grupos funcionais apresentam resultados controversos e outros apresentam discussões sobre seu potencial como agente poluidor do ar, afetando o sistema respiratório humano. Entretanto, ainda assim, podem ser considerados menos prejudiciais do que os ftalatos (Visser et al., 2002).

Ainda, é importante entender de que maneira os plastificantes propostos são avaliados, pois para afirmar se o mesmo é adequado e se pode, ou não, substituir o ftalato, é preciso de evidências que assim o comprovem. Dessa maneira, recorre-se a ensaios de caracterização do

plastificante e testes mais específicos relacionados às necessidades do PVC. Maiores informações sobre esse tema, serão abordadas no tópico a seguir.

2.4.1 *Desempenho do plastificante*

O desempenho de um plastificante geralmente é medido por três fatores básicos: compatibilidade, eficiência e permanência. A compatibilidade do plastificante com o polímero é analisada através da polaridade e pela configuração molecular que se apresenta. Se não houver uma boa interação, o sistema poderá formar duas fases, interferindo assim no processamento e no uso do produto (Zaioncz, 2014).

A eficiência do plastificante pode ser mensurada através dos resultados de uma série de testes mecânicos. Entre as propriedades que são avaliadas estão: a resistência à tração, que indica o ponto máximo de uma curva tensão-deformação; o alongamento na ruptura, relacionado ao percentual de aumento no comprimento da peça quando ela rompe, e o módulo de elasticidade, que está relacionado à rigidez do material (obtido da região elástica do gráfico pela relação linear entre a tensão aplicada e a deformação resultante) (Massucato et al., 2010).

Por fim, ainda é importante analisar a permanência, normalmente avaliada através da migração. Como é um fator que impacta fortemente os ftalatos, a maioria das pesquisas tem avaliado como o plastificante em questão se comporta nesse sentido. Os estudos indicam duas normas principais para essa avaliação: ASTM D1 1239-98 e ASTM D5 227. De maneira geral, essas normas indicam testes que são realizados pela imersão do PVC já plastificado em uma solução líquida durante um determinado tempo e temperatura. O PVC deve ser pesado antes e depois do procedimento para ser avaliada a quantidade de plastificante que migrou do polímero ao meio externo durante esse período do teste (ASTM, 2022).

Com o objetivo de fornecer maiores informações do plastificante e identificar a presença de determinados grupos funcionais, ainda pode ser realizada uma análise de FTIR, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Essa é uma análise que mede a capacidade da substância em absorver, transmitir ou refletir radiação infravermelho, sendo muito usada em processos de caracterização de polímeros (Afinko Polímeros, 2018a).

Outra importante propriedade que os estudos costumam avaliar é a estabilidade térmica. A análise utilizada para avaliar essa estabilidade geralmente é a termogravimetria, conhecida como TGA, muito usada em processos de caracterização de materiais. Neste teste, mede-se a variação de massa da amostra em função da temperatura submetida. Essa técnica permite conhecer os efeitos que o aquecimento pode ocasionar, sendo possível estabelecer as faixas de temperaturas que o material pode ser submetido sem que ocorra a degradação (Banegas, 2011).

Ainda dentro das análises térmicas, normalmente se realiza pelo menos uma dessas duas análises: DSC (calorimetria exploratória diferencial) ou DMA (análise dinâmico-mecânica). Ambas as técnicas atendem ao mesmo objetivo: obter a temperatura de transição vítrea (T_g) do PVC. Essa temperatura indica a transição de um estado vítreo, onde as moléculas da fase amorfa não possuem mobilidade, para um estado elastomérico de maior movimentação. A indicação dessa temperatura é fundamental, pois indica quando o PVC adquire maleabilidade, sem existir mudanças em seu estado físico (Afinko Polímeros, 2018b).

3 Metodologia

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi realizada uma ampla pesquisa de literatura com abordagens relacionadas a diferentes propostas de plastificantes. A pesquisa ocorreu entre os meses de julho e agosto de 2022 nas principais bases de dados como *Science Direct*, *Scielo* (*Scientific Electronic Library Online*) e *Google Scholar* e contou como principais palavras chaves: “PVC”, “phthalate”, “plasticizer”, “environment”, “bio-based”, “green plasticizer”, “polyesters” e “alternative plasticizer”. O resultado dessa busca trouxe um grande número de publicações conforme apresentado na Tabela 2. Com a finalidade de facilitar e restringir a pesquisa para o desenvolvimento do trabalho, houve a necessidade de limitar o período de publicações sobre o assunto entre 2016 e 2022.

Tabela 2: Número de publicações entre 2016 e 2022 correspondentes a diferentes termos de busca em bases de dados distintas.

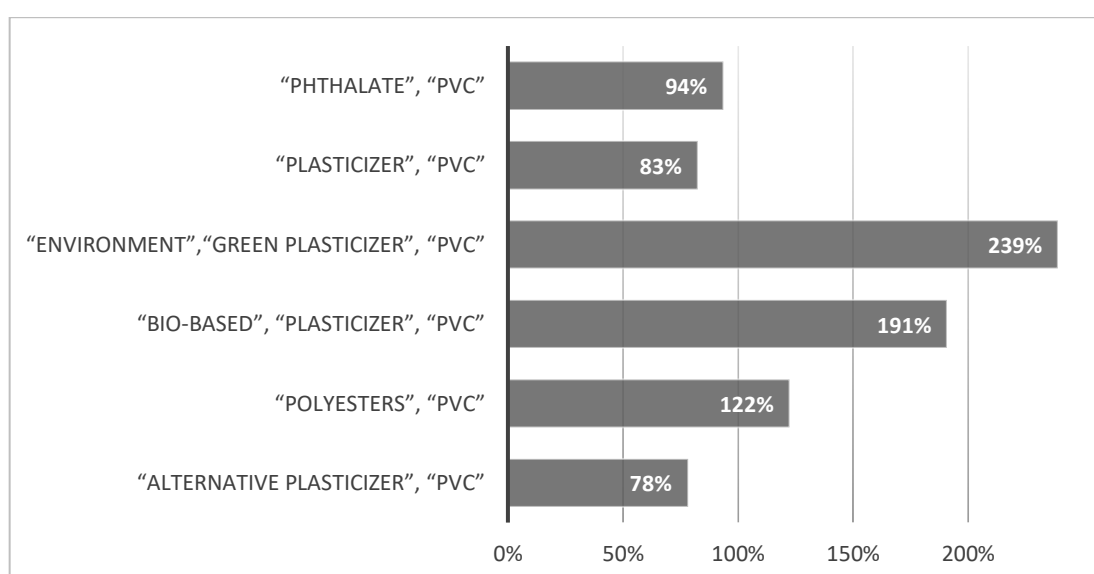
TERMOS DE BUSCA	BASE DE DADOS		
	<i>Google Scholar</i>	<i>Science Direct</i>	<i>Scielo</i>
“phthalate”, “PVC”	12.480	3.310	3
“plasticizer”, “PVC”	24.330	22.026	3
“environment”, “green plasticizer”, “PVC”	12.720	6.558	8
“bio-based”, “plasticizer”, “PVC”	4.622	4.710	2
“polyesters”, “PVC”	31.560	5.235	2
“alternative plasticizer”, “PVC”	259	9.698	0

A escolha dos artigos incluídos no trabalho levou em consideração publicações mais recentes, a relevância do procedimento de obtenção e a sustentabilidade do plastificante. Com os artigos definidos, eles foram divididos em categorias e com o objetivo de refinar e direcionar melhor o trabalho foi realizado uma nova etapa de pesquisa. Nesse segundo momento, a busca foi ampliada utilizando novas palavras-chave como: “polyesters plasticizer”, “flame retardant”, “internal plasticizer”, “hiperbranched esters”, “epoxidized plasticizer”, “macromolecular” e “waste cooking oil”.

4 Resultados

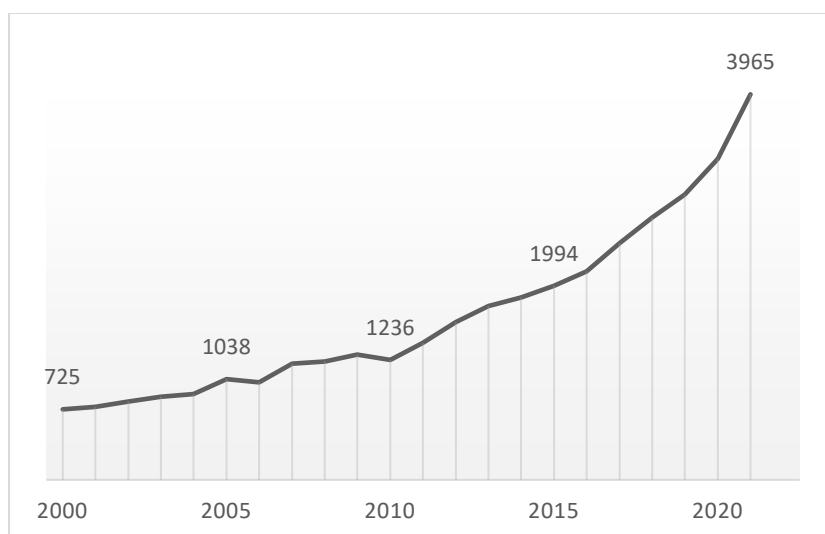
Ao final da etapa de busca nas bases de dados, foi encontrado um total de 137.526 artigos científicos, sendo 85.971 no *Google Scholar*, 51.537 no *Science Direct* e 18 no *Scielo* com os termos de busca “*phthalate, PVC*”, “*plasticizer, PVC*”, “*Environment, green plasticizer, PVC*”, “*bio-based, plasticizer, PVC*”, “*polyesters, PVC*” e “*alternative plasticizer, PVC*”. Ainda dentro dessa primeira etapa de busca de artigos, foi possível observar que houve um crescimento médio do número de publicações encontradas com esses termos na faixa de 100 %, conforme pode-se observar na Figura 5. Os termos “*Environment, green plasticizer, PVC*” e “*bio-based, plasticizer, PVC*” merecem destaque por terem apresentado os maiores crescimentos, com aumentos de 239 % e 191 %, respectivamente.

Figura 5: Crescimento percentual do número de publicações entre os anos 2016 e 2022.



Esse aumento encontrado no número de artigos publicados com os termos relacionados é um reflexo da crescente preocupação com os ftalatos e das questões regulatórias que os envolvem, apresentadas ao longo da revisão bibliográfica. Cada vez mais, devido às restrições impostas pelos países e pelo conhecimento dos impactos negativos dos ftalatos na saúde humana, os pesquisadores e indústrias estão recorrendo a pesquisas e novos meios de obtenção de plastificantes. Uma análise feita desde o ano de 2000 somente com o termo de busca “*phthalate*”, na plataforma *Science Direct*, apresentou os resultados apresentado na Figura 6. Nas últimas duas décadas, o aumento do número de artigos relacionados com o termo de busca foi de 450 %, onde ocorreu um salto de 725 artigos científicos publicados no ano de 2000, para 3.965 artigos no ano de 2021. Além disso, desde o ano de 2010, o crescimento tem sido de 10 % ao ano. Isso indica que os ftalatos, até o século passado quase desconhecidos, vêm ganhando relevância na pesquisa científica, pois, mesmo sendo um aditivo largamente utilizado, seus riscos e potenciais eram pouco conhecidos.

Figura 6: Número de publicações com o termo “*phthalate*” encontrados desde 2000 na plataforma *Science Direct*.



Devido à grande quantidade de artigos e técnicas encontrados nas bases de dados citadas, optou-se por focar em trabalhos com novas propostas de plastificantes em uma linha mais sustentável. Com isso, decidiu-se descartar estudos nos quais a eliminação de ftalatos do PVC era feita após a produção do mesmo ou com tratativas de minimização de riscos. Entende-se que para o futuro, onde a tendência é restringir cada vez mais o uso de ftalatos, não será suficiente somente tratativas paliativas do problema, sendo necessário desenvolver novos produtos capazes de substituir totalmente os ftalatos.

Dentro da análise de propostas de plastificantes substitutos aos ftalatos, foram encontrados diversos tipos de aditivos. Os tipos de plastificantes foram então divididos em subgrupos com o objetivo de facilitar o entendimento dos seus processos, benefícios e aplicações, bem como permitir a comparação. A classificação foi feita levando em consideração o tipo de plastificante, a estrutura química e a funcionalidade. Assim, os plastificantes encontrados na literatura foram divididos nas seguintes categorias: plastificantes macromoleculares, plastificantes epoxidados, plastificantes retardadores de chamas, plastificantes internos e outros tipos de plastificantes. O consolidado de artigos escolhidos será apresentado nas subcategorias mencionadas anteriormente, conforme as Tabelas 3, 4, 5, 6 e 7.

4.1 Plastificantes macromoleculares

Essa categoria de plastificantes foi desenvolvida com o intuito de contornar as questões relacionadas aos problemas de migração apresentados pelos ftalatos. Alguns plastificantes de bases biológicas, apresentados anteriormente, apesar de melhorarem a migração, apresentavam propriedades muito inferiores aos dos ftalatos, deixando de ser atrativos ao mercado. Para solucionar essas questões, constatou-se que poliésteres mais ramificados e de maior estrutura molecular conseguiam melhorar a afinidade com o PVC, aumentando o desempenho de plastificação (Lee et al., 2018).

Uma das técnicas utilizadas nessa categoria foi o método “*end-capped*”, que poderia ser traduzido como “*terminação*”. Isso significa que são inseridas novas ligações químicas ou elementos no composto, aumentando as ramificações e a massa molar. Um dos benefícios dessa técnica é o balanceamento entre a proporção polar e apolar do plastificante. Essas duas partes são essenciais para um bom plastificante, já que a parte polar é responsável pela interação e compatibilidade com o PVC, enquanto que a apolar aumenta o volume livre entre as cadeias do PVC, melhorando a mobilidade (Pereira et al., 2020).

Com o objetivo de avaliar o desempenho dos plastificantes obtidos, a maioria dos autores apresentados nas tabelas realizaram comparações com outros plastificantes à base de ftalatos já conhecidos e utilizados no mercado. Para tanto, os plastificantes de ftalato comercializados são submetidos aos mesmos testes realizados com o plastificante desenvolvido na pesquisa. A escolha do ftalato como controle de comparação é feita pela semelhança com o plastificante proposto no trabalho. Em grande parte, os plastificantes foram analisados quanto à estabilidade térmica, migração e propriedades mecânicas. Os métodos de análises mais utilizados foram descritos no item 2.4.1 desse trabalho.

A Tabela 3 traz as principais conclusões das pesquisas relacionadas aos plastificantes macromoleculares. De maneira geral, os plastificantes analisados atenderam os requisitos de plastificação e apresentaram elevado potencial de substituição dos ftalatos. Todos os trabalhos realizaram os testes avaliativos das principais propriedades, como era esperado, e compararam os resultados com plastificantes de ftalatos. Entretanto, é importante ressaltar que duas pesquisas se destacaram das demais nos seguintes quesitos: Lee et al. (2018), pela preocupação com os custos de produção de sua técnica, e Howell e Lazar (2019), pelo cuidado em avaliar a toxicidade dos compostos que compunham seu plastificante.

Tabela 3: Consolidação das publicações relacionadas aos plastificantes macromoleculares.

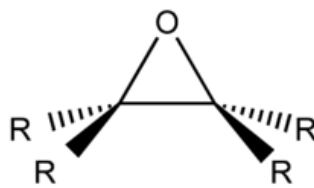
Base dos plastificantes desenvolvidos	Conclusões	Referências
Policaprolactona altamente ramificada	Apresentou melhor flexibilidade e estabilidade térmica quando comparado com DEHP ¹ . A plastificação do PVC foi considerada tão boa quanto aquela feita com ftalato.	Lee et al., (2018)
Ácido tereftálico, ácido adípico e ácido benzoico	Os plastificantes apresentaram propriedades mecânicas tão boas quanto o DOP ³ . Dos três tipos desenvolvidos, o ácido tereftálico e o benzoico poderiam substituir os ftalatos em sua totalidade devido aos melhores resultados nos testes de migração.	Feng et al. (2019)
Poliésteres altamente ramificados de glicerol e ácido adípico	O plastificante demonstrou-se altamente estável termicamente e com ótima compatibilidade com o PVC. Também foi constatado não haver melhora nem piora em questões de degradação térmica ao longo do tempo comparado com o DEHP ¹ .	Howell e Lazar (2019b)
Poliésteres saturados com terminação de radicais de alquila longos ou octanol	Todos os ensaios efetuados nos plastificantes desenvolvidos foram comparados com o DOTP ⁴ . O poliéster que recebeu terminação com o octanol apresentou a melhor plastificação e apresentou pouca migração no teste.	Pereira et al. (2020)
Ésteres alquílicos de ácido málico acetilados com diferentes comprimentos de cadeia	Utilizou-se como base comparativa, os plastificantes DEHP ¹ e DOA ² . Os plastificantes desenvolvidos apresentaram não só melhora na plastificação como também reduziram a migração para a superfície. O melhor plastificante foi aquele com a terminação éster contendo 6 carbonos na cadeia.	Park et al. (2020)
Éster metílico de ácido graxo acetilado-éster de ácido málico	O plastificante desenvolvido foi comparado com o DOP ³ e apresentou melhora na estabilidade térmica e propriedades mecânicas. A plastificação foi considerada superior ao DOP ³ . Pelo ótimo resultado no teste de migração foi concluído ser seguro no contato com alimentos.	Liu et al. (2020)

Legenda: ¹DEHP: di(2-etilhexil) ftalato ²DOA: dioctil adipato ³DOP: dioctil ftalato ⁴DOTP: dioctil tereftalato

4.2 Plastificantes epoxidados

A característica em comum que os plastificantes dessa categoria possuem é o grupo funcional “epóxi”. Esse grupo é um éter cíclico com três átomos que formam um anel; a representação da estrutura química geral pode ser observada na Figura 7. O anel equilátero sob tensão torna esse grupo “epóxi” mais reativo quando comparado com outros ésteres. O processo de epoxidação de um composto consiste em diversas reações exotérmicas que ocorrem em fases líquidas distintas, com transferência de massa entre as fases (Jia et al., 2018a).

Figura 7: Fórmula química geral do grupo “epóxi”



Fonte: Adaptado de Jia et al.(2018a)

Quando comparado com outros plastificantes, essa categoria se destaca por possuir uma estrutura que permite absorver e neutralizar o cloreto de hidrogênio que pode ser liberado pelo PVC durante a degradação térmica. Dessa maneira, consegue retardar a degradação do polímero, aumentando seu tempo de uso. Por esse motivo, junto a sua baixa toxicidade, os plastificantes epoxidados já foram aprovados para uso em embalagens de alimentos e equipamentos médicos em diversos países (Jia et al., 2018a).

A base dos plastificantes epoxidados normalmente são óleos vegetais, o que os torna muito atrativos, visto que a procura por compostos renováveis e biodegradáveis é cada vez maior. Entretanto, um dos desafios encontrados com esses plastificantes é sua menor compatibilidade com o PVC. Essa falta de afinidade faz com que esses compostos sejam usados apenas como plastificantes secundários, ou seja, substituem apenas em parte o original, não resolvendo o problema dos ftalatos em sua totalidade (Brostow et al., 2018). Os artigos aqui indicados avaliaram a utilização do plastificante desenvolvido individualmente, a fim de substituir por completo o ftalato. Assim como na categoria anterior e seguindo os mesmos métodos, a maioria dos artigos aqui citados também realizaram comparações com outros plastificantes já utilizados no mercado.

Importante ressaltar dois artigos entre os que foram citados e analisados na Tabela 4, um negativamente e o outro positivamente. O destaque negativo foi para Suzuki et al. (2018) por não ter trazido as comparações com algum plastificante de ftalato, apenas comparou esses resultados com valores de referência, o que acaba enfraquecendo os argumentos do estudo. Já Liu et al. (2021) destacaram-se positivamente por terem ido além das análises convencionais, comprovando a eficácia do plastificante em ambientes frios. Além disso, tiveram o cuidado de mencionar a viabilidade da aplicação industrial da técnica, o que traz melhores perspectivas quando comparados com os demais artigos.

Cabe destacar que durante as pesquisas, foram encontrados trabalhos que avaliaram um plastificante chamado “Olvex 51” que atualmente é comercializado pela empresa SGS

Polímeros. Pela proposta do trabalho de investigar a formação do plastificante em si, decidiu-se não os incluir nos resultados das buscas. Entretanto, pelo indicado por Silva (2016) e Banegas (2011), Olvex 51 é um plastificante epoxidado à base de óleo de soja que apresentou desempenho de plastificação positivos. Para afirmar esses resultados, os trabalhos compararam o produto comercial com outros já comercializados à base de ftalatos e adipatos.

Tabela 4: Consolidação das publicações relacionadas aos plastificantes epoxidados.

Base dos plastificantes desenvolvidos	Conclusões	Referências
Óleo de soja epoxidado com ácido cítrico e peróxido de hidrogênio	A plastificação foi dada como eficaz, pois apresentou estabilidade térmica e propriedades mecânicas compatíveis com os valores de mercado indicados para o PVC. Não realizou testes comparativos com ftalatos.	Suzuki et al. (2018)
Éster à base de óleo epoxidado da árvore de tungue	O plastificante melhorou a estabilidade térmica, a mobilidade e a compatibilidade com o PVC quando comparado com o DOP ³ . Ainda foi apresentado uma melhora nos resultados de migração.	Chen et al. (2018)
Óleo de soja epoxidado com óleo de rícino hidrogenado	Os resultados indicaram que quando comparado com DIDP ¹ , as propriedades mecânicas foram semelhantes. Ainda apresentou redução significativa na migração para superfície.	Brostow et al. (2018)
Éster de ácido oleico epoxidado	Seus resultados de propriedades mecânicas e estabilidade térmica foram equivalentes aos obtidos com DOTP ⁴ e DOA ² . Praticamente não apresentou migração no período avaliado.	Liu et al. (2021)

Legenda: ¹DIDP: diisodecil ftalato ²DOA: dioctil adipato ³DOP: dioctil ftalato ⁴DOTP: dioctil tereftalato

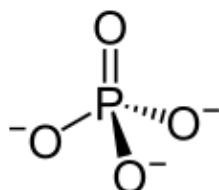
4.3 Plastificantes retardadores de chamas

No que tange este grupo de plastificantes, o principal objetivo dos estudos é avaliar seu comportamento frente à presença de chamas. Com o desenvolvimento das construções urbanas e transportes, surgiu, como uma medida de segurança, uma demanda específica para plastificantes que suportassem melhor o calor. Os plastificantes à base de ftalato atendem em parte essa exigência, mas o objetivo é o desenvolvimento de produtos com melhor performance (Jia et al., 2018a).

Para elevar a resistência às chamas, alguns componentes foram testados; entretanto, em sua maioria, apresentaram incompatibilidade com o PVC. Um dos únicos grupos encontrados até o momento capaz de elevar a resistência à chama e ainda assim possuir afinidade com o

PVC é o fosfato. Sua fórmula química é composta de um elemento de fósforo ligado a átomos de oxigênio, conforme mostrado na Figura 8. Esse elemento é capaz de aumentar o tempo que um material polimérico leva para iniciar a combustão, assim como retardar ao máximo a propagação da chama em situações que a combustão já tiver iniciado. Assim, consegue-se reduzir a probabilidade de combustão e a velocidade de propagação da chama em materiais poliméricos (Jia et al., 2017a).

Figura 8: Fórmula química geral do grupo “fosfato”



Fonte: Adaptado de Jia et al. (2018a)

Os artigos apresentados na Tabela 5 atenderam as especificações como plastificante e retardador de chamas e apresentaram resultados semelhantes aos ftalatos. Uma das vantagens de ambos os artigos apresentados é a base utilizada, o óleo de rícino, que é extraído de uma planta medicinal conhecida como mamona e é utilizado em alguns produtos de lojas naturais (Reis, 2020). A principal diferença entre os artigos está no produto que complementa o óleo, enquanto um deles utiliza o THEIC, ácido 1,3,5-tris(2-hidroxi-etil) cianúrico, o outro utiliza glicerol. Pela facilidade na síntese e menor toxicidade do glicerol, entende-se que essa rota de produção se sobressaia à outra por esse quesito (Sigma Aldrich, 2022).

Assim como os trabalhos anteriores, também foram realizados testes comparativos com compostos à base de ftalatos. Entretanto, diferentemente das categorias supracitadas, o foco foi na avaliação específica da resistência ao calor. Para ampliar a área de aplicação, os estudos também buscaram avaliar a aplicabilidade do material em situações gerais.

Tabela 5: Consolidação das publicações relacionadas aos plastificantes retardadores de chamas.

Base dos plastificantes desenvolvidos	Conclusões	Referências
Óleo de rícino com THEIC ² e dietil fosfato	Apresentou uma boa estabilidade térmica em temperaturas elevadas e uma plastificação melhor que o DOP ¹ . Na avaliação como retardante apresentou um atraso no processo de queima.	Jia et al. (2017a)
Óleo de rícino com fosfato e glicerol	Apresentou uma estabilidade térmica superior e uma inflamabilidade inferior quando comparado ao DOP ¹ . Foram apresentados atrasos no pico de taxa de produção de fumaça, assim como uma redução na quantidade produzida.	Jia et al. (2018b)

Legenda: ¹DOP: (dioctil ftalato) ²THEIC: ácido 1,5-tris(2-hidroxi-etil) cianúrico

4.4 Plastificantes internos

Em comparação aos plastificantes apresentados até então, essa categoria se difere das demais no tipo de plastificação. Enquanto os demais são classificados como externos, onde o plastificante não está ligado à cadeia polimérica, o interno irá oferecer uma maior estabilidade ao polímero. Essa estabilidade se deve ao fato do plastificante interno se tornar uma parte inerente à cadeia polimérica, de forma que sua liberação por extração, evaporação ou difusão, torne-se inviável. A principal vantagem da técnica de plastificação interna é a redução da migração. Em muitos casos, se a plastificação interna tiver sido feita corretamente, a migração pode até ser extinta (Najafi e Abdollahi, 2020).

Um dos tipos de base que tem sido utilizado dentro dessa técnica é o cardanol, que é um lipídeo fenólico obtido a partir do ácido anacárdico, principal componente líquido da casca da castanha de caju. Esse composto tem se destacado devido a sua estrutura semelhante aos plastificantes de ftalatos convencionais, já que possuem características, como anel benzênico, grupos hidroxila e cadeias de carbono insaturadas nas ramificações, que colaboram na afinidade com o PVC. Além disso, ainda apresenta como ponto positivo a sua baixa toxicidade, por ser um composto de origem natural (Jia et al., 2017b).

Diante dos trabalhos elencados na Tabela 6, aqueles que se mostraram mais completos, e com os melhores resultados, foram justamente os que tinham cardanol em sua base: Jia et al. (2017c) e Jia et al. (2017b). Os mesmos se destacaram por não haver indicativos de migração do plastificante para o meio externo ao PVC. Esse resultado é de importante relevância para os estudos de plastificantes alternativos, pois a migração tem sido apresentada como uma das principais dificuldades nos componentes propostos.

Tabela 6: Consolidação das publicações relacionadas aos plastificantes internos.

Base dos plastificantes desenvolvidos	Conclusões	Referências
Éter propargílico de cardanol	Não foram encontrados registros de migração no PVC e a plastificação interna foi dada como eficiente. Resultados comparados com DOP ¹ que apresentou migração nas mesmas condições.	Jia et al. (2017c)
Éter butílico de cardanol	Os resultados do artigo indicaram melhores propriedades mecânicas quando comparado com DOP ¹ . Ainda apresentou excelentes resultados de migração, sem efeitos no PVC.	Jia et al. (2017b)
Éster metílico de resíduo de óleo de cozinha	A partir dos testes realizados, a plastificação demonstrou-se efetiva. Entretanto, apresentou instabilidade térmica devido à presença de aminas secundárias. Não realizou testes comparativos com ftalatos.	Jia et al. (2018c)

Legenda: ¹DOP: dioctil ftalato

Tabela 6 (continuação): Consolidação das publicações relacionadas aos plastificantes internos.

Base dos plastificantes desenvolvidos	Conclusões	Referências
Tributil citrato, éter propargílico de tributil citrato, ácido oleico e éter diglicidil poli(di-metilsiloxano)	Foram avaliados quatro plastificantes. A partir dos testes a plastificação interna foi efetiva em todos os compostos. Não foram encontrados registros de migração em quatro solvente testados. Não realizou testes comparativos com ftalatos.	Najafi e Abdollahi (2020)

4.5 Outros plastificantes

Para finalizar, os estudos com plastificantes que não se encaixavam em nenhuma das categorias anteriores, estão aqui apresentados. As técnicas abordadas se distanciam um pouco das mais conhecidas e utilizadas até o momento, mas isso não quer dizer que elas sejam inferiores às demais. São artigos relevantes que demonstraram potencial em suas propostas e, assim, como os anteriores também foram em sua maioria comparados com plastificantes convencionais à base de ftalato para garantir sua efetividade.

Entre as bases utilizadas, citadas na Tabela 7, duas delas merecem destaque: compostos com furano e com ácido ricinoleico. Esses compostos tem sido utilizados por possuírem uma estrutura molecular e propriedades físico-químicas semelhante aos ftalatos. Os plastificantes originados dessas bases possuem uma boa afinidade com o PVC devido à presença de ligações duplas, hidroxilas e ésteres que contribuem na polaridade do composto. Além disso, são considerados não-tóxicos biologicamente, o que é um ponto positivo para potenciais substitutos dos ftalatos (Feng et al., 2022; He et al., 2020).

Analisando os artigos apresentados, dois deles se destacaram aos demais por diferentes motivos. O primeiro deles foi o de He et al. (2020) pela simplicidade de síntese do composto e boas perspectivas de aplicação industrial. Alguns dos plastificantes propostos em outros trabalhos apresentam fórmulas químicas de elevada complexidade, onde o processo de síntese possui diversas etapas. O segundo foi o de Feng et al. (2022) pelo cuidado ao realizar os testes avaliativos do plastificante e pela preocupação em comparar com três diferentes tipos de plastificantes comercializados, tanto à base de ftalato quanto de adipatos.

Infelizmente, dois dos artigos analisados não apresentaram resultados satisfatórios em termos de eficácia na substituição dos ftalatos. Tanto Liu et al. (2017) quanto Zhang et al. (2019) afirmaram que a utilização somente do plastificante desenvolvido não seria suficiente para garantir as propriedades esperadas para o PVC. Esses artigos concluem que seria possível uma minimização na utilização da quantidade de ftalato no PVC, mas, como afirmado anteriormente nesse trabalho, estava-se à procura de plastificantes capazes de substituir totalmente os ftalatos. Portanto, considera-se que esses dois estudos não atenderam o objetivo.

Tabela 7: Consolidação das publicações relacionadas a outros tipos de plastificantes.

Base dos plastificantes desenvolvidos	Conclusões	Referências
Éster de 1,4-ciclohexanodimetil de ácido láctico	Os resultados indicaram melhor estabilidade e reduziram a migração quando comparados com o ATBC ¹ . Como ponto negativo, destaca-se que não seria possível a utilização desse plastificante sozinho, ainda seria preciso uma parcela à base de ftalato.	Liu et al. (2017)
Éster metílico de ácido graxo acetilado com ácido cítrico	O plastificante em estudo demonstrou menor volatilidade e menor índice de extração junto ao PVC quando comparado ao ESO ⁶ e ao DOP ⁵ . As propriedades mecânicas foram semelhantes ao DOP ⁵ .	Feng et al. (2018)
Éster de éter de álcool binário de ácido ricinoleico de epóxi acrilato	A inserção desse composto melhorou as propriedades mecânicas do PVC, mas não comparou com outro plastificante comercial. Ainda não foi capaz de substituir o uso de ftalato em sua totalidade, precisaria ser utilizado em conjunto.	Zhang et al. (2019)
2,5-bis(hidroximetil) furano	Apresentou-se como uma boa alternativa aos ftalatos, pois praticamente não apresentou migração, mantendo a estabilidade térmica do PVC. Seus resultados foram comparados com o DEHP ² .	Howell e Lazar (2019a)
Ácido 2,5-furanodicarboxílico	Em termos de plastificação, apresentou o mesmo desempenho que o DEHP ² , mas menor taxa de migração. Foi indicado como um plastificante de elevado potencial de aplicação industrial.	He et al. (2020)
Acetil 1,8-octanodiol diricinoleato	O composto desenvolvido foi comparado com três plastificantes comercializados: DOA ³ , DOTP ⁴ e DOP ⁵ . Seus resultados foram superiores aos três com ênfase para a significativa melhora nas propriedades mecânicas e na estabilidade térmica do PVC.	Feng et al. (2022)

Legenda: ¹ATBC: acetil tributil citrato ²DEHP: di(2-etilhexil) ftalato ³DOA: dioctil adipato
⁴DOTP: dioctil tereftalato ⁵DOP: dioctil ftalato ⁶ESO: óleo de soja epoxidado

5 Conclusão

Neste trabalho, os plastificantes elencados a partir da pesquisa bibliográfica foram analisados qualitativamente e divididos em cinco categorias para facilitar as discussões. No consolidado geral, considerando todos os grupos, foi avaliado um total de 22 artigos. Entre esses artigos, destaca-se que apenas dois não foram capazes de atender o objetivo principal proposto, garantir a substituição completa dos ftalatos na plastificação do PVC. Portanto, afirma-se que 91 % dos estudos investigados indicaram um plastificante capaz de garantir a eliminação total do ftalato no PVC.

De maneira geral, os artigos encontrados seguiram para um mesmo modelo de construção: realizavam a síntese do plastificante, efetuavam sua caracterização, faziam os testes de migração, executavam a comparação com plastificantes já comercializados e, por fim, concluíam a respeito do seu desempenho de plastificação. Apesar de seguirem um mesmo formato, encontrou-se certa dificuldade em realizar comparações entre os artigos, pois a comparação era feita com ftalatos diferentes e com valores de referências distintos. Por esse motivo, a análise entre eles se manteve da forma qualitativa e com base nas interpretações dos autores.

É importante ressaltar que os artigos apresentados, apesar de avaliarem e compararem propriedades isoladas dos plastificantes desenvolvidos com os comerciais e alguns até citarem possibilidades de aplicação industrial, nenhum deles se propôs de fato a testes efetivos com relação à escala de produção. Como ainda são estudos relativamente recentes, nesta primeira etapa, as preocupações estão relacionadas ao desenvolvimento do produto. Entende-se que, em um certo momento, serão necessários estudos de ampliação e viabilização desses ensaios a nível industrial, já que a demanda por plastificantes para PVC é muito alta.

Conforme apresentado no trabalho, os problemas relacionados à migração apresentam-se como um dos principais problemas dos plastificantes. Entende-se, portanto, que nesse quesito, a técnica mais promissora seria a plastificação interna. Os plastificantes à base de cardanol não só apresentaram excelentes resultados de compatibilidade e eficiência, como também eliminaram por completo a migração. Além disso, é importante destacar que a base do plastificante desenvolvido não é complexa de ser sintetizada, sendo de origem natural e com rotas mais sustentáveis que as demais.

Assim como os internos, os plastificantes epoxidados também merecem destaque, mas por motivos um pouco distintos. O destaque para os plastificantes epoxidados deriva então de três principais fatores: possuem bases vegetais sustentáveis, apresentam bons resultados de plastificação e já existem indícios de sua comercialização. Entende-se que esse último ponto contribui na viabilidade de aplicação industrial quando comparado com os demais plastificantes que ainda estão em fase de testes laboratoriais.

O trabalho conclui que, apesar de todas as técnicas investigadas terem atingido seus objetivos e se demonstrarem como potenciais substitutas aos ftalatos, os plastificantes internos e os epoxidados apresentaram-se como as melhores alternativas. Entretanto, para uma conclusão mais assertiva, ainda é necessário um aprofundamento nos estudos para garantir que essas técnicas de fato se apresentam atrativas com relação aos custos e aplicação industrial.

REFERÊNCIAS

- AFINKO POLÍMEROS. **FTIR: O que faz essa análise?** Disponível em: <<https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-analise-de-ftir/>>. Acesso em: 18 set. 2022a.
- AFINKO POLÍMEROS. **Temperatura de transição vítrea.** Disponível em: <<https://afinkopolimeros.com.br/temperatura-de-transicao-vitrea-tg/>>. Acesso em: 18 set. 2022b.
- AIT BAMAI, Y.; ARAKI, A.; KAWAI, T.; et al. Associations of phthalate concentrations in floor dust and multi-surface dust with the interior materials in Japanese dwellings. **Science of the Total Environment**, v. 468–469, p. 147–157, 15 jan. 2014.
- ALI ZULFIKAR, M.; RIZQI UTAMI, A.; HANDAYANI, N.; et al. Removal of phthalate ester compound from PVC plastic samples using magnetic molecularly imprinted polymer on the surface of superparamagnetic Fe₃O₄ (Fe₃O₄@MIPs). **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 17, 1 maio 2022.
- ANVISA. **Resolução de Diretoria Colegiada - RDC N° 17**, 17 mar. 2008.
- ANVISA. **Resolução de Diretoria Colegiada - RDC N° 544**, 30 ago. 2021.
- ASTM. **ASTM International**. Disponível em: <<https://www.astm.org/>>. Acesso em: 18 set. 2022.
- BALCOM, P.; CABRERA, J. M.; CAREY, V. P. Extended exergy sustainability analysis comparing environmental impacts of disposal methods for waste plastic roof tiles in Uganda. **Development Engineering**, v. 6, 1 jan. 2021.
- BANEGAS, R. S. **Estudos em Filmes Formados por PVC e Agentes Plastificantes: Estabilidade, Morfologia, Propriedades Térmicas e Mecânicas**. Dissertação Mestrado—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- BARLOW, J.; BROWN, K.; JOHNSON, J. A. P.; et al. Fact sheet on Phthalates: Early Life Exposure to Phthalates and Breast Cancer Risk in Later Years. **Breast Cancer and the Environment Research Centers**, 11 jul. 2007.
- BRASKEM. Propriedades de referência dos compostos de PVC. **PVC**, v. 3, n. 1, p. 1–12, 2002a.
- BRASKEM. Efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de PVC. **PVC**, v. 2, n. 1, p. 1–8, jul. 2002b.

BROSTOW, W.; LU, X.; OSMANSON, A. T. Nontoxic bio-plasticizers for PVC as replacements for conventional toxic plasticizers. **Polymer Testing**, v. 69, p. 63–70, 1 ago. 2018.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2006. v. 2

CHEN, J.; WANG, Y.; HUANG, J.; et al. Synthesis of Tung-Oil-Based Triglycidyl Ester Plasticizer and Its Effects on Poly(vinyl chloride) Soft Films. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 1, p. 642–651, 2 jan. 2018.

DIAS, A. M. A.; MARCENEIRO, S.; BRAGA, M. E. M.; et al. Phosphonium-based ionic liquids as modifiers for biomedical grade poly(vinyl chloride). **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 3, p. 1366–1379, 2012.

DUVIS, T.; KARLES, G.; PAPASPYRIDES, C. D. Plasticized PVC films/petroleum oils: The effect of ultraviolet irradiation on plasticizer migration. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 1, p. 191–198, 5 jan. 1991.

EUROPEAN PLASTICISERS. **Plasticizer Information Center**. Disponível em: <www.plasticisers.org>. Acesso em: 4 ago. 2022.

FDA. **U.S. Food and Drug Administration**. Disponível em: <www.fda.gov>. Acesso em: 4 ago. 2022.

FENG, G.; HU, L.; MA, Y.; et al. An efficient bio-based plasticizer for poly (vinyl chloride) from waste cooking oil and citric acid: Synthesis and evaluation in PVC films. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, p. 334–343, 10 jul. 2018.

FENG, G.; MA, Y.; ZHANG, M.; et al. Synthesis of Bio-base Plasticizer Using Waste Cooking Oil and Its Performance Testing in Soft Poly(vinyl chloride) Films. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 4, n. 2, p. 99–110, 1 maio 2019.

FENG, S.; ZHANG, P.; JIANG, P.; et al. Synthesis and application of high-stability bio-based plasticizer derived from ricinoleic acid. **European Polymer Journal**, v. 169, 15 abr. 2022.

FONTES, S. **Falta de PVC atinge os fabricantes de plástico**. Disponível em: <<https://valor.globo.com/empresas/noticia/2020/08/24/falta-de-pvc-atinge-os-fabricantes-de-plasticos.ghtml>>. Acesso em: 29 jul. 2022.

HALLORAN, M. W.; NICELL, J. A.; LEASK, R. L.; et al. Small molecule plasticizers for improved migration resistance: Investigation of branching and leaching behaviour in PVC blends. **Materials Today Communications**, v. 29, 1 dez. 2021.

HARPER, C. A. **Modern plastics handbook**. Maryland: McGraw-Hill, 2000. v. 1
HE, Z.; LU, Y.; LIN, C.; et al. Designing anti-migration furan-based plasticizers and their plasticization properties in poly (vinyl chloride) blends. **Polymer Testing**, v. 91, 1 nov. 2020.

HOWELL, B. A.; LAZAR, S. T. Biobased Plasticizers from Carbohydrate-Derived 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 3, p. 1222–1228, 23 jan. 2019a.

HOWELL, B. A.; LAZAR, S. T. Biobased plasticizers from glycerol/adipic acid hyperbranched poly(ester)s. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 37, p. 17227–17234, 18 set. 2019b.

IBPVC. **Instituto Brasileiro do PVC**. Disponível em: <pvc.org.br>. Acesso em: 24 jun. 2022.

IFA. **Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung**. Disponível em: <<https://gestis.dguv.de/>>. Acesso em: 22 jul. 2022.

JIA, P.; HU, L.; FENG, G.; et al. Design and synthesis of a castor oil based plasticizer containing THEIC and diethyl phosphate groups for the preparation of flame-retardant PVC materials. **Royal Society of Chemistry**, 2017a.

JIA, P.; HU, L.; SHANG, Q.; et al. Self-Plasticization of PVC Materials via Chemical Modification of Mannich Base of Cardanol Butyl Ether. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 8, p. 6665–6673, 7 ago. 2017b.

JIA, P.; ZHANG, M.; HU, L.; et al. Cardanol groups grafted on poly(vinyl chloride)-synthesis, performance and plasticization mechanism. **Polymers**, v. 9, n. 11, 15 nov. 2017c.

JIA, P.; XIA, H.; TANG, K.; et al. Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review. **Polymers**, 2018a.

JIA, P.; FENG, G.; BO, C.; et al. A composition of phosphaphenanthrene groups-containing castor-oil-based phosphate plasticizer for PVC: Synthesis, characterization and property. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 60, p. 192–205, 25 abr. 2018b.

JIA, P.; ZHANG, M.; HU, L.; et al. A Strategy for Nonmigrating Plasticized PVC Modified with Mannich base of Waste Cooking Oil Methyl Ester. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, 1 dez. 2018c.

KAUFMAN, M. **A History of the Chemistry and Industrial Production of Polyvinyl Chloride**. London: Imperial College, maio 1968.

KRISHNAN, V. K.; JAYAKRISHNAN, A.; FRANCIS, J. D. Radiation grafting of hydrophilic monomers on to plasticized poly (vinyl chloride) sheets. **Biomaterials**, v. 12, n. 5, p. 489–492, jul. 1991.

LEE, K. W.; CHUNG, J. W.; KWAK, S. Y. Highly Branched Polycaprolactone/Glycidol Copolymeric Green Plasticizer by One-Pot Solvent-Free Polymerization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 7, p. 9006–9017, 2 jul. 2018.

LIANG, D. W.; ZHANG, T.; FANG, H. H. P.; et al. **Phthalates biodegradation in the environment** *Applied Microbiology and Biotechnology*, ago. 2008.

LIU, D.; JIANG, P.; NIE, Z.; et al. Synthesis of an efficient bio-based plasticizer derived from waste cooking oil and its performance testing in PVC. **Polymer Testing**, v. 90, 1 out. 2020.

LIU, D.; SHEN, Y.; JIANG, P.; et al. An efficient cold-resistant strategy: Synthesis and application of green cold-resistant bio-based plasticizer for poly(vinyl chloride). **European Polymer Journal**, v. 142, 5 jan. 2021.

LIU, T.; JIANG, P.; LIU, H.; et al. Performance testing of a green plasticizer based on lactic acid for PVC. **Polymer Testing**, v. 61, p. 205–213, 1 ago. 2017.

LYU, Z.; HARADA, K. H.; KIM, S.; et al. Exposure to phthalate esters in Japanese females in Kyoto, Japan from 1993 to 2016: Temporal trends and associated health risks. **Environment International**, v. 165, p. 107288, 1 jul. 2022.

MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, M. I.; ALEGRE-MARTÍNEZ, A.; CAULI, O. Prenatal exposure to phthalates and its effects upon cognitive and motor functions: A systematic review. **Toxicology**, v. 463, p. 152980, 1 nov. 2021.

MASSUCATO, F.; MARTINS, G. L.; SILVA, H.; et al. **Análise das Propriedades Mecânicas de Materiais Poliméricos**, Unicamp, 2010.

MATTANA, M. **Influência dos Plastificantes Alternativos ao Dioctil Ftalato nas Propriedades de Compostos de Poli (Cloro de Vinila)**. Dissertação Mestrado—Porto Alegre: UFRGS, 2017.

MEDEIROS, F. A.; WIEBECK, H. PVC Orientado - Avaliação de Processo de Orientação e das Propriedades Mecânicas em Função da Razão de Estiramento. **Polímeros**, v. 23, n. 5, p. 636–643, 2013.

MORDOR INTELLIGENCE. **Mercado Cloreto de Polivinila (PVC) - Crescimento, Tendências, Impacto Covid-19 e Previsão (2022 - 2027)**, 2021. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyvinyl-chloride-pvc-market>>. Acesso em: 29 jul. 2022

NAJAFI, V.; ABDOLLAHI, H. Internally plasticized PVC by four different green plasticizer compounds. **European Polymer Journal**, v. 128, 5 abr. 2020.

PARK, M.; CHOI, I.; LEE, S.; et al. Renewable malic acid-based plasticizers for both PVC and PLA polymers. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 88, p. 148–158, 25 ago. 2020.

PEREIRA, V. A.; FONSECA, A. C.; COSTA, C. S. M. F.; et al. End-capped biobased saturated polyesters as effective plasticizers for PVC. **Polymer Testing**, v. 85, 1 maio 2020.

PLASTICS EUROPE. **Plastics - The Facts 2021 - An analysis of European plastics production, demand and waste data**, 2021. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>>. Acesso em: 28 jul. 2022

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 29, n. 12, p. 1223–1248, dez. 2004.

REACH. Regulamento (CE) N° 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho. **Jornal Oficial da União Europeia**, 2006.

REIS, M. **Óleo de Rícino: para que serve e como usar**. Disponível em: <<https://www.tuasaude.com/ricino/>>. Acesso em: 18 set. 2022.

RODOLFO JR., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. ProEditores ed. São Paulo: Braskem, 2006. v. 2

SENADO FEDERAL. **Comissão de Desenvolvimento Econômico, Indústria e Comércio - PL N° 3.075 de 2011**, 2016.

SIGMA ALDRICH. **Glycerol**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/>>. Acesso em: 18 set. 2022.

SILVA, G. B. DOS S. **Avaliação do Desempenho de Diferentes Plastificantes em Composições de Poli (Cloro de Vinila)**. Dissertação Mestrado—Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 2016.

SUZUKI, A. H.; BOTELHO, B. G.; OLIVEIRA, L. S.; et al. Sustainable synthesis of epoxidized waste cooking oil and its application as a plasticizer for polyvinyl chloride films. **European Polymer Journal**, v. 99, p. 142–149, 1 fev. 2018.

TECHNAVIO. Polyvinyl Chloride (PVC) Market. **APAC by Application and Geography - Forecast and Analysis 2022-2026**, 2022.

VISSER, A. E.; SWATLOSKI, R. P.; REICHERT, W. M.; et al. Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: Synthesis, characterization, and extraction studies. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 11, p. 2523–2529, 1 jun. 2002.

YOU, H. H.; SONG, G. Review of endocrine disruptors on male and female reproductive systems. **Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology**, v. 244, 1 jun. 2021.

ZAIONCZ, S. **Estudo do Efeito de Plastificação Interna do PVC Quimicamente Modificado**. Dissertação Mestrado—Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2014.

ZENG, J.-Y.; CHEN, P.-P.; LIU, C.; et al. Bisphenol A analogues in associations with serum hormone levels among reproductive-aged Chinese men. **Environment International**, p. 107446, ago. 2022.

ZHANG, H.; ZHU, F.; FU, Q.; et al. Mechanical properties of renewable plasticizer based on ricinoleic acid for PVC. **Polymer Testing**, v. 76, p. 199–206, 1 jul. 2019.

ZHANG, X.; ZHANG, C.; HANKETT, J. M.; et al. Molecular surface structural changes of plasticized PVC materials after plasma treatment. **Langmuir**, v. 29, n. 12, p. 4008–4018, 26 mar. 2013.