UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E TECNOLOGIAS

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE DIFERENTES PLASTIFICANTES EM COMPOSIÇÕES DE POLI(CLORETO DE VINILA)

Guilherme Bembom dos Santos da Silva

Guilherme Bembom dos Santos da Silva

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE DIFERENTES PLASTIFICANTES EM COMPOSIÇÕES DE POLI(CLORETO DE VINILA)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, sob a orientação da Dr^a. Mara Zeni Andrade e coorientação da Dr^a. Ana Maria Coulon Grisa.

S586a Silva, Guilherme Bembom dos Santos

Avaliação do desempenho de diferentes plastificantes em composições de poli(cloreto de vinila) / Guilherme Bembom dos Santos Silva. – 2016.

74 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2016. Orientação: Mara Zeni Andrade.

Coorientação: Ana Maria Coulon Grisa.

1. polímeros. 2. plastificantes. 3. poli(cloreto de vinila). 4. exsudação. I. Andrade, Mara Zeni, orient. II. Grisa, Ana Maria Coulon, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

"AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE DIFERENTES PLASTIFICANTES EM COMPOSIÇÕES DE POLI(CLORETO DE VINILA)"

Guilherme Bembom dos Santos da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, sob a orientação da Dr^a. Mara Zeni Andrade e coorientação da Dr^a. Ana Maria Coulon Grisa.

Caxias do Sul, 30 de setembro de 2016.

	Caxias do Sui, 30 de setembro de 201
Banca Examinadora:	
Dr ^a . Mara Zeni Andrade Universidade de Caxias do Sul	
Dr ^a . Ana Maria Coulon Grisa Universidade de Caxias do Sul	
Dr. Derval dos Santos Rosa Universidade Federal do ABC Paulista	
Dr ^a . Rosmary Nichele Brandalise Universidade de Caxias do Sul	
Dr. Ademir José Zattera Universidade de Caxias do Sul	

AGRADECIMENTOS

Sou grato a Deus, pois me deu fôlego, paciência e graça para alcançar este objetivo. Toda glória e honra a Ele.

Ao meu pai e minha mãe (*in memorian*), sem os quais não seria quem sou e nem sonharia os sonhos que sonhei.

À família e aos amigos que souberam compreender minhas ausências. Sem vocês e sua torcida, as coisas seriam bem mais difíceis.

À Academia, pelo conhecimento compartilhado.

Às professoras Dr^a. Ana Grisa e Dr^a. Mara Zeni pelo apoio fornecido e pelas horas dispensadas.

À Andrea Erstling, a qual não foi uma bolsista, mas uma parceira de trabalho e uma grande torcedora.

Às empresas SGS, Innua, Lanxess e Grendene, pelo fornecimento das matériasprimas.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este objetivo fosse alcançado, meu muito obrigado.



SUMÁRIO

LI	STA DE	FIGU	RAS	7
LIS	STA DE	TABE	ELAS	8
SI	GLAS, T	TERMO	OS E ABREVIAÇÕES	9
RE	ESUMO			10
1	INTRO	ODUÇ.	ÃO	12
2				
	2.1		JETIVO GERAL	
	2.2	OR	IETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REFE	RENC:	IAL TEÓRICO	15
	3.1		LI(CLORETO DE VINILA) (PVC)	
	3.2	ADI	TIVAÇÃO DE POLÍMEROS	17
	3.2.1	Esta	bilizantes Térmicos	17
	3.2.2		tificantes	
	3.2.	.2.1	Qualidade dos Plastificantes	20
	3.2.	.2.2	Plastificantes de Baixa Massa Molar	21
	3.2.2.3		Plastificantes Poliméricos	24
	3.3	RES	STRIÇÕES AO USO DE PLASTIFICANTES FTÁLICOS	24
	3.4	ME	CANISMO DE PLASTIFICAÇÃO	25
	3.5	EXS	SUDAÇÃO	26
	3.6		SO DE PLASTIFICANTES EM COMPOSIÇÕES DE PVC	
4	MATE	ERIAIS	S E MÉTODOS	30
	4.1	MA	TERIAIS	30
	4.2	MÉ'	TODOS	30
	4.2.1	Adit	tivação de PVC	31
	4.2.2	Extr	rusão e Granulação das Misturas	31
	4.2.3	Inje	ção dos Corpos de Prova	31
	4.2.1	Ensa	aio Espectrofotométrico da Matéria-Prima e das Composições de PVC	32
	4.2.2		aio Morfológico das Composições de PVC	
	4.2.3		aio Mecânico das Composições de PVC	
	4.2.4		aio Térmico da Matéria-Prima e das Composições de PVC	
	4.2.5	Ensa	aios de Exsudação	34

	4.2.6	Análise de Desempenho	36
5	RESU	LTADOS E DISCUSSÃO	37
	5.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	
	5.1.1	Matéria-Prima	37
	5.1.1	Composições de PVC	39
	5.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS COMPOSIÇÕES DE P	VC
		43	
	5.3	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS COMPOSIÇÕES DE PVC	47
	5.4	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	49
	5.4.1	Matérias-Primas	49
	5.4.2	Composições de PVC	52
	5.5	EXSUDAÇÃO	56
	5.5.1	Migração	56
	5.5.2	Volatilização	58
	5.5.3	Extração	59
	5.6	ANÁLISE DE DESEMPENHO	60
6	CONC	CLUSÕES	64
RE	EFERÊN	CIAS	66
ΑF	PÊNDIC	E A	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do mero do poli(cloreto de vinila)	15
Figura 2 – Registro fotográfico de calçado polimérico produzido para a marca Colcci®	
Figura 3 – Registro fotográfico de calçado polimérico produzido para a marca Gucci®	
Figura 4 – Mecanismo simplificado da desidrocloração do PVC.	
Figura 5 – Representação da interação molecular entre plastificante em (a) cadeias de PV	
em (b) moléculas da cadeia de PVC	
Figura 6 – Estrutura química do dioctil ftalato.	21
Figura 7 – Estrutura química do diisononil-ciclohexano-1,2-carboxilato (DINCH ou	22
Hexamoll [®]).	
Figura 8 – Estrutura química do (2-etilhexil) 1,2-ciclohexanodicarboxílico (DHEH)	
Figura 9 – Representação do mecanismo de plastificação do PVC polimerizado em emuls	
Figura 10 – Representação esquemática da solvatação das regiões amorfas em PVC flexív	
Figura 11 – Sequência das etapas de processamento e caracterização das composições de PVC.	
Figura 12 – Fracionamento dos corpos de prova utilizados nos ensaios de exsudação	
Figura 13 - Detalhamento do teste de migração segundo norma ASTM D1203-13	
	33
Figura 14 – Espectros de FTIR-ATR das matérias-primas utilizadas na produção das	20
composições de PVC.	
Figura 15 - Espectros de FTIR-ATR das composições de PVC e do PVC puro	
Figura 16 – Espectros de FTIR-ATR dos plastificantes e das composições de PVC na faix	
absorção de 1650 a 1800 cm ⁻¹ e respectivos deslocamentos.	
Figura 17 – Espectro de FTIR-ATR das composições de PVC e PVC puro na faixa entre	
e 1400 cm ⁻¹	
Figura 18 – Difratogramas do PVC puro e das composições de PVC	43
Figura 19 – Fotomicrografias obtida por MEV das composições de PVC em diferentes	
ampliações.	46
Figura 20 – Dureza Shore A das composições de PVC.	47
Figura 21 – Tensão na ruptura versus alongamento na ruptura das composições de PVC	48
Figura 22 – Curvas TG das matérias-primas utilizadas neste estudo (PVC puro, estabiliza	
térmico e plastificantes).	
Figura 23 – Curvas TG das diferentes composições de PVC	
Figura 24 – Tan δ para as diferentes composições de PVC.	
Figura 25 – Módulo de armazenamento (E') das composições de PVC	
	33
Figura 26 – Variação mássica média nos ensaios de migração: (a) em carvão ativado	
conforme norma ASTM D1203-13; (b) com carvão ativado e papel filtro; (c) com papel f	
Figura 27 – Variação mássica média no ensaio de volatilização.	
Figura 28 – Variação mássica média nos ensaios de extração em álcool etílico e solução d	
água e sabão, após 1 e 3 semanas.	
Figura 29 – Razão da caracterização química, física, morfológica, térmica e físico-químic	
das diferentes composições em relação à amostra padrão	
Figura 30 – Razão da caracterização química, física, morfológica e térmica das diferentes	
composições em relação à amostra padrão.	
Figura 31 – Razão da caracterização físico-química das diferentes composições em relaçã	io à
amostra padrão	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados no processo de injeção dos corpos de prova	32
Tabela 2 – Valores utilizados no cálculo da razão D' para as composições de PVC e o PV	C
puro	42
Tabela 3 – Grau de cristalinidade do PVC Puro e das composições de PVC	
Tabela 4 – Resistência à tensão sob tração das Composições de PVC	48
Tabela 5 – Temperaturas de degradação das matérias-primas utilizadas na produção das	
composições de PVC	49
Tabela 6 – Temperatura de degradação do PVC e das diferentes composições de PVC	52
Tabela 7 – T _g e Módulo de Armazenamento (E') para as composições de PVC	55
Tabela 8 – Razão para análise de desempenho das composições	74

SIGLAS, TERMOS E ABREVIAÇÕES

ASTM - Sociedade Americana de Testes e Materiais

Ca/Zn - cálcio-zinco

DEHA - di(etilhexil) adipato
DEHP - di (2-etilhexil) ftalato

DHEH - (2-etilhexil) 1,2-ciclohexanodicarboxílico

DIBP - di-iso-butil ftalato DIDP - di-iso-decil ftalato

DINCH - diisononil-ciclohexano-1,2-carboxilato

DMA - análise dinâmico-mecânica

DOA - dioctil adipato
DOP - dioctil ftalato

DRX - difratometria de raios-X

E - módulo elástico

FDA - Food and Drug Administration

FTIR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HCl - ácido clorídrico

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

L/D - razão comprimento-rosca

MEV - microscopia eletrônica de varredura

OVM - óleo vegetal modificado

OVME - óleo vegetal modificado e epoxidado

pcr - partes por cem de resinaPVC - poli(cloreto de vinila)

SCENIHR - Comitê Científico de Riscos para a Saúde Emergentes e Recentemente

Identificados

 $T_{\rm g}$ - temperatura de transição vítrea

TG - termogravimetria
TiO₂ - dióxido de titânio

T_m - temperatura de fusão cristalina

ZnO - óxido de zinco

ε - alongamento na ruptura

σ - tensão na ruptura

RESUMO

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é um dos polímeros mais utilizados em todo o mundo, principalmente devido à sua versatilidade de propriedades. A incorporação de aditivos altera suas características finais possibilitando uma ampla gama de aplicações, desde tubos e conexões, utilizados pela construção civil, como filmes para embalagens. A adição de plastificantes em composições de PVC é comumente empregada, a fim de reduzir sua rigidez, porém o principal representante desta classe de aditivos - dioctil ftalato (DOP) - apresenta restrições legais de aplicação, devido ao seu potencial carcinogênico, segundo alguns estudos. Dois plastificantes sintéticos não ftálicos, com estruturas químicas próximas ao DOP – (2e diisononil-ciclohexano-1,2-carboxilato ciclohexanodicarboxílico (DHEH) (DINCH) – e outros dois plastificantes de fonte renovável, também não ftálicos – Olvex 51 FG e Unimoll – são caracterizados química, térmica, morfológica, mecânica e fisicoquimicamente e comparados ao DOP, quanto ao seu desempenho em composições de PVC injetadas, a fim de definir critérios para a substituição do mesmo. PVC/DOP possui bandas características no espectro de FTIR em 1580 e 745 cm⁻¹ o que caracteriza presença de ftalatos na amostra. PVC/DOP apresenta o maior desvio da banda característica de éster (entre 1680 e 1780 cm⁻¹), sugerindo maior compatibilidade entre PVC e plastificante, sendo seguida por PVC/DINCH e PVC/Unimoll. PVC/Unimoll, PVC/Olvex e PVC/DINCH apresentam os maiores potenciais de plastificação, medidos pela razão entre as absorbâncias das regiões 1427 e 1435 cm⁻¹. As amostras PVC/DINCH e PVC/Unimoll apresentam os menores teores cristalinos (-58,9 % e -46,3%, respectivamente), indicando aumento da região amorfa destas amostras. Todas as composições apresentam uma fase contínua, o que evidencia homogeneidade e boa plastificação. PVC/DINCH, PVC/Unimoll e PVC/Olvex apresentam os menores valores de dureza Shore A, módulo elástico e tensão na ruptura. Com relação às propriedades térmicas todas as composições apresentam dois eventos de perda de massa e mesma estabilidade térmica. As composições PVC/DINCH, PVC/Olvex e PVC/Unimoll apresentam temperatura de transição vítrea (Tg) inferior a 30 °C e menores módulos de armazenamento a 30 °C. Nos ensaios de exsudação, PVC/Unimoll e PVC/Olvex tiveram apresentaram baixo rendimento, principalmente na extração com solução de água e álcool. PVC/DINCH apresenta os melhores índices na análise de desempenho, apresentando alto poder de plastificação, excelente compatibilidade e características de permanência próximas ao DOP, o que torna ele um substituto eficaz para o DOP.

Palavras-chave: poli(cloreto de vinila), plastificante, exsudação, desempenho.

ABSTRACT

The poly (vinyl chloride) (PVC) is one of the most widely used polymers in the world, mainly due to the versatility of properties. The incorporation of additives alter its final characteristics enabling a wide application, from pipes and fittings used for construction, to as packaging films. The addition of plasticizers in PVC compositions is commonly employed in order to reduce its rigidity, but the main representative of this additive class – dioctil phthalate (DOP) - has legal restrictions due to its carcinogenic potential, according to some studies. Two synthetic non-phthalic plasticizers with chemical structures near to DOP – (2-ethylhexyl) cyclohexanedicarboxylic (DHEH) and diisononyl cyclohexane-1,2-carboxylate (DINCH) and two other renewable source plasticizers, non-phthalic – Olvex 51 FG and Unimoll – are characterized chemical, thermal, morphological, mechanical and physico-chemically and compared to DOP, as for their performance in PVC compositions injected in order to define criteria for the replacement of the same. PVC/DOP has characteristic peaks in the FTIR spectrum at 1580 and 745 cm⁻¹ featuring phthalates in the sample. PVC/DOP has the largest deviation of the characteristic ester band (from 1680 to 1780 cm⁻¹), suggesting greater compatibility between PVC and plasticizer, followed by PVC/DINCH and PVC/Unimoll. PVC/Unimoll, PVC/DINCH e PVC/Olvex presents the greatest potential for plasticization, measured by ratio between the absorbance of the regions in 1427 and 1435 cm⁻¹. Samples PVC/DINCH and PVC/Unimoll have the lower crystalline content (-58,9% and -46,3%, respectively), indicating an increase of the amorphous region of these samples. All compositions have a continuous phase, which indicates good homogeneity and plasticization. PVC/DINCH, PVC/Unimoll and PVC/Olvex have the lowest hardness values Shore A, elastic modulus and strain at break. With respect to thermal properties, all compositions exhibit two mass loss events and the same thermal stability. The compositions PVC/DINCH, PVC/Olvex and PVC/Unimoll have glass transition temperature (Tg) below 30 °C and lower storage modulus at 30 °C. In exudation tests, PVC/Unimoll e PVC/Olvex had low income, mainly in the extraction in hydrous ethanol solution. PVC/DINCH presents the best indices in performance analysis, with plasticization efficiency high, excellent compatibility and characteristics of permanency near to DOP, which makes him an effective substitute for DOP.

Keywords: poly(vinyl) chloride, plasticizers, exudation, performance.

1 INTRODUÇÃO

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o segundo termoplástico mais produzido no mundo (JIA *et al.*, 2015), isto porque é um termoplástico de grande versatilidade, que interagindo com diferentes aditivos, pode ser injetado, extrusado, calandrado ou espalmado, além de apresentar-se rígido ou flexível (MADALENO *et al.*, 2009).

O consumo mundial de PVC ultrapassou 36 milhões de toneladas no ano 2011, enquanto a capacidade mundial de produção de PVC é estimada em 50 milhões t.ano⁻¹ em que ano . Desta demanda, o Brasil foi responsável pelo consumo de cerca de 1,34 milhão de toneladas – aproximadamente 2% da demanda mundial – das quais 34% foram direcionadas para aplicações tipicamente flexíveis como filmes para embalagens, pisos laminados, espalmados, fios, cabos, mangueiras e calçados (CARVALHO; MEI; RODOLFO JUNIOR, 2013, INSTITUTO DO PVC, 2015).

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de calçados e o quinto maior exportador e consumidor do produto, sendo que de toda a produção de calçados em 2010, 54,5% foram calçados plásticos (TEIXEIRA, ROMANO, ALVES FILHO, 2014).

O mercado calçadista foi o quarto maior consumidor de PVC no Brasil, ao lado do setor de revestimento para fios e cabos, gerando, juntos, um consumo de 62.527 mil toneladas em 2009 (INSTITUTO DO PVC, 2015). Tal interesse, por parte do mercado calçadista, devese à maciez e flexibilidade nas composições de PVC devido à adição de plastificantes (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 2015).

À composição flexível de PVC dá-se o nome de PVC flexível. Em aplicações de PVC flexível é comum o uso de plastificantes: compostos químicos que se alojam entre as cadeias do polímero e, consequentemente, diminuem a força das ligações secundárias, tornando a composição menos rígida. (MANCINI *et al.*, 2015).

O plastificante comumente utilizado na produção de composições de PVC é o dioctil ftalato (DOP), amplamente empregado devido às excelentes propriedades de plastificação e processamento, além dos baixos custos (CHIELLINI *et al*, 2013). Apesar da compatibilidade do DOP com o PVC, o DOP pode exsudar para a superfície do material gerando perda de propriedades (BOUSSOUM; BELHANECHE-BENSEMRA, 2014).

Em 2011, o mercado brasileiro de plastificantes para PVC movimentou 200 mil toneladas, das quais, 58% foram de plastificantes ftálicos (PLÁSTICO EM REVISTA, 2013). Estes são os mais empregados como aditivos do PVC, contudo o Parlamento Europeu e o

Conselho da União Europeia através da diretiva 2005/84/CE, de 14 de dezembro de 2005, em seu artigo 3°, restringe o uso de ftalatos em artefatos destinados a crianças menores de três anos, pois estudos científicos classificam tais componentes como elementos tóxicos à reprodução e possíveis carcinogênicos, devido às suas características de exsudação (EUR-LEX, 2005, SIMMCHEN; VENTURA; SEGURA, 2012).

A restrição econômica aos produtos com componentes ftálicos afeta economicamente as exportações brasileiras. E com restrições cada vez mais rigorosas, surge a necessidade da utilização de plastificantes alternativos que substituam os plastificantes ftálicos, sem que haja perda de propriedades morfológicas, químicas, físico-químicas, térmicas e mecânicas.

Na última década, diferentes estratégicas são estudadas com relação à exsudação existente em composições de PVC, dentre elas a modificação de superfície, a adição de plastificantes poliméricos ou oligoméricos, plastificantes alternativos não ftálicos e misturas poliméricas (CHIELLINI *et al*, 2013; RAHMAN; BRAZEL, 2004).

O estudo da utilização de plastificantes alternativos não ftálicos em composições de PVC injetadas, os quais apresentem propriedades iguais ou similares é de interesse científico e econômico, significando a obtenção de produtos flexíveis com propriedades satisfatórias sem preocupações toxicológicas.

Dentre os diversos plastificantes alternativos para PVC, destacam-se os adipatos que possuem uma cadeia linear alifática, são economicamente viáveis e não apresentam restrições toxicológicas e, os óleos vegetais epoxidados que provêm de fontes renováveis e são atóxicos (CHIELLINI *et al*, 2013; VIEIRA *et al.*, 2011).

O presente trabalho, valendo-se de uma da estratégia de plastificante alternativo não ftálico, pretende avaliar o desempenho de quatro plastificantes não-ftálicos, pela análise das propriedades morfológicas, químicas, físico-químicas, térmicas e mecânicas, comparando-as à influência de um plastificante ftálico (DOP), em composições injetadas de PVC.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência de diferentes plastificantes em composições de PVC, considerando critérios tais como compatibilidade, eficiência e permanência.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São objetivos específicos deste estudo:

- a) avaliar a influência de cinco plastificantes em composições de PVC injetadas, com relação às propriedades químicas, mecânicas, térmicas e morfológicas;
- b) avaliar a estabilidade térmica das composições de PVC;
- avaliar a compatibilidade dos plastificantes em estudo, através da análise química e termomecânica;
- d) avaliar a eficiência de plastificação de cada plastificante, baseando-se nas propriedades químicas, mecânicas e morfológicas de cada composição;
- e) avaliar a permanência dos plastificantes em composições de PVC, por meio dos diferentes ensaios de exsudação;
- f) avaliar o desempenho das composições, via gráfico radar, e identificar o plastificante alternativo com melhores resultados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLI(CLORETO DE VINILA) (PVC)

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o segundo termoplástico mais produzido no mundo, sendo utilizado na produção de perfis de janelas, papéis de parede, tubos, pisos, cabos, garrafas, embalagens, cartões de crédito, tubos médicos, bolsas de sangue e brinquedos (JIA *et al.*, 2015). Obtido pela primeira vez em 1872, por E. Baumann, o PVC apresentou uma demanda de 38,5 milhões de toneladas em 2013 e a perspectiva é que em 2020 atinja a faixa de 53,8 milhões de toneladas (BAHIENSE NETO, 2014; GRAND VIEW RESEARCH, 2015; RODOLFO JUNIOR; NUNES; ORMANJI, 2006).

O PVC combina-se facilmente com inúmeros aditivos, o que torna o material altamente versátil no que se refere às propriedades físicas (rigidez e dureza) e ao processamento (RODOLFO JUNIOR; NUNES; ORMANJI, 2006). Possui como matérias-primas o sal marinho (57%) e o etileno proveniente do gás natural ou da nafta do petróleo (43%) (FONSECA, 2004).

A Figura 1 apresenta a estrutura do mero do PVC, o qual é um termoplástico de densidade igual a 1,39 g.cm⁻³. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) é de aproximadamente 81 °C e sua temperatura de fusão cristalina (T_m) é de aproximadamente 273 °C (MANO; MENDES, 1999).

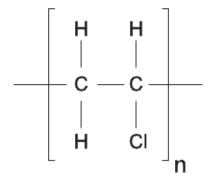


Figura 1 – Estrutura do mero do poli(cloreto de vinila) (RODOLFO Jr., NUNES e ORMANJI, 2006).

O PVC é um polímero semicristalino, de baixa cristalinidade, a qual varia entre 7 e 20 %. As sequencias sindiotáticas obtidas na polimerização de PVC são geralmente curtas, contudo há uma forte atração entre as cadeias poliméricas, associada à estrutura C–Cl o que induz a um determinado teor de cristalinidade (DANIELS; CABRERA, 2014; ELZAYAT *et al.*, 2015; WYPYCH, 2015).

O PVC resiste naturalmente à propagação de chama devido à presença do átomo de cloro na sua estrutura molecular. Além disso, o cloro presente torna sua molécula polar, o que lhe confere excelente interação com os mais diversos aditivos polares (RODOLFO JR; MEI, 2007).

Através de aditivação, o PVC pode ser usado nas mais diversas áreas, tais como médico-hospitalar (bolsas de sangue e tubos para transfusão), construção civil (pisos e tubulações), embalagens (INSTITUTO DO PVC, 2014). O PVC, por exemplo, possui a maior quota do mercado médico, constituindo 40% de todos os materiais poliméricos. É a primeira escolha para aplicações médicas devido à sua inércia, alta transparência e facilidade de esterilização (CHIELLINI *et al.*, 2013).

O PVC puro é rígido à temperatura ambiente e possui baixa estabilidade térmica. A fim de produzir composições flexíveis e macias (propriedades almejadas em um calçado) a indústria usualmente incorpora plastificante ao PVC (KURUSU *et al.*, 2015).

O uso de PVC flexível em calçados é uma alternativa sintética ao couro, pois é facilmente moldado e oferece boa resistência mecânica e ao impacto (SOUTH EAST EUROPE PVC FORUM, 2014). A Figura 2 e a Figura 3 ilustram calçados poliméricos produzidos para diferentes marcas do ramo da moda.



Figura 2 – Registro fotográfico de calçado polimérico produzido para a marca Colcci® (AMC TÊXTIL, 2014).



Figura 3 – Registro fotográfico de calçado polimérico produzido para a marca Gucci® (SHAW CONTRACT GROUP, 2012).

3.2 ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS

A aditivação de polímeros tem por objetivo alterar as propriedades do material ou conferir estabilidade ao mesmo durante o processo ou o uso final. O aditivo pode ser líquido, sólido ou elastomérico, orgânico ou inorgânico, contudo deve ser eficiente em sua função, ser estável nas condições de processamento e uso, ser de fácil dispersão, ser atóxico, insípido e inodoro, não afetar negativamente as propriedades do produto, não migrar e ter baixo custo (RABELLO, 2000; SUBRAMANIAN, 2013).

Dentre os inúmeros aditivos existentes podemos destacar:

- a) catalisadores, iniciadores e agentes de reticulação, os quais atuam na cinética da polimerização.
- b) solventes e lubrificantes que atuam sobre o escoamento do polímero no processamento.
- c) retardantes de chama, agentes de expansão, modificadores de superfície, pigmentos, cargas e plastificantes, os quais alteram as propriedades finais do material.
- d) antioxidantes, estabilizantes térmicos e estabilizantes UV os quais aumentam a resistência química do material diante de fatores que geram degradação. (KURR, 2015; RABELLO, 2000; SUBRAMANIAN, 2013).

Os estabilizantes térmicos e os plastificantes merecem destaque na produção de PVC, pois são os aditivos mais utilizados. Os primeiros aumentam a resistência química do material sob ação da temperatura, enquanto os últimos modificam as propriedades finais do material (KURR, 2015, RABELLO, 2000; RODOLFO JUNIOR; NUNES; ORMANJI, 2006; SUBRAMANIAN, 2013).

Através da aditivação do PVC obtêm-se diferentes composições de PVC.

3.2.1 Estabilizantes Térmicos

Os estabilizantes térmicos são utilizados para prevenir a degradação dos materiais, enquanto estes são processados em alta temperatura. Eles reduzem a formação de polienos, reduzindo o amarelecimento do material. Os estabilizantes reagem com os átomos de cloro instáveis das cadeias de PVC (por exemplo, alílicos ou átomos de cloro terciários) impedindo a propagação da degradação (SUBRAMANIAN, 2013).

Composições de PVC sem estabilizantes térmicos e expostos ao calor, radiação ultravioleta ou radiação gama sofrem simultaneamente desidrocloração, auto-oxidação e cisão

mecano-química. Estes mecanismos iniciam devido a algumas "imperfeições" na estrutura química, como insaturações e grupos carbonilas. O átomo de cloro lábil se desprende da cadeia com facilidade, podendo formar ácido clorídrico (HCl), o qual atua como catalisador da degradação. Em seguida, há a formação de sequências poliênicas e/ou ligações cruzadas na cadeia, gerando degradação, o que é revelado pela mudança de coloração do PVC (LI *et al.*, 2014; RABELLO, 2000). A Figura 4 apresenta o mecanismo simplificado da desidrocloração do PVC.

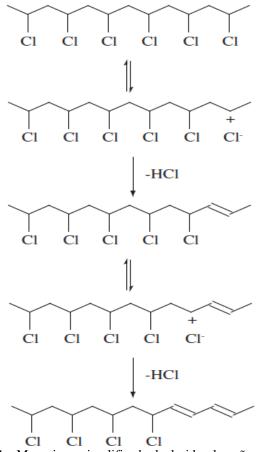


Figura 4 – Mecanismo simplificado da desidrocloração do PVC. (RODOLFO Jr *et al.*, 2007).

Os estabilizantes térmicos atuam nas composições de PVC sequestrando íons formados, impedindo a propagação da reação e a autocatálise oriunda da degradação. Em síntese, eles atuam no controle da formação de HCl (RODOLFO JUNIOR *et al.*, 2007).

Estabilizantes térmicos, como estearatos de Ca/Zn, e auxiliares de processamento, como, óleos epoxidados ou plastificantes, proporcionam proteção sinérgica para o PVC, evitando a desidrocloração (CASTAÑEDA-FACIO; BENAVIDES; MARTÍNEZ-PARDO, 2014). Contudo, estudos indicam que o plastificante pode acelerar a degradação fotoquímica de composições de PVC, logo, se deve observar a influência do plastificante sobre o processo de desidrocloração (HOLLANDE; LAURENT, 1997).

3.2.2 Plastificantes

O Conselho da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), define plastificante como substância ou material incorporado a outro material, o qual aumenta sua flexibilidade, processabilidade ou distensibilidade (JIA *et al.*, 2015). Os plastificantes aumentam a resistência à fratura enquanto reduzem a dureza, a densidade, a viscosidade do fundido, a temperatura de transição vítrea (Tg) do sistema e o módulo elástico do mesmo (MARCILLA; GARCIA; GARCIA-QUESADA, 2008; SILVA *et al.*, 2011). Ao serem inseridos em sistemas poliméricos, eles aumentam o volume livre da matriz polimérica e atenuam as forças de atração entre as cadeias do polímero (BERNARD *et al.*, 2015).

Subramanian (2013) descreve os plastificantes como sólidos de baixo ponto de fusão ou líquidos de alto ponto de ebulição, os quais devem apresentar: viscosidade que permita cobertura rápida, propriedades de fusão favoráveis e excelente resistência à corrosão, à abrasão e à extração. Eles devem apresentar uma massa molar média entre 300 e 600 g.mol⁻¹ e possuir entre 14 e 40 átomos de carbono dispostos em cadeias moleculares lineares ou cíclicas.

Existem duas teorias que tentam explicar a ação dos plastificantes na interação das cadeias poliméricas: a teoria da lubrificação e a teoria do gel. A teoria da lubrificação afirma que o plastificante age como um lubrificante permitindo que as cadeias moleculares do polímero se movam livremente umas sobre as outras, quando é aplicada uma força cisalhante sobre o sistema. A teoria do gel sugere que os plastificantes diminuem as interações do tipo dipolo-dipolo ou forças de *Van der Waals*, reduzindo a rigidez do material, enquanto aumentam o espaço livre, enfraquecem as forças de atração e flexibilizam o polímero (BANEGAS, 2011; DANIELS, 2009; ERYTHROPEL *et al.*, 2016).

A Figura 5 apresenta esquematicamente (a) a interação das cadeias de PVC e (b) a interação de um plastificante com as moléculas das cadeias de PVC.

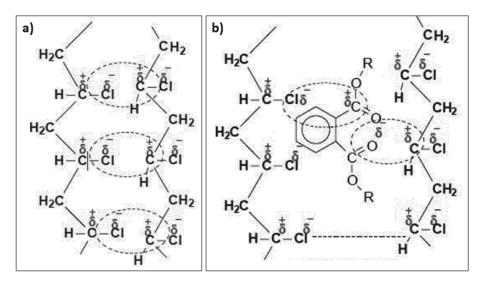


Figura 5 – Representação da interação molecular entre plastificante em (a) cadeias de PVC e em (b) moléculas da cadeia de PVC. (BANEGAS, 2011).

3.2.2.1 Qualidade dos Plastificantes

A qualidade de um plastificante é medida por três características básicas: compatibilidade, eficiência e permanência. (ZAIONCZ, 2004).

A compatibilidade é fortemente influenciada pela polaridade e pela configuração molecular, as quais favorecem ou dificultam as interações do tipo dipolo-dipolo. A incompatibilidade do sistema favorece a formação de fases distintas e a exsudação. Logo, o plastificante deve ser compatível a fim de manter sua estabilidade termodinâmica no processamento e nas condições de uso.

A eficiência é resultado do poder de solvatação do plastificante, isto é, plastificantes mais eficazes exigem menor teor de plastificante para se atingir determinada dureza. Além da massa molar e da configuração molecular, maiores taxas de difusão favorecem a eficiência plastificante, no entanto moléculas menores apresentam altas taxas de difusão, que pode afetar a permanência.

A eficiência de um plastificante pode ser mensurada pelas propriedades mecânicas, pois há uma queda na resistência à tensão sob tração e um aumento no alongamento na ruptura, conforme a compatibilidade do mesmo (STARK; CHOI; DIEBEL, 2005).

A permanência do plastificante em uma matriz polimérica relaciona-se à volatilidade e à resistência à exsudação, as quais dependem da massa molar do plastificante, configuração e de sua taxa de difusão no sistema. O plastificante deve ter uma pressão de vapor e um coeficiente de difusão baixo. A baixa volatilidade melhora as características em longo prazo, favorecem o processamento e evitam a degradação da matriz polimérica. Plastificantes com

altos coeficientes de difusão tendem a ser mais eficientes na plastificação, contudo tendem a ter baixa permanência (BERNARD *et al.*, 2015; CARVALHAIS, 2013; DANIELS, 2009; IMMERGUT; MARK, 1965; MADALENO *et al.*, 2009).

Os plastificantes podem ser divididos de acordo com suas características químicas. Chiellini *et al.* (2013) classifica os plastificantes em plastificantes de baixa massa molar e plastificantes poliméricos.

3.2.2.2 Plastificantes de Baixa Massa Molar

A maioria dos plastificantes utilizados em PVC flexível é derivada de ácidos ftálicos (NAVARRO *et al.*, 2010). Seus principais representantes são: di-iso-butil ftalato (DIBP), di-iso-decil ftalato (DIDP) e dioctil ftalato ou di(2-etil-hexil) ftalato (DOP ou DEHP). Este último corresponde por 50% da produção de ftalatos, os quais representam 80% da produção mundial de plastificantes (CHIELLINI *et al.* 2013).

A Figura 6 apresenta a estrutura química do dioctil ftalato (DOP).

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

Figura 6 – Estrutura química do dioctil ftalato. (INTERNATIONAL AGENCY RESEARCH ON CANCER, 2012)

Com uma massa molar de aproximadamente 390 g.mol⁻¹, o DOP é considerado o melhor aditivo para plastificação e processabilidade do PVC, além de apresentar custos competitivos (CHIELLINI *et al.* 2013). No entanto, o DOP tem seu uso limitado devido a estudos toxicológicos, os quais classificam o DOP como substância tóxica ao fígado com potencial carcinogênico, podendo causar atrofia testicular em ratos (FREIRE; REYES, 1993).

Os plastificantes ftálicos degradam-se termicamente a partir de 200 °C e são os principais aditivos plastificantes de PVC, todavia ao exsudarem assumem riscos potenciais para a saúde humana, quando em contato com fluidos biológicos. Além disso, as matérias-primas de ftalatos provêm do petróleo, o qual é escasso e possui alto custo, tais fatores geram uma tendência crescente para o desenvolvimento de fontes alternativas de materiais para usos industriais (HOLLANDE; LAURENT, 1997; JIA *et al.*, 2015; MARCELLA *et al.*, 2012).

Adipatos e azelatos apresentam uma estrutura química semelhante composta por uma cadeia alifática linear com dois grupos ésteres-carboxílicos terminais, porém os azelatos possuem cadeia linear mais longa que os adipatos. Ambos se destacam pela baixa viscosidade e à alta estabilidade à luz, contudo possuem volatilidade elevada (RABELLO, 2000).

Os adipatos são economicamente viáveis e não apresentam restrições legais e/ou comerciais como alguns plastificantes ftálicos. Testes realizados em ratos e em seres humanos não apontaram qualquer disfunção renal, toxicidade testicular ou histopatologia (SOUZA *et al.* 2009).

Dentre os adipatos destaca-se o di(etil-hexil) adipato (DEHA) ou dioctil adipato (DOA), o qual apresenta uma massa molar de 370 g.mol⁻¹. O DOA é o principal substituto de plastificantes ftálicos, contudo sua alta volatilidade gera o efeito *fogging*, que nada mais é que a condensação de voláteis sobre substratos, a qual confere pegajosidade e embaçamento à superfície do substrato (WYPYCH, 2013).

Os líquidos iônicos são sais fundidos que fundem abaixo de 100 °C e consistem basicamente de um cátion inorgânico e um ânion volumoso. Pesquisadores estudaram líquidos iônicos como agentes plastificantes em PVC, obtendo excelentes propriedades de plastificação, redução da temperatura de transição vítrea (T_g) da composição de PVC e maior resistência à lixiviação e migração, em relação aos demais plastificantes (RAHMAN; BRAZEL, 2006).

O diisononil-ciclohexano-1,2-carboxilato (DINCH ou Hexamoll®) é um plastificante obtido por substituição do anel de benzeno do DOP por um anel de ciclohexano, o qual apresenta uma massa molar de 427,7 g.mol⁻¹ (BASF, 2013). Ele possui um comportamento físico e uma viscosidade muito similar ao DOP, o que facilitaria o processamento e a formulação (CHIELLINI *et al.*, 2013). Segundo relatório do Comitê Científico de Riscos para a Saúde Emergentes e Recentemente Identificados (SCENIHR) este plastificante, desenvolvido pela BASF, apresenta um índice de exsudação até oito vezes menor que o DOP (SCIENTIFIC COMMITTEE ON EMERGING AND NEWLY-IDENTIFIED HEALTH RISKS, 2014).

Introduzido no mercado europeu em 2002, o DINCH destina-se principalmente a aplicações sensíveis, tais como brinquedos, embalagens de alimentos e dispositivos médicos. Dados toxicológicos disponíveis sugerem que este plastificante não é nem um tóxico reprodutivo nem um disruptor endócrino (SCHÜTZE *et al.*, 2015).

A Figura 7 apresenta a estrutura química do diisononil-ciclohexano-1,2-carboxilato (DINCH).

Figura 7 – Estrutura química do diisononil-ciclohexano-1,2-carboxilato (DINCH ou Hexamoll®). (BASF, 2013)

O (2-etilhexil) 1,2-ciclohexanodicarboxílico (DHEH) (Figura 8) é um plastificante não-ftálico, com massa molar de 396,68 g.mol⁻¹, incolor, com odor ligeiramente irritante, o qual é recomendado para aplicações com PVC e outros polímeros polares, fornecido por Innua Petrochem Ltd. Por ser livre de ftalatos é totalmente adequado para utilização em dispositivos médicos, embalagens de alimentos e itens de puericultura. Ele aprovado pelo *Food and Drug Administration* (FDA) dos EUA para uso em aplicações de contato com alimentos (MONTANARI, 2014).

$$O-C_8H_{17}$$

$$O-C_8H_{17}$$

Figura 8 – Estrutura química do (2-etilhexil) 1,2-ciclohexanodicarboxílico (DHEH). (MONTANARI, 2014)

Atualmente, a preparação de plastificantes a partir de fontes renováveis (óleo de girassol, glicerol, ácido graxo de arroz, de óleo de soja e de girassol epoxidados) tem recebido cada vez mais atenção devido às questões econômicas e ambientais (JIA *et al.*, 2015). Óleos epoxidados são comumente utilizados como plastificantes em composições de PVC, pois além de conferir flexibilidade, aumentam a estabilidade térmica e resistência aos raios ultravioleta (UV) da composição (CHAVAN; GOGATE, 2015).

O Olvex 51 FG é um plastificante vegetal primário fornecido pelo grupo SGS Polímeros. É um óleo de soja epoxidado modificado, biodegradável e que não apresenta risco à saúde humana e ao meio ambiente (BANEGAS, 2011). A estrutura química deste plastificante não foi fornecida pela empresa, por questões comerciais.

Unimoll AGF é uma mistura amarelada de acetatos de glicerina desenvolvidos principalmente para plastificação de PVC. Também pode ser utilizado em aplicações que

requerem aprovação de contato com alimentos e está em conformidade com uma série de regulamentos de alimentos em toda a Europa e nos EUA. Ele é fornecido pela Lanxess Indústria de Produtos Químicos e Plásticos Ltda. (COLTRO *et al.*, 2014; LANXESS INDÚSTRIA DE PRODUTOS QUÍMICOS E PLÁSTICOS LTDA, 2008). Por questões comerciais, a empresa não forneceu a estrutura química deste plastificante.

3.2.2.3 Plastificantes Poliméricos

Os plastificantes poliméricos, devido às suas dimensões moleculares, exsudam menos, e, consequentemente, aumentam o tempo de flexibilidade do sistema. Contudo os mesmos oferecem baixo desempenho em processamento e mistura com a matriz polimérica, devido ao enrijecimento do sistema, o que aumenta valores de propriedades como resistência à tração, alongamento na ruptura e dureza. Com valores elevados de dureza, sua capacidade de plastificação e/ou eficiência é reduzida diante do homólogo de baixa massa molar. Além disso, plastificantes poliméricos podem degradar-se durante o processamento e gerar subprodutos (CHIELLINI *et al.* 2013).

3.3 RESTRIÇÕES AO USO DE PLASTIFICANTES FTÁLICOS

A pesquisa sobre os efeitos toxicológicos do DOP sobre a saúde humana iniciou-se no final da década de 1980, quando cientistas perceberam a capacidade de migração do DOP, principalmente para líquidos orgânicos ou soluções que contenham lipídios, devido sua característica lipofílica (afinidade por lipídios). A lipofilia apresentada pelo DOP permite que ele atravesse barreiras naturais como a pele, tecidos pulmonares e o próprio intestino (SIMMCHEN; VENTURA; SEGURA, 2012).

O PVC flexível utilizado em aplicações médicas e farmacêuticas pode estar em contato com fluídos biológicos e as características lipofílicas do plastificante podem funcionar como força motriz para a exsudação do plastificante. A perda de plastificante promove a queda das propriedades mecânicas dos artigos poliméricos e o plastificante exsudado pode contaminar o meio circundante tornando-o tóxico (KIM *et al.*, 2003).

As preocupações com a toxicidade dos ftalatos levou-o à classificação de substância tóxica para a reprodução 1B. Com base nisso a Comunidade Europeia criou a Diretiva 2007/47/CE que restringe a utilização de DOP em artigos médicos concebidos para administrar ou remover drogas, líquidos biológicos, ou outras substâncias para ou a partir do corpo humano. Além disso, uma lei francesa recente proibiu completamente a utilização de

DOP em tubos utilizados em pediatria, neonatologia e unidades de cuidados de maternidade a partir de 1º de julho de 2015 (BERNARD *et al.*, 2015).

A alternativa ideal para a substituição do DOP em PVC flexível deve satisfazer diversos critérios, mas o critério fundamental é o de minimizar a taxa de exsudação do plastificante para o meio circundante (KASTNER *et al.*, 2012).

3.4 MECANISMO DE PLASTIFICAÇÃO

O mecanismo de plastificação do PVC (Figura 9) obtido por polimerização em suspensão pode ser resumido em cinco etapas principais:

- a) adsorção: o plastificante adere à superfície das partículas do polímero e ocupa espaços livres, podendo ser removido por centrifugação;
- b) absorção: o plastificante difunde-se no sistema através dos poros das partículas, gerando uma mistura seca e homogênea conhecida por *dry-blend*;
- c) gelificação: consiste na solvatação das moléculas de PVC pelo plastificante, sob o efeito da temperatura, pressão e tensão local. O estado de gel forma um agregado de partículas sem resistência mecânica e sensível a solventes;
- d) fusão: o estado de gel dá lugar a uma massa homogênea de polímeros e plastificante, não se distinguindo mais partículas originais de polímero;
- e) endurecimento: após o resfriamento as forças de *van der Waals* aumentam conferindo melhores propriedades mecânicas e químicas ao produto final (RODOLFO JUNIOR; NUNES; ORMANJI, 2006; ALVES; RODOLFO JR., 2006).

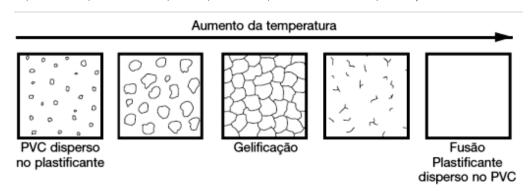


Figura 9 – Representação do mecanismo de plastificação do PVC polimerizado em emulsão. (RODOLFO Jr., NUNES e ORMANJI, 2006)

A interação entre plastificante e PVC ocorre através das forças de *van der Waals* e interações dipolo-dipolo. Sem essas interações os plastificantes tenderiam à auto-associação formando aglomerados de plastificantes podendo exsudar da matriz polimérica facilmente. No

PVC flexível, estas interações permitem aos plastificantes solvatar a região amorfa do polímero, mas não sua fração cristalina (Figura 10) (DANIELS, 2009).

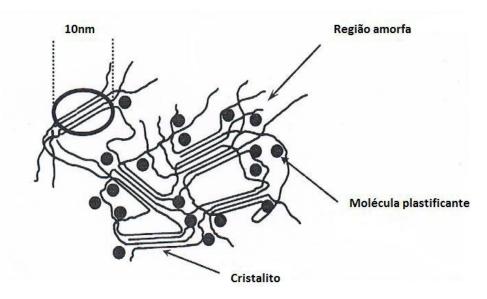


Figura 10 – Representação esquemática da solvatação das regiões amorfas em PVC flexível. (CARVALHAIS, 2013)

3.5 EXSUDAÇÃO

A exsudação pode ser definida como a perda de substâncias por parte do sistema polimérico (JAFICZAK; TADYCH, 1984). Ela afeta as propriedades da composição como bem pode interagir com o meio circundante. A exsudação pode ocorrer de três formas distintas: volatilização, quando há perda do plastificante para a atmosfera; extração: quando ocorre perda do plastificante para o meio líquido circundante; e migração, onde ocorre perda do plastificante do sistema para outro sistema sólido em contato com o sistema plastificado (STARK; CHOI; DIEBEL, 2005).

A exsudação de plastificantes é um fator muito importante e deve ser levado em consideração, pois pode tornar o produto final inadequado para determinadas aplicações (HERNÁNDEZ *et al.*, 2000).

O estudo da exsudação de um sistema polimérico plastificado exige a observação de fatores externos ou ambientais (como temperatura, tempo, pressão, área e material de contato) e fatores internos ou intrínsecos (como polaridade, linearidade, massa molar, volume molar, natureza e quantidade de plastificante, processo de plastificação e homogeneidade da composição) (DEMIR; ULUTAN, 2012; MARCILLA; GARCIA; GARCIA-QUESADA, 2008).

A polaridade, a volatilidade e o teor de plastificante na formulação são de grande importância na determinação das taxas de exsudação de um plastificante. Massa molar elevada, presença de ramificações e maior impedimento estérico contribuem para a estabilidade química na matriz polimérica (BERNARD *et al.*, 2015).

A exsudação é proporcional à temperatura. Quanto maior a temperatura, maior é a mobilidade molecular e, consequentemente, a exsudação (JOSH; PRADEEP; BALACHANDRAN; DEVI; VIJAYALKSHMI; BENJAMIN, 2012; KIM *et al.*, 2003).

Em contato com o ar o plastificante exsuda naturalmente do interior da composição polimérica para sua superfície e desta, para o meio. Em contato com um meio líquido, a extração dependerá da interação e dimensão molecular do agente extrator com o plastificante, pois o primeiro pode difundir-se para o interior da composição e difundir-se em conjunto para o meio circundante. Por fim, em contato com um sólido compatível a migração ocorrerá se a resistência interfacial entre os materiais é baixa ou se o sólido absorvente é mais compatível com o plastificante que o meio em que este está (STARK; CHOI; DIEBEL, 2005).

Plastificantes de PVC são polares e as propriedades de linearidade e a massa molar do plastificante devem ser levadas em conta na escolha do plastificante para a preparação de PVC flexível. Linearidade refere-se à estrutura molecular do plastificante, sendo que plastificantes com maior índice de ramificação exsudam menos que plastificantes menos ramificados. Plastificantes com massa molar elevada exsudam menos devido à baixa mobilidade e à dificuldade em difundir-se até à superfície (JIA *et al.*, 2015; PERITO, 2012). A presença de grupos laterais e o aumento da massa molar também interferem na eficiência da plastificação. Além disso, a polaridade e a linearidade influenciam as propriedades mecânicas (MADALENO *et al.*, 2009).

3.6 O USO DE PLASTIFICANTES EM COMPOSIÇÕES DE PVC

Jaficzak e Tadych (1984) estudaram diferentes propriedades de PVC plastificado e observaram que a adição de estearina (auxiliar de processamento comumente usado em composições de PVC) diminui a exsudação das composições, devido sua difusão para a superfície do sistema, a qual bloqueia a exsudação de outros componentes, como o próprio plastificante.

Kim *et al.* (2003) investigaram o processo de exsudação de plastificantes em folhas de PVC expostas a diferentes sistemas de mistura. Constataram que nos primeiros 25 dias há uma taxa de exsudação maior do que nos dias subsequentes. Concluíram que o meio

circundante possui forte influência sobre a exsudação, ocorrendo maior exsudação na mistura de acetonitrila do que na mistura de etanol e água. O equilíbrio entre o teor de plastificante disperso na mistura e nas amostras de PVC foi atingido em menor tempo com o aumento da temperatura e, o aumento da quantidade de plastificante aumentou a taxa de exsudação até o momento de equilíbrio, quando a diferença de concentração entre substrato e meio circundante atingiu um platô onde não ocorreu mais difusão no sistema.

Os plastificantes podem exsudar ao longo do tempo devido ao contato com o ar, qualquer líquido ou algum material sólido absorvente. Tal exsudação reduz a flexibilidade do sistema tornando-o frágil. Stark, Choi e Diebel (2005) recomendam o uso de plastificantes com uma massa molar mínima de 400 g.mol⁻¹, a fim de assegurar a retenção do plastificante no sistema em longo prazo. Em seus estudos, constataram que plastificantes com massa molar superior a 400 g.mol⁻¹ tem uma taxa de volatilização inferior a 2% e uma taxa de migração inferior a 0,1 g.cm⁻², quando o substrato está em contato com espumas de poliuretano.

Marcilla, Garcia e Garcia-Quesada (2008) em estudos sobre a exsudação de diferentes tipos de plastificante observaram que citratos e adipatos são mais voláteis que os ftalatos e, que dentro da mesma família de plastificantes, a massa molar influencia fortemente a exsudação, pois quanto maior a massa molar, maior o tamanho da molécula, o que diminui o coeficiente de difusão do sistema.

Madaleno *et al.* (2009) compararam propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de diferentes plastificantes: óleo vegetal modificado (OVM), óleo vegetal modificado e epoxidado (OVME), DOP e DOA. Observaram um módulo de elasticidade superior em suas amostras com OVM e alto índice de exsudação nesta mesma amostra. Os plastificantes OVM e OVME apresentaram maiores valores de alongamento na ruptura frente aos plastificantes convencionais (DOP e DOA).

Fenollar *et al.* (2009) utilizaram um éster de ácido graxo como agente plastificante em plastissóis e observaram nas micrografias indícios de plastificação da composição (estrutura de onda) e partículas individuais de PVC (formas esféricas) em diferentes tempos de cura.

Navarro *et al.* (2010) desenvolveram plastificantes funcionalizados capazes de estabelecer uma ligação covalente com o PVC e com propriedades físico-químicas semelhantes às propriedades do DOP comercial. A fim de estudar a exsudação dos novos plastificantes, expuseram amostras ao heptano em temperatura ambiente e constataram que a composição com DOP perdeu praticamente todo o plastificante durante o experimento, ao

contrário das composições com plastificantes funcionalizados, confirmando a existência de ligações covalentes no sistema.

O aquecimento por micro-ondas, diferentemente do aquecimento convencional, agrava a movimentação molecular e diminui a energia de ativação do sistema, consequentemente, a exsudação é agravada durante o aquecimento por micro-ondas (HUANG et al., 2014).

Segundo Chiellini *et al.*, (2013) há três propostas de pesquisas que buscam solucionar o problema da exposição aos ftalatos presentes no PVC flexível: modificar o PVC para que este iniba a migração do plastificante, substituir o PVC plastificado por algum outro material com propriedades similares ou substituir os plastificantes ftálicos por outros não tóxicos; sendo esta última a proposta mais viável e mais pesquisada nos últimos anos.

Gholami *et al.* (2015) produziram diferentes compósitos de PVC com nanotubos de carbono de parede única, argila organofílica, nanopartículas de TiO₂ e ZnO, a fim de validar o uso destes como agentes anti-exsudação. Os nanotubos de PVC com parede única, apresentaram melhor desempenho pois aumentaram a estabilidade térmica e promoveram pouca alteração da T_g do material.

A necessidade de substituir plastificantes ftálicos, os quais são considerados agentes contaminantes do meio, desde a década de 80 (ERYTHROPEL *et al.*, 2016), e apresentam perfil carcinogênico, confere ao presente trabalho a contextualização necessária para que seja considerado útil e atual, visto que o PVC possui ampla aplicação e os plastificantes comumente utilizados em composições de PVC apresentam parâmetros de qualidade não tão bem combinados quanto o plastificante padrão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados na formulação das composições de PVC foram: PVC Norvic® SP 1000, com densidade de 0,52 g.cm⁻³, fornecido por Braskem S/A; dioctil ftalato (DOP), fornecido por Elekeiroz S/A; diisononilciclohexano (DINCH), fornecido por Basf S/A; Unimoll® AGF, fornecido por Lanxess Indústria de Produtos Químicos e Plásticos Ltda.; Olvex 51 FG, fornecido por SGS Polímeros; (2-etilhexil) 1,2-ciclohexanodicarboxílico (DHEH), fornecido por Innua Petrochem Ltd e estabilizante Ca/Zn, fornecido por BBC Indústria e Comércio.

4.2 MÉTODOS

Esta etapa descreve a metodologia de preparação das composições de PVC com diferentes plastificantes, a caracterização das matérias-primas e das composições de PVC, além da análise de suas propriedades.

A Figura 11 apresenta a sequência das etapas de processamento das composições.

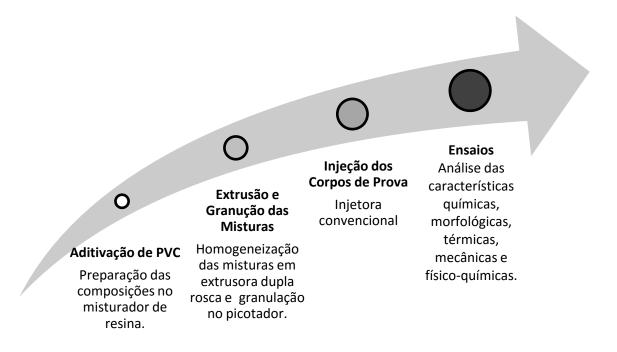


Figura 11 - Sequência das etapas de processamento e caracterização das composições de PVC.

4.2.1 Aditivação de PVC

Para a obtenção das composições de PVC foi utilizada uma formulação comercial de 100 pcr de PVC (2.500 g), 40 pcr de plastificante (1.000 g) e 2 pcr de estabilizante térmico (50 g).

As composições de PVC foram obtidas no misturador de resina modelo MH4, da MH Equipamentos Ltda. do Brasil, com capacidade máxima de 4000 g e com velocidade de rotação constante de 1750 rpm.

Os materiais foram pesados na balança BK 6000, da Multitec e, posteriormente, adicionados no misturador. Primeiramente, foram adicionados o PVC e o estabilizante térmico até a mistura atingir a temperatura de 70 °C. A temperatura foi monitorada manualmente com termômetro digital com infravermelho MT 350, da Minipa do Brasil Ltda. Depois, o plastificante foi adicionado e a mistura manteve-se sob agitação durante 20 segundos. Por fim, o misturador foi desligado e aberto.

4.2.2 Extrusão e Granulação das Misturas

As diferentes composições de PVC foram homogeneizadas em uma extrusora dupla rosca, co-rotante ZSK 18 ML, da Coperion da Alemanha, de 18 mm de diâmetro (D) e razão comprimento e diâmetro (L/D) igual a 32. No processo foi utilizado um perfil de temperatura de 140-145-150-155-160-165-170 °C, com uma velocidade de rosca de 290 rpm. O produto resultante da extrusão foi picotado em um picotador PS 50 da marca Seibt.

4.2.3 Injeção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram obtidos por injeção em uma injetora GEK 180/S, da marca Golden Eagle da China, com capacidade de plastificação de 26,8 g.s⁻¹ e L/D igual a 20 e com perfil de temperatura crescente.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros utilizados no processo de injeção dos corpos de prova.

PARÂMETRO	VALOR	UNIDADE
Temperatura Zona 1	160	°C
Temperatura Zona 2	155	°C
Temperatura Zona 3	150	°C
Temperatura Bico de Injeção	140	°C
Pressão de Injeção	62	bar
Pressão de Recalque	50	bar
Velocidade de Injeção	23	cm ³ .s ⁻¹
Velocidade de Dosagem	49	cm ³ .s ⁻¹
Tempo de Injeção	1,5	s
Tempo de Resfriamento	9	s

Tabela 1 - Parâmetros utilizados no processo de injeção dos corpos de prova.

A codificação das composições de PVC utilizadas neste estudo indica o plastificante utilizado em cada composição de PVC: PVC/DOP, PVC/DHEH, PVC/DINCH, PVC/Olvex e PVC/Unimoll.

4.2.1 Ensaio Espectrofotométrico da Matéria-Prima e das Composições de PVC.

As propriedades químicas foram analisadas por Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR), no aparelho Nicolet iS10, da Thermo Scientific dos Estados Unidos, com cristal de diamante e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, através de 32 varreduras.

O poder de plastificação dos diferentes plastificantes foi obtido a partir das Equações 1, 2 e 3 (OPALIŃSKI *et al.*, 2010; SBAMPATO, 1984; TABB; KOENIG, 1975; ULUTAN, 2003).

Equação 1

$$A = 2 - \log_{10} \%T \tag{1}$$

Equação 2

$$\mathbf{D} = \frac{\mathbf{A}_{\text{composição}}}{\mathbf{A}_{\text{PVC puro}}} \tag{2}$$

Equação 3

$$\mathbf{D'} = \frac{\mathbf{D_{1427}}}{\mathbf{D_{1435}}} \tag{3}$$

Sendo: A= absorbância; %T= transmitância percentual; D= razão entre a absorbância da composição em análise e a absorbância do polímero puro, D'= razão entre zona cristalina e zona amorfa.

4.2.2 Ensaio Morfológico das Composições de PVC

A determinação das fases presentes nas amostras de PVC e suas composições foi realizada por difratometria de raios-X (DRX), com o auxílio do difratômetro XRD-600 da Shimadzu do Japão, utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-K α de λ =1,5418°, com tensão de 40Kv e uma corrente de 30mA. Os dados foram coletados em ângulo 2 θ , entre 3 e 40° a uma taxa de 2°.min⁻¹.

O índice de cristalinidade (X_c (%)) da amostra foi calculado segundo a Equação 4, integrando-se os picos cristalinos e a banda amorfa na faixa de ângulos 2θ de 15^o a 25^o (OLIVEIRA *et al.*, 2015):

$$X_{c}(\%) = \frac{\text{área dos picos cristalinos}}{\text{área total do espectro}} X 100$$
(4)

A distância basal interlamelar (d) dos cristalitos de PVC puro e das composições de PVC foi calculada a partir dos picos característicos, aplicando-se a lei de Bragg, através da Equação 5 (SILVA *et al.*, 2011).

Equação 5
$$\mathbf{n}\boldsymbol{\lambda} = 2\mathbf{d}.\,\mathbf{sen}\boldsymbol{\theta} \tag{5}$$

Sendo: n, um número inteiro, λ , o comprimento de onda da radiação incidente, d, a distância basal interlamelar e θ , o ângulo de incidência em relação ao plano.

A caracterização morfológica das composições de PVC foi realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV), no microscópio SSX – 550, da Shimadzu, operando com tensão de aceleração de 10 kV. Os corpos de prova foram fraturados criogenicamente em nitrogênio líquido (N₂) no sentido transversal e a superfície dos mesmos foi recoberta com íons metálicos de ouro (*sputtering*), os quais bombardearam a superfície da amostra em uma câmara de vácuo durante 3 min, a fim de torná-los condutores elétricos.

4.2.3 Ensaio Mecânico das Composições de PVC

O ensaio de dureza Shore A das amostras foi medida pelo durômetro de elastômeros e polímeros da MAQTEST do Brasil, conforme a norma ASTM D 2240-00. Os testes foram realizados em ambiente climatizado em temperatura de 23 \pm 2 °C e 50 \pm 10 % de umidade relativa, mensurando cinco pontos diferentes dos corpos de prova, os quais eram cilíndricos com 38 mm de diâmetro e 8 mm de altura.

O ensaio mecânico de resistência à tensão sob tração foi realizado no equipamento universal de ensaios DL3000, da EMIC do Brasil, com capacidade de 3000 kgf, segundo a norma ASTM D638-03, com corpos de prova tipo I, em sala climatizada à temperatura de 23 \pm 2 °C e umidade relativa do ar de 50 \pm 10 %. A velocidade do ensaio foi de 500 mm.min⁻¹ e célula de carga de 100 kgf.

4.2.4 Ensaio Térmico da Matéria-Prima e das Composições de PVC

A análise térmica via termogravimetria (TG) foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu do Japão, modelo TGA-50, segundo norma ASTM E1131-08. As amostras foram aquecidas de 20 a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de N₂ de 50 mL.min⁻¹.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada no analisador térmico DMA Q800, da TA Instruments dos Estados Unidos, com isoterma de 3 minutos a -100 °C, aquecimento de -100 a 100 °C a uma taxa de 2 °C.min⁻¹ e frequência de 1 Hz.

4.2.5 Ensaios de Exsudação

Nos ensaios de exsudação (migração, volatilização e extração em álcool etílico e solução de água e sabão), quatro corpos de prova tipo 1 de cada uma das composições foram fracionados em três partes, misturados (Figura 12) e posteriormente utilizados nos ensaios de exsudação, a qual foi medida pela variação de massa dos corpos de prova.



Figura 12 – Fracionamento dos corpos de prova utilizados nos ensaios de exsudação.

Em todos os testes de exsudação, a exsudação foi medida pela variação de massa percentual dos corpos de prova através da Equação 6 (JAFICZAK; TADYCH, 1984; JIA *et al.*, 2015).

Equação 6
$$\mathbf{E} = \left[\frac{(\mathbf{W_1} - \mathbf{W_2})}{\mathbf{W_1}} \right] \mathbf{X} \ \mathbf{100}$$
(6)

Sendo: E= exsudação (perda de massa percentual); W_1 = massa inicial; W_2 = massa final.

O ensaio de migração em contato com carvão ativado e temperatura elevada foi realizado segundo norma ASTM D1203-13 com adaptações quanto ao formato do corpo de prova. Um corpo de prova foi divido em três partes e acondicionado em ambiente climatizado à temperatura de $23 \pm 2^{\circ}$ C e umidade relativa de $50 \pm 10\%$, durante 24 horas. Após, as amostras foram pesadas em balança analítica.

As três amostras foram acondicionadas em um béquer carregado de carvão ativado e coberto com papel alumínio. As amostras foram intercaladas com camadas de carvão ativado (120 cm³) conforme ilustração da Figura 13.

O recipiente foi acondicionado em estufa a 70 °C \pm 5°C, durante 24 h e após 1 h, as amostras foram removidas do recipiente e pesadas. As amostras foram mantidas em ambiente climatizado à temperatura de 23 \pm 2°C e umidade relativa de 50 \pm 10% e após 24h foi realizada nova pesagem das amostras.

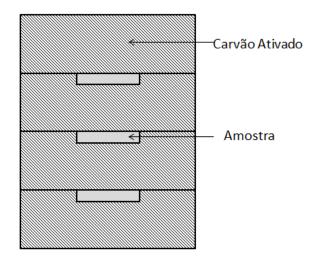


Figura 13 - Detalhamento do teste de migração segundo norma ASTM D1203-13.

No ensaio de migração em temperatura ambiente com sólido em contato, as amostras do teste e o papel-filtro foram pesados. Posteriormente, as amostras envolvidas em papel filtro foram acondicionadas sobre uma lâmina de vidro em sala climatizada a 23 ± 2 °C e umidade

relativa de $50 \pm 10\%$. Após 168 horas de exposição, foi efetuada a pesagem das amostras e do papel filtro.

No ensaio de volatilização em temperatura ambiente, as amostras foram pesadas e acondicionadas sobre lâmina de vidro em uma sala climatizada à temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de $50 \pm 10\%$. Após 168 horas de exposição foi efetuada a pesagem das amostras.

No ensaio de extração em meio líquido as amostras foram pesadas separadamente e acondicionadas em dois Erlenmeyers, um contendo solução de água e sabão e o outro, álcool etílico 46° . Os Erlenmeyers foram cobertos com papel alumínio e mantidos em uma sala climatizada à temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de $50 \pm 10\%$. Após 168 horas de exposição, as amostras foram retiradas dos sistemas, secas manualmente com papel toalha, mantidas em dessecador por 72 h e pesadas novamente. Em seguida, as amostras foram reacondicionadas nas mesmas soluções e mantidas sob as mesmas condições por três semanas. Ao fim deste período, as amostras foram removidas do sistema, secas manualmente, estabilizadas em dessecador por 72 h e pesadas novamente (KASTNER *et al.*, 2012).

4.2.6 Análise de Desempenho

A fim de sintetizar os resultados e priorizar uma visão global do desempenho de cada composição utilizou-se o método de Análise de Desempenho, onde se adotou razão como comparação entre duas quantidades (FERNANDES; LEITE, 2015; LIVY; VALE, 2011), a fim de mensurar a variação proporcional das amostras não ftálicas em relação à amostra padrão.

A razão (R) de cada composição em relação à composição padrão foi calculada conforme a Equação 7:

Equação 7
$$\mathbf{R} = \frac{\text{valor para amostra em análise}}{\text{valor para amostra padrão}} \tag{7}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando as matérias-primas e os parâmetros de processamento utilizados neste trabalho, são apresentados, a seguir, os resultados da caracterização química, morfológica, mecânica, térmica e físico-química das matérias-primas e das diferentes composições.

5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

5.1.1 Matéria-Prima

As matérias-primas e as diferentes composições foram caracterizadas por FTIR-ATR. A Figura 14 apresenta os espectros das matérias-primas utilizadas.

Os plastificantes e o estabilizante térmico utilizados apresentam bandas de absorção 3385-3556 cm⁻¹ que podem ser atribuídas à deformação axial do grupo hidroxila (SCHMITT *et al.*, 2015). As bandas em 1368-1492 cm⁻¹ são atribuídas às deformações angulares de CH em –CH₂– e –CH₃.

No espectro do estabilizante térmico (Figura 14B) foram observadas as bandas de absorção 1550 e 1591 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento do grupo COO do estearato de zinco e estearato de cálcio respectivamente (ATEK; BELHANECHE-BENSEMRA, 2005; BENANIBA; BELHANECHE-BENSEMRA; GELBARD, 2003; BOUSSOUM; ATEK; BELHANECHE-BENSEMRA, 2006; DANIELS, 2009; GRISA *et al.*, 2011).

O espectro de FTIR do PVC (Figura 14A) apresentou três bandas discretas em 649, 680 e 834 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento de C–Cl; banda 1424 cm⁻¹, atribuída à deformação angular de CH₂–Cl; banda 1253 cm⁻¹, referente à deformação angular de C–Cl fora do plano; e banda 957 cm⁻¹ referente à deformação angular fora do plano do grupo C–Cl (BELTRÁN; GARCÍA; MARCILLA, 1997, FARIA-MACHADO *et al.*; 2012, COLTRO; PITTA; MADALENO, 2013).

As bandas de absorção entre 2857 e 2962 cm⁻¹ referem-se aos estiramentos do grupo CH (em –CH₃, –CH₂- e –CH=) e foram observadas em todos os componentes das composições (plastificantes, estabilizante e PVC) (ROUANE; ZERROUKI; BENANIBA, 2014).

Os plastificantes apresentaram bandas de absorção entre 1724-1748 cm⁻¹, atribuídas às deformações axiais de C=O de ésteres e, entre em 1221 e 1254 cm⁻¹, referentes às deformações axiais do grupamento C-O-C de ésteres (MADALENO *et al.*, 2009; COLTRO; PITTA; ROSA *et al.*, 2013).

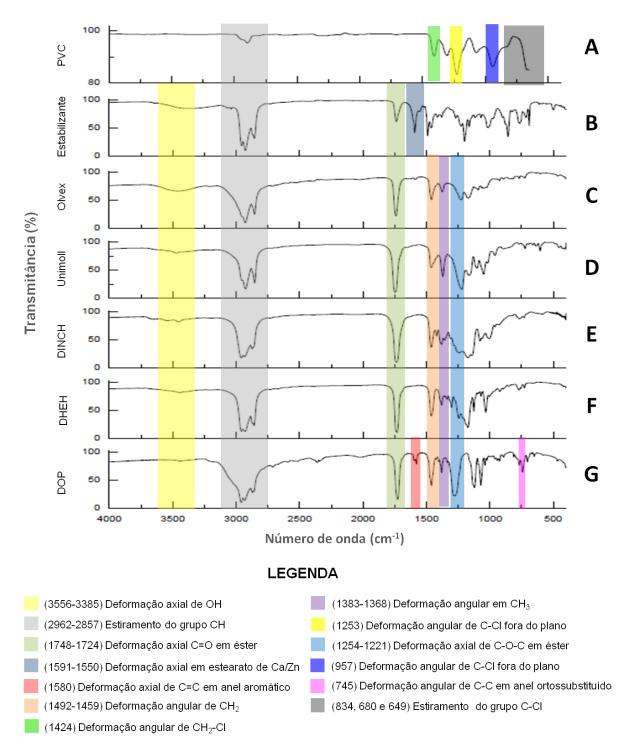


Figura 14 - Espectros de FTIR-ATR das matérias-primas utilizadas na produção das composições de PVC.

O espectro do DOP (Figura 14G) apresentou a banda de absorção em 1580 cm⁻¹, referente à vibração axial de C=C em anéis aromáticos e a banda em 745 cm⁻¹ referente à deformação angular de C-C em anel ortossubstituído, bandas estas que caracterizam ftalatos (BELTRAN *et al.*, 1997; ROSA *et al.*, 2013).

5.1.1 Composições de PVC

A Figura 15 apresenta os espectros de FTIR-ATR das diferentes composições de PVC e do PVC puro. Pode-se observar que, exceto a amostra padrão que é de natureza ftálica, as demais amostras não apresentam bandas que caracterizam grupamento ftálico, validando as mesmas para o estudo.

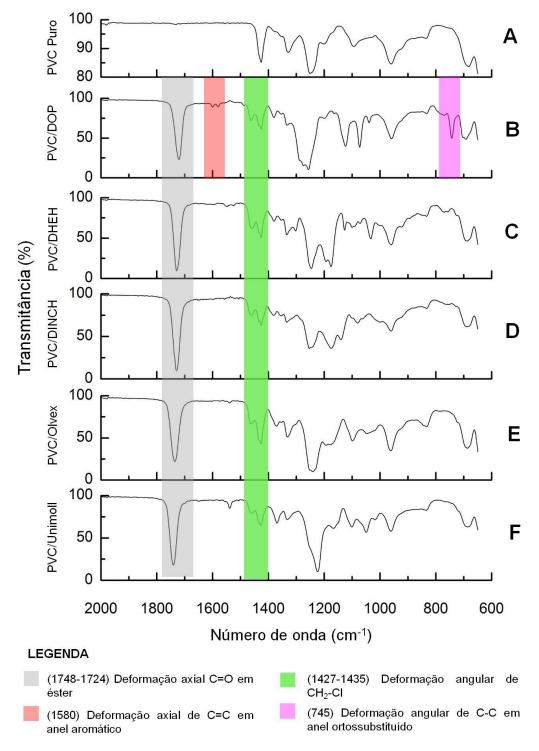


Figura 15 - Espectros de FTIR-ATR das composições de PVC e do PVC puro.

A interação entre as regiões polares do plastificante (grupo carbonila: C–O) e o PVC (ligação C–Cl) pode diminuir as forças de atração entre as cadeias poliméricas de PVC, flexionando o mesmo e sugerindo maior compatibilidade entre polímero e plastificante (DANIELS, 2009, ROSA *et al.*, 2013). A interação entre PVC e plastificante é muito importante no estudo de sistemas de PVC flexível e é comum o uso de FTIR para avaliar a força de interação entre PVC e plastificante, por meio do deslocamento sensível da frequência de alongamento C=O. Esta é uma técnica direta e eficaz para tal análise (LIU *et al.*, 2014).

A Figura 16 apresenta o espectro de FTIR-ATR das diferentes composições de PVC e do PVC puro na faixa de absorção de 1650 a 1800 cm⁻¹ e os respectivos deslocamentos das bandas de carbonila das diferentes composições de PVC em relação aos plastificantes puros.

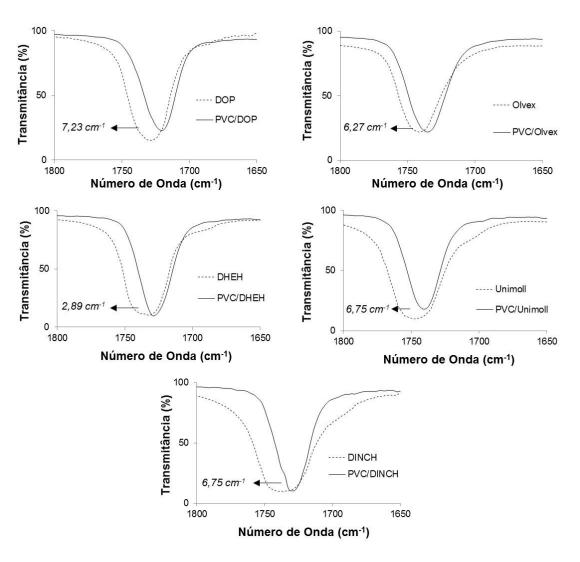


Figura 16 – Espectros de FTIR-ATR dos plastificantes e das composições de PVC na faixa de absorção de 1650 a 1800 cm⁻¹ e respectivos deslocamentos.

As composições de PVC apresentam bandas de absorção na região de 1727 a 1747 cm⁻¹, provenientes do grupamento carbonila (C=O) dos plastificantes, os quais possuem ésteres em sua composição. Liu *et al.* (2014) Tabb & Koenig (1975) ao compararem diferentes concentrações do mesmo plastificante, observaram um maior deslocamento para números inferiores de onda nas composições com menor concentração de plastificante. No entanto, quando se compara plastificantes com diferentes estruturas químicas, aquele que apresenta o maior deslocamento em relação à amostra pura é o mais compatível, desde que a concentração de plastificante mantenha-se a mesma nas amostras observadas (DANIELS, 2009; LIU *et al.*, 2014).

Com esta análise pode-se prever uma maior compatibilidade dos plastificantes DOP, DINCH, Olvex e Unimoll com o sistema polimérico, contrastando com o plastificante DHEH, o qual apresentou deslocamento de apenas 2,89 cm⁻¹, contra 6,27-7,23 cm⁻¹ dos demais. Isto se deve ao maior deslocamento, pois segundo LIU *et al.* (2014) a medida do deslocamento está diretamente relacionada com a força de interação do sistema PVC/plastificante, onde o maior deslocamento sugere uma interação mais forte no sistema.

A Figura 17 apresenta os espectros das composições e do PVC puro na faixa de 1400 a 1450 cm⁻¹.

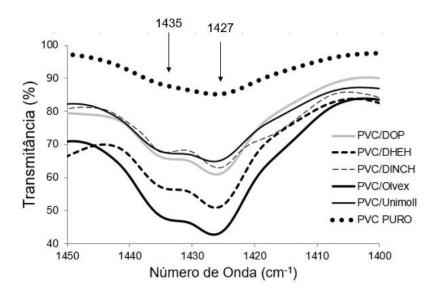


Figura 17 – Espectro de FTIR-ATR das composições de PVC e PVC puro na faixa entre 1450 e 1400 cm⁻¹.

No estudo de taticidade de polímeros é comum comparar-se a intensidade de uma banda sensível à cristalinidade em relação a uma banda insensível à cristalinidade. No caso do PVC pode-se utilizar a razão D' (D₁₄₂₇/D₁₄₃₅), a fim de mensurar o teor sindiotático das composições. A banda 1427 cm⁻¹ indica o teor cristalino da amostra e a banda 1435 cm⁻¹ indica o teor amorfo da mesma. Quanto maior a compatibilidade do plastificante observa-se

uma redução na intensidade da banda 1427 em comparação com a absorbância a 1435 cm⁻¹, evidenciando que o percentual cristalino é fortemente alterado pelos plastificantes mais compatíveis (BELTRÁN; GARCÍA; MARCILLA, 1997, GONZÁLEZ; FERNÁNDEZ-BERRIDI, 2007).

Para mensurar a influência de cada plastificante sobre a conformação e a cristalinidade das composições, foram utilizadas as Equações 1, 2 e 3. Segundo Chen e Tyler (2004) e Wypych (2015) a razão das bandas 1427 e 1435 cm⁻¹, evidencia a influência do plastificante sobre a cristalinidade do polímero, o que é discutido por diversos autores. A Tabela 2 apresenta os valores utilizados e os resultados obtidos para razão entre zona cristalina e amorfa (D').

Amostra	%T ₁₄₂₇	A ₁₄₂₇	D_{1427}	%T ₁₄₃₅	A ₁₄₃₅	D ₁₄₃₅	D'
PVC Puro	85,41	0,07	1,00	88,74	0,05	1,00	1,00
PVC/DOP	61,76	0,21	3,06	67,06	0,17	3,34	0,91
PVC/DHEH	51,77	0,29	4,17	58,02	0,24	4,56	0,92
PVC/DINCH	64,36	0,19	2,79	68,60	0,16	3,15	0,89
PVC/Olvex	43,23	0,36	5,32	49,44	0,31	5,90	0,90
PVC/Unimoll	65,17	0,19	2,71	68,59	0,16	3,16	0,86

Tabela 2 – Valores utilizados no cálculo da razão D' para as composições de PVC e o PVC puro.

As composições de PVC apresentaram razão D' entre 0,86 e 1,00. Sbampato (1984), em seus estudos, obteve razões na faixa de 1,17. A diferença obtida deve-se provavelmente ao uso de diferentes métodos para a conversão dos valores de transmitância.

A amostra com maior poder de solvatação é PVC/Unimoll (0,86), seguida por PVC/DINCH (0,89), PVC/Olvex (0,90), PVC/DOP (0,91) e PVC/DHEH (0,92). Este último indica um sistema menos eficiente (com menor poder de plastificação) que a amostra padrão (PVC/DOP), sugerindo uma composição mais rígida com maior módulo elástico (CHEN; TYLER, 2004).

Na análise do deslocamento da banda de éster, PVC/DHEH apresentou menor compatibilidade (2,89 cm⁻¹), o que indica menor poder de solvatação das zonas amorfas e justifica seu baixo poder de plastificação, quando comparados às demais amostras. Em contrapartida, PVC/Unimoll e PVC/DINCH, os quais apresentaram deslocamentos próximos à amostra padrão, aqui apresentaram maior poder de solvatação, sugerindo amostras mais flexíveis.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS COMPOSIÇÕES DE PVC

A Figura 18 apresenta os difratogramas do PVC puro e das composições de PVC.

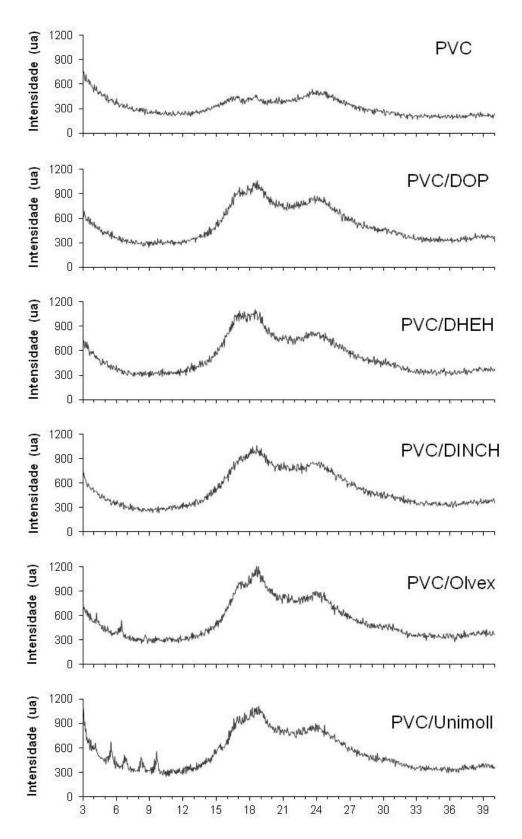


Figura 18 – Difratogramas do PVC puro e das composições de PVC.

O PVC puro e as composições de PVC apresentaram padrões característicos de materiais semicristalinos – um largo halo amorfo com picos cristalinos que se destacam (SCHMITT *et al.*, 2015) – e três picos característicos em 2θ, 17,3°, 18,7° e 24,1°, os quais correspondem às distâncias basais estimadas segundo a Lei de Bragg (Equação 5) de 5,1 Å, 4,8 Å e 3,7 Å, respectivamente (OURIQUE *et al.*, 2015).

Em todas as composições de PVC, o halo amorfo aumenta em comparação à amostra de PVC puro, condizendo com a literatura, a qual afirma que o plastificante atua somente na região amorfa do polímero (DANIELS, 2009; SILVA *et al.*, 2011).

A Tabela 3 apresenta o grau de cristalinidade do PVC puro e das composições de PVC.

Amostra	X _c (%)
PVC Puro	20,23
PVC/DOP	15,67
PVC/DHEH	18,08
PVC/DINCH	8,31
PVC/Olvex	13,85
PVC/Unimoll	10,87

Tabela 3 – Grau de cristalinidade do PVC Puro e das composições de PVC.

O percentual cristalino encontrado para o PVC puro (20 %) condiz com dados da literatura (ELZAYAT *et al.*, 2015). A queda da cristalinidade observada em todas as composições de PVC indica aumento da região amorfa o que ocorre devido a dois fenômenos. O primeiro fenômeno deve-se à interação entre as porções polares (grupos ésteres) do plastificante com as porções polares do polímero (C–Cl), a qual reduz a interação entre os átomos de cloro e, consequentemente, entre cadeias, o que contribui para reduzir a intensidade do pico próximo a 23,8°, quando comparadas as amostras de PVC puro com as composições de PVC em análise (OURIQUE *et al.*, 2015). O segundo fenômeno refere-se ao aumento do volume livre no interior da matriz polimérica, pois com a adição de plastificante ocorre a redução da interação entre as cadeias de PVC, o que reduz a formação de estruturas cristalinas no PVC (BEE *et al.*, 2014).

A Figura 19 apresenta as fotomicrografias, obtidas por MEV, da superfície das composições de PVC em diferentes magnitudes: 500, 2.000 e 10.000_X. Observou-se nas fotomicrografias que todas as composições de PVC apresentaram uma fase contínua, ao que Fenollar *et al.* (2009) chamam de "estruturas de onda". As estruturas de onda indicam homogeneização da amostra e plastificação eficiente, pois tais formações são resultado da plastificação (CHEN *et al.*, 2015; FENOLLAR *et al.*, 2009).

Nas fotomicrografias de MEV das amostras observou-se a presença de pequenos agregados de PVC, alguns em processo de plastificação. Com aumento da temperatura (ocorrida no processamento das amostras em estudo) os grânulos de PVC dão lugar a uma fase contínua, onde não há uma fronteira clara entre plastificante e PVC, o que sugere boa plastificação (NAKAJIMA; KWAK, 1991; WYPYCH, 2013).

Madaleno *et al.* (2009) encontraram pequenas gotículas escuras nas fotomicrografias, sugerindo exsudação, o que não foi observado nas amostras em estudo.

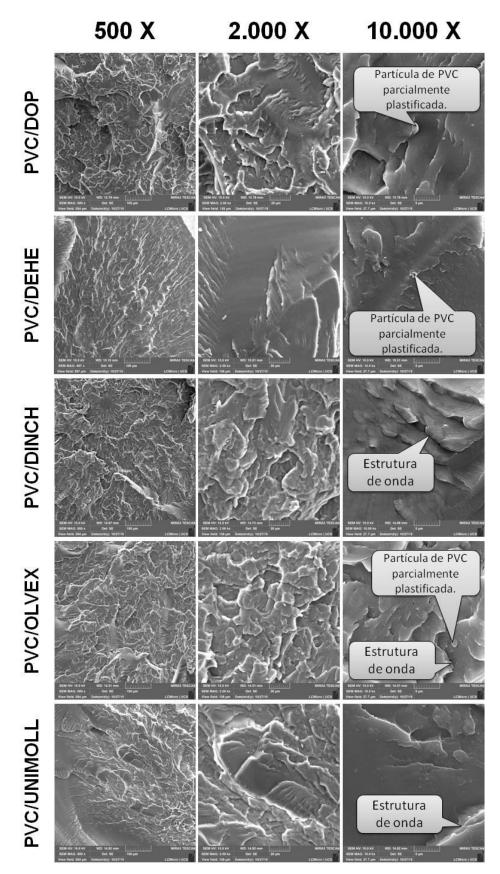


Figura 19 – Fotomicrografias obtida por MEV das composições de PVC em diferentes ampliações.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS COMPOSIÇÕES DE PVC

A eficiência de um plastificante é medida pelo seu poder de solvatação: quanto menor for a quantidade de plastificante adicionado à composição e menor for a dureza, maior será sua eficiência de plastificação (ZAIONCZ, 2004).

A Figura 20 apresenta os resultados de dureza Shore A das diferentes composições de PVC.

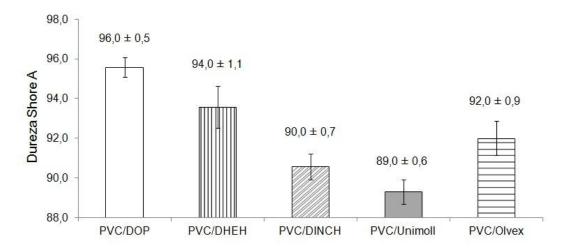


Figura 20 – Dureza Shore A das composições de PVC.

Todas as amostras apresentaram dureza inferior à amostra padrão (PVC/DOP), indicando plastificação mais eficiente das mesmas (MADALENO *et al.*, 2009), sendo a amostra mais flexível PVC/Unimoll (89 ± 0.6).

As composições que apresentaram maior alteração na razão D' obtiveram menores resultados de Dureza Shore A: PVC/Unimoll (D': 0,86; dureza: 89 Shore A) e PVC/DINCH (D'= 0,89; dureza: 90 Shore A), seguidas por PVC/Olvex (D': 0,90; dureza: 92 Shore A), PVC/DHEH (D': 0,92; dureza: 94 Shore A) e PVC/DOP (D': 0,91; dureza: 96 Shore A), sugerindo maior eficácia na plastificação (SILVA *et al.*, 2011; ZAIONCZ, 2004).

A Figura 21 apresenta as curvas de tensão na ruptura *versus* alongamento na ruptura das diferentes composições de PVC. Os dados de módulo elástico (E), alongamento na ruptura (ε) e tensão na ruptura (σ) são descritos na Tabela 4.

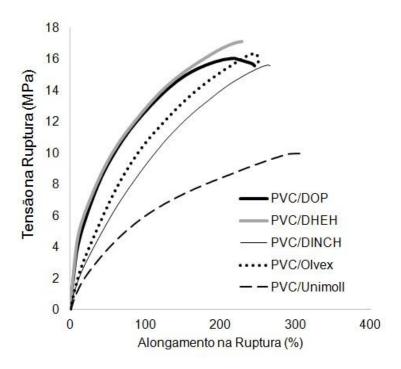


Figura 21 – Tensão na ruptura *versus* alongamento na ruptura das composições de PVC.

AMOSTRA	Alongamento na Ruptura –	Módulo Elástico – E	Tensão na Ruptura –
AMOSTKA	ε (%)	(MPa)	σ (MPa)
PVC/DOP	$256,8 \pm 20,85$	$50,48 \pm 8,14$	$16,23 \pm 0,52$
PVC/DHEH	$237,1 \pm 18,31$	$60,86 \pm 6,36$	$17,35 \pm 0,67$
PVC/DINCH	$268,8 \pm 80,24$	$21,99 \pm 3,96$	$15,47 \pm 0,51$
PVC/Olvex	$259,7 \pm 25,97$	$22,42 \pm 1,50$	$16,18 \pm 0,77$
PVC/Unimoll	$299,5 \pm 45,30$	$22,80 \pm 1,44$	$7,41 \pm 4,33$

Tabela 4 – Resistência à tensão sob tração das Composições de PVC.

A amostra padrão PVC/DOP apresenta módulo elástico de 51 ± 8 MPa, seguida pelas amostras PVC/Unimoll, PVC/Olvex e PVC/DINCH (22 ± 4 MPa), as quais são as amostras mais flexíveis das composições em análise. A amostra PVC/DHEH apresentou módulo elástico superior às demais amostras (61 ± 6 MPa), sendo mais dúctil, o que sugere menor capacidade de plastificação do DHEH em sistemas de PVC flexível. Isso pode confirmar-se pelos valores obtidos de alongamento na ruptura onde PVC/DHEH é a amostra que apresenta menor índice de deformação (237 ± 18 %).

Quando o objetivo é produzir PVC flexível, espera-se que as amostras apresentem baixo módulo elástico e grandes deformações. Quanto mais flexível a amostra, mais facilmente ela deforma-se sob baixos esforços, o que indica maior capacidade de plastificação para os plastificantes em análise, o que corrobora com os estudos de Rosa *et al.* (2013), Erythropel *et al.* (2016) e Jia *et al.* (2015).

Além de PVC/Unimoll e PVC/Olvex, PVC/DINCH apresentou um dos menores módulos elásticos. O plastificante DINCH apresenta uma ramificação –C₉H₁₉, o que explicaria sua maior eficiência de plastificação quando comparado às amostras DOP (–C₆H₃(C₂H₅)) e DHEH (–C₈H₁₇). Segundo estudos de Erythropel *et al.* (2016), plastificantes com cadeias laterais maiores tendem a apresentar alto potencial de plastificação, pois ramificações maiores reduzem as interações entre as cadeias de PVC. Além disso, Erythropel *et al.* (2016) atribuem a eficácia de plastificação de DINCH, não somente à dimensão do grupo lateral, mas à presença da estrutura cíclica de ciclohexano, a qual permite configurações (barco e cadeira) e padrões de isomeria *cis* e *trans* diferentes para a estrutura –COO-C₉H₁₉.

As estruturas químicas e a massa molar dos plastificantes Olvex e Unimoll não foram fornecidas pelos fabricantes, contudo seus comportamentos mecânicos são bem distintos, sendo que o módulo elástico de PVC/Unimoll é duas vezes menor que o de PVC/Olvex. Logo, presume-se que há uma maior energia de coesão (intensidade nas atrações intermoleculares), na composição PVC/Olvex do que na composição PVC/Unimoll, pois tal coesão enrijece as cadeias moleculares e, consequentemente, o sistema, aumentando a resistência mecânica e diminuindo o percentual de alongamento (CHAVAN; GOGATE, 2015).

5.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

5.4.1 Matérias-Primas

As temperaturas obtidas na TG para as matérias-primas são apresentadas na Tabela 5 e os termogramas das análises térmicas (TG e DTG) são apresentadas na Figura 22.

Amostra	Temperatura de Início de Degradação (°C)	Temperatura de Máxima Degradação (°C)	Temeperatura de Final de Degradação (°C)
DOP*	271,7	290,5	316,0
DHEH*	262,3	279,7	304,7
DINCH*	240,8	263,8	291,8
DINCH**	376,3	397,0	447,0
Olvex*	253,2	270,1	308,9
Olvex**	394,0	410,5	449,9
Unimoll	250,7	283,1	312,5
Estabilizante*	77,4	203,8	265,7
Estabilizante**	310,6	354,3	441,4
PVC*	295,3	302,9	310,2
PVC**	460,1	475,9	501,5

** 2° evento

* 1° evento

Tabela 5 – Temperaturas de degradação das matérias-primas utilizadas na produção das composições de PVC.

O PVC possui dois eventos de perda de massa (Figura 22A). O primeiro evento ocorre entre 295 e 310 °C e indica desidrocloração. O segundo evento ocorre entre 460 e 501 °C e evidencia tanto condensação de Diels-Alder, a qual consiste na reticulação através das ligações C=C formadas, quanto a formação de compostos aromáticos voláteis, os quais são responsáveis pela formação de fumaça preta desprendida na combustão de PVC (RODOLFO JUNIOR *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2011).

O estabilizante térmico apresenta duas perdas de massa distintas (Figura 22B). A primeira ocorre entre 77,4 e 265,7 °C, enquanto a segunda ocorre entre 310,6 e 441,4 °C. Após 800 °C observa-se a presença de um teor mássico de 7 %, indicando que resíduos de sais metálicos continuam presentes.

Os plastificantes DOP, DHEH e Unimoll apresentam somente um evento de perda de massa que ocorre entre 250,7 e 316 °C (Figura 22C, D e G). O plastificante Unimoll apresenta a menor estabilidade térmica, perdendo massa a partir de 250,7 °C, sugerindo que sua estrutura química é mais instável a menores temperaturas, se comparada à estrutura dos demais plastificantes. Em contraponto DHEH apresenta uma estrutura mais estável, iniciando sua degradação somente em 262,3 °C.

Os plastificantes DINCH e Olvex apresentam dois eventos de perda mássica (Figura 22E e F), os quais iniciam em 240,8 e 291,8 °C para DINCH e 253,2 e 394 °C para Olvex. Presume-se que a estrutura química de Olvex, a qual é desconhecida, seja mais estável que a estrutura de DINCH, visto que Olvex inicia sua degradação a temperaturas superiores a DINCH.

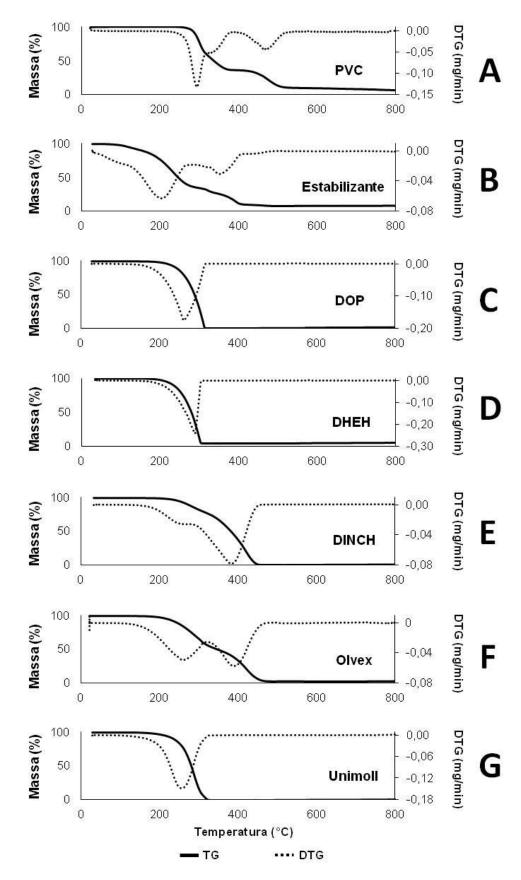


Figura 22 – Curvas TG das matérias-primas utilizadas neste estudo (PVC puro, estabilizante térmico e plastificantes).

5.4.2 Composições de PVC

A Figura 23 e a Tabela 6 apresentam as curvas TG e as temperaturas obtidas da análise térmica TG das composições de PVC e do PVC puro.

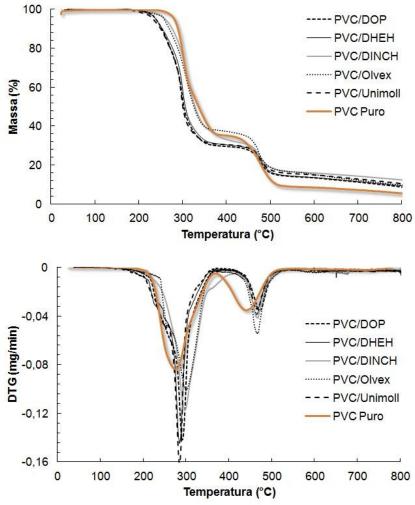


Figura 23 – Curvas TG das diferentes composições de PVC.

Tabela 6 – Temperatura de degradação do PVC e das diferentes composições de PVC.

Amostra	Temperatura de Início de	Temperatura de Máxima	Temeperatura de Final de
Amostra	Degradação (°C)	Degradação (°C)	Degradação (°C)
PVC/DOP*	174,0	290,0	372,0
PVC/DOP**	417,8	473,2	565,0
PVC/DHEH*	170,0	293,0	369,0
PVC/DHEH**	418,0	474,0	563,0
PVC/DINCH*	202,0	301,0	394,0
PVC/DINCH**	440,0	470,1	541,0
PVC/Olvex*	218,0	298,0	411,0
PVC/Olvex**	458,0	468,2	555,0
PVC/Unimoll*	169,0	289,0	366,0
PVC/Unimoll**	416,0	472,2	564,0
	* 1° event	to ** 2° evento	

Todas as composições de PVC acompanham o perfil de temperatura do PVC puro, com dois eventos de perda de massa, como relatado na literatura (CHEN *et al.*, 2015; GRISA *et al.*, 2011; ROSA *et al.*, 2013), contudo todas as composições apresentaram a temperatura de início de degradação, seja do primeiro evento ou do segundo, em regiões inferiores às amostras de PVC puro.

O primeiro evento de perda de massa, o qual ocorreu entre 169 e 394 °C, consiste na liberação de HCl e formação de duplas ligações conjugadas, enquanto o segundo evento (entre 416 e 563 °C) é resultado da decomposição dos compostos aromáticos oriundos da ciclização criada pelas sequências poliênicas formadas anteriormente (CHEN *et al.*, 2015)

PVC/Unimoll, PVC/DHEH e PVC/DOP apresentaram, no primeiro evento, temperatura de início de degradação entre 169 e 174 °C, enquanto que PVC/DINCH e PVC/Olvex apresentaram, no primeiro evento, temperaturas de início de degradação acima de 200 °C. Tais resultados evidenciam que, embora todos os plastificantes afetem a estabilidade térmica do PVC, o DINCH e o Olvex são os plastificantes mais estáveis termicamente.

O plastificante DINCH possui configuração isomérica distinta, 90% *cis*- e 10% *trans*, segundo Koch *et al.* (2012) e Schütze *et al.* (2016) e isômeros com diferentes configurações apresentam comportamento termodinâmico diferente (CUNHA, 2003). Possivelmente isso ocorre na faixa próxima a 400 °C quando se observa o desvio do perfil de temperatura para PVC/DINCH.

Em composições flexíveis de PVC, a medida da T_g é uma ferramenta útil para mensurar a compatibilidade entre PVC e plastificante, sendo a análise dinâmico-mecânica (DMA) uma das mais utilizadas para esta caracterização. A existência de apenas um pico de tan δ, o que ocorre em todas as composições (Figura 24) indica que os plastificantes são compatíveis com a matriz polimérica. A redução de valores de T_g das composições indica maior compatibilidade e eficiência do plastificante (CHEN *et al.*, 2015; DANIELS; CABRERA, 2014; JIA *et al.*, 2015).

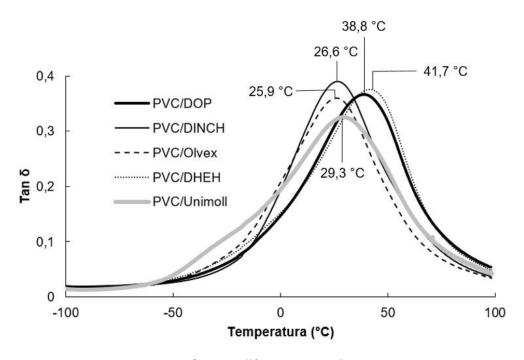


Figura 24 – Tan δ para as diferentes composições de PVC.

As amostras PVC/DINCH, PVC/Olvex e PVC/Unimoll apresentaram T_g entre 25,9 e 29,3 °C, valores inferiores à T_g da amostra padrão, o que indica maior compatibilidade no sistema PVC-plastificante e maior eficiência de plastificação, evidenciando aumento das regiões amorfas da composição e, consequentemente, maior mobilidade das cadeias de PVC (WANG *et al.*, 2015). Isto condiz com as análises de resistência à tensão sob tração e dureza Shore A, onde estas amostras apresentaram menor módulo elástico e menor dureza. Em contrapartida, a T_g de PVC/DOP e PVC/DHEH é superior a 30 °C, indicando menor poder de solvatação dos plastificantes e, maior enrijecimento do sistema, devido à forte interação das cadeias de PVC.

A viscoelasticidade existente nos materiais poliméricos pode ser dividida em duas componentes de resposta mecânica – elástica e viscosa, as quais variam em função de tempo e/ou temperatura e podem ser avaliadas via análise dinâmico-mecânica, a partir de dois módulos: módulo de armazenamento e módulo de perda. O primeiro refere-se à energia mecânica armazenada pelo material na forma de energia elástica, logo materiais mais rígidos apresentam maior módulo de armazenamento. O segundo é a medida de energia dissipada pelo sistema em função da componente viscosa. Ele é proporcional ao calor dissipado, o qual pode ser atribuído às movimentações e relaxações de cadeias (CASSU; FELISBERTI, 2005; CHEN et al., 2016; WANG et al., 2015).

A Figura 25 ilustra o módulo de armazenamento em função da temperatura e a Tabela 7 apresenta os valores de $T_{\rm g}$ e módulo de armazenamento (E') para todas as composições de PVC em diferentes faixas de temperatura.

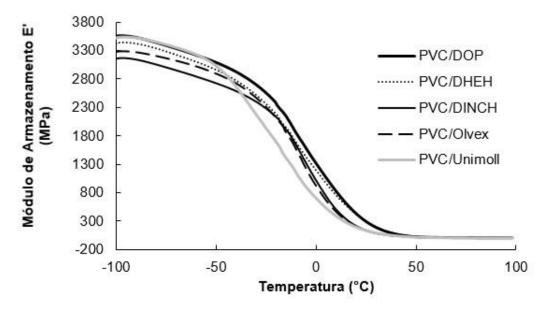


Figura 25 – Módulo de armazenamento (E') das composições de PVC.

Composição	Tg	E' -50 °C	E' -30 °C	E' 30 °C	E' 50 °C
Composição	(°C)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)
PVC/DOP	38,8	3089,82	2700,06	188,69	23,43
PVC/DHEH	41,7	2959,97	2519,27	198,30	27,44
PVC/DINCH	26,6	2724,24	2400,50	87,93	22,34
PVC/Olvex	25,9	2893,36	2470,62	87,32	19,75
PVC/Unimoll	29,3	3029,13	2178,99	90,44	16,97

Tabela 7 – T_g e Módulo de Armazenamento (E') para as composições de PVC.

Todas as composições de PVC apresentaram queda no módulo de armazenamento em função da temperatura, principalmente em temperaturas superiores a -50 °C. Isso indica maior mobilidade das cadeias poliméricas. Em temperaturas inferiores a -50 °C, observou-se que PVC/Unimoll apresentou um dos maiores módulos de armazenamento dentre as composições, devido a um alto enrijecimento do sistema, porém, a partir de -37 °C esta composição apresenta o menor módulo dentre todas as composições (OURIQUE *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2010). A mobilidade das cadeias poliméricas, a qual indica maior ou menor flexibilidade da composição, condiz com os ensaios mecânicos realizados próximo aos 30 °C, onde as amostras PVC/Unimoll, PVC/DINCH e PVC/Olvex apresentam maior flexibilidade.

O perfil térmico de todas as composições apresentou-se semelhante, sendo que a adição de plastificantes nas composições diminui a estabilidade térmica destas quando

comparadas ao PVC puro. O poder plastificante superior dos plastificantes DINCH, Unimoll e Olvex é eficazmente mensurado por análise DMA, onde se observa que as respectivas composições apresentaram T_g inferior à amostra padrão e à amostra PVC/DHEH. Além disso, o aumento da temperatura propicia o relaxamento das cadeias principalmente para as amostras PVC/DINCH, PVC/Unimoll e PVC/Olvex, as quais à temperatura 23 \pm 2 °C são as mais flexíveis, o que condiz com os ensaios mecânicos, realizados na mesma faixa de temperatura.

5.5 EXSUDAÇÃO

5.5.1 Migração

A Figura 26 apresenta os resultados de variação mássica média nos ensaios de migração somente em carvão ativado, em carvão ativado e papel filtro e somente com papel filtro para todas as composições de PVC.

Observou-se perda de massa para todas as composições em todos os ensaios de migração devido a dois fenômenos: 1) às fracas interações de *van der Waals* entre as cadeias poliméricas e o plastificante, o que permite a difusão para a superfície da amostra e, desta, para o substrato; 2) o gradiente de concentração entre a composição e o carvão ativado, permitindo que este absorvesse moléculas de plastificante (GHOLAMI *et al.*, 2015).

A quantidade de estearato de Ca/Zn é muito baixa na formulação, além do próprio consumo na estabilização térmica do PVC, logo sua taxa de exsudação é negligenciável conforme Demir e Ulutan (2012).

As composições PVC/Unimoll e PVC/Olvex apresentaram maior perda de massa em todos os testes de migração. Evidenciou-se que PVC/DHEH é mais estável que a amostra padrão (PVC/DOP), sugerindo maior estabilidade físico-química (BERNARD *et al.*, 2015), a qual se deve, provavelmente, à massa molecular superior de DHEH em relação ao DOP (JIA *et al.*, 2015). A estabilização da amostra após uma hora foi suficiente para comparar a perda mássica média, visto que nas 24 horas subsequentes a perda é mínima e muito similar para todas as composições de PVC.

Os plastificantes migram do PVC plastificado para qualquer sólido em contato, se a resistência na interface entre os dois materiais for baixa e se o plastificante apresentar alguma compatibilidade com o material de recepção (STARK; CHOI; DIEBEL, 2005). Diante dos resultados obtidos constatou-se que os plastificantes possuem menor compatibilidade com o papel filtro do que com carvão ativado, visto que há uma queda na exsudação quando se

compara o ensaio com carvão ativado (Figura 26A) e o ensaio com carvão ativado e papel filtro (Figura 26B).

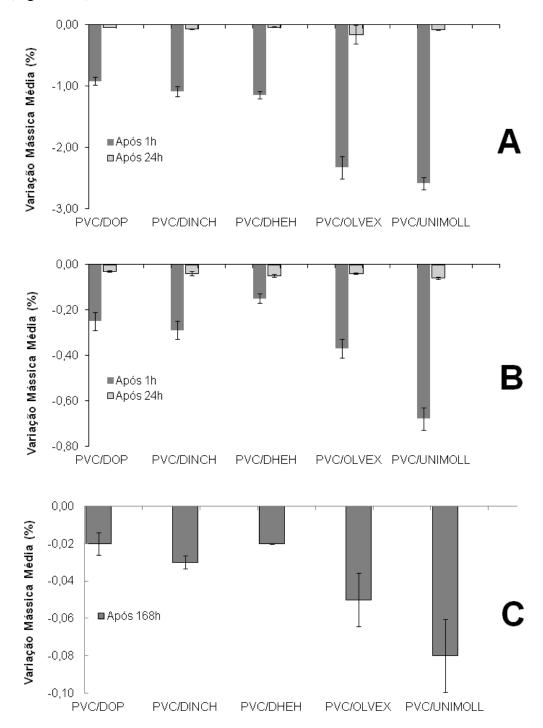


Figura 26 – Variação mássica média nos ensaios de migração: (a) em carvão ativado conforme norma ASTM D1203-13; (b) com carvão ativado e papel filtro; (c) com papel filtro.

Comparando-se o ensaio com carvão ativado e papel filtro (Figura 26B) e o ensaio somente em papel filtro (Figura 26C) constatou-se a influência da temperatura, pois com a redução de, aproximadamente, 47 °C, o índice de exsudação cai em média 8X. Segundo Coltro *et al.* (2014) temperaturas mais elevadas favorecem a migração.

Stark *et al.* (2005), confirmaram em seus estudos que quando a massa molecular for superior a 400 g.mol⁻¹, a exsudação não ultrapassa a faixa de 2%. Logo, presume-se que as massas moleculares de Olvex e Unimoll sejam inferiores a 400 g.mol⁻¹.

5.5.2 Volatilização

A Figura 27 apresenta a variação mássica média no ensaio de volatilização das composições de PVC.

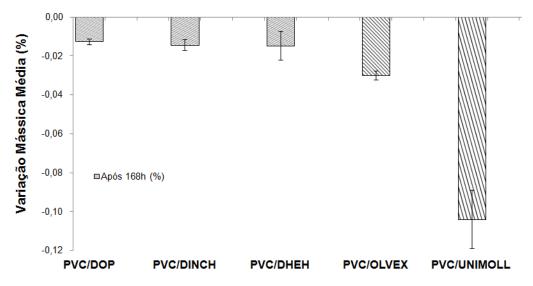


Figura 27 – Variação mássica média no ensaio de volatilização.

O teste de volatilização acompanha o perfil dos ensaios de migração, onde as composições PVC/Unimoll e PVC/Olvex são as que apresentaram maior percentual de exsudação, 0,104 e 0,030 respectivamente, enquanto as demais composições apresentaram perda mássica média de 0,014%.

PVC/Unimoll possui compatibilidade superior a PVC/Olvex e PVC/DHEH, o que foi confirmado pela análise de deslocamento da banda de éster, contudo comprova-se que a compatibilidade não é parâmetro para permanência do plastificante na matriz polimérica.

Além da temperatura o tempo é outro fator importante no estudo de exsudação de plastificantes, visto que ao longo do tempo o plastificante volatiliza do substrato para o meio circundante, até atingir um platô, o qual é variável para cada espécie química (DEMIR; ULUTAN, 2012).

5.5.3 Extração

A Figura 28 apresenta a variação mássica percentual média para os ensaios de extração das composições de PVC expostas à álcool etílico comercial e à solução de água e sabão durante 1 e 3 semanas respectivamente.

O álcool etílico e a solução de água e sabão foram utilizados por serem produtos utilizados habitualmente na limpeza de calçados.

As composições PVC/Unimoll e PVC/Olvex apresentaram maior perda de massa nos ensaios de extração por imersão sugerindo maior instabilidade química diante dos solventes. Observa-se que mesmo após 3 semanas estas composições perderam percentuais de massa mais elevados que as demais, quando expostas ao álcool (Figura 28), o que indica maior característica lipofílica e menor estabilidade química na presença de álcool (BERNARD *et al.*, 2015).

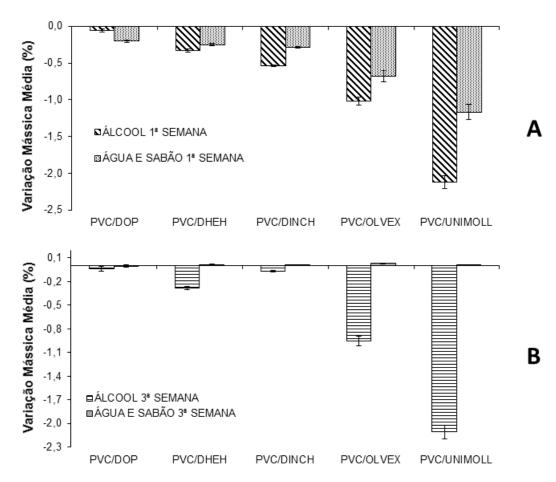


Figura 28 – Variação mássica média nos ensaios de extração em álcool etílico e solução de água e sabão, após 1 e 3 semanas.

A extração por solução de água e sabão atingiu um platô entre a primeira e a terceira semana, pois não houve perdas de massa conforme observado no sistema de álcool etílico.

Excetuando-se PVC/DOP, as demais composições apresentaram um aumento de massa, o que pode ser atribuído a uma discreta absorção de água, após a perda de plastificante para o sistema, o que foi observado em outros trabalhos (CARPIO; D'ALMEIDA, 2010; MARSHALL, 1990). Segundo Wypych (2004) a absorção de água é favorecida por plastificantes polares, característica de todos os plastificantes.

5.6 ANÁLISE DE DESEMPENHO

A exibição dos resultados da análise de desempenho foi realizada via gráfico radar, pois este é um polígono com centro de eixo comum, cujas coordenadas indicam os índices relevantes para uma imagem de desempenho e é um método de exibição gráfica para dados multivariados usado em diversas áreas como epidemiologia clínica, farmácia, controladoria, desenvolvimento de chips, sustentabilidade etc. (BIANCHIN *et al.*, 2015; RESKE FILHO; ROCCHI, 2008; TELES *et al.*, 2016). Além disso, o gráfico radar permite a visualização de várias dimensões simultaneamente; facilita a comparação e uniformiza as unidades de medida de diferentes indicadores, o que é um dos pontos fortes desse tipo de gráfico (MORINI; PIRES, 2005).

O APÊNDICE A apresenta os dados utilizados para a análise de desempenho das composições e a Figura 29, a razão entre as composições não ftálicas (PVC/DHEH, PVC/DINCH/PVC/Unimoll e PVC/Olvex) e a amostra padrão (PVC/DOP).

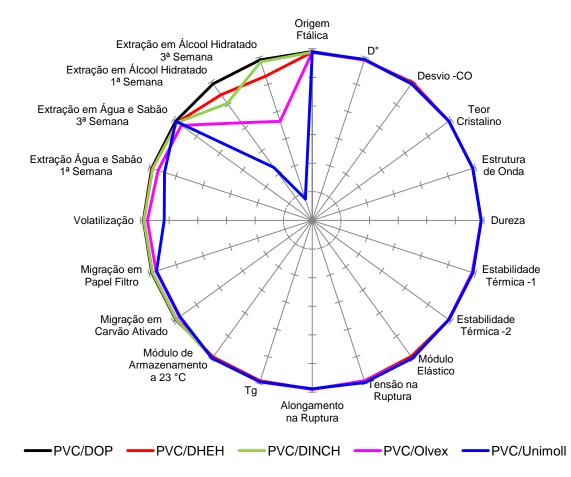


Figura 29 – Razão da caracterização química, física, morfológica, térmica e físico-química das diferentes composições em relação à amostra padrão.

Quanto à caracterização química, física, morfológica e térmica, todas as amostras apresentaram desempenho semelhante; contudo, há uma diferença significativa no desempenho das formulações quanto à caracterização físico-química, mensurada pelos ensaios de exsudação, onde as amostras PVC/Unimoll e PVC/Olvex apresentaram os maiores desvios (cerca de 37 e 52 vezes superior à amostra padrão). A permanência do plastificante é fundamental para o PVC flexível (HERNÁNDEZ *et al.*, 2000; KASTNER *et al.*, 2012) logo, tais composições apresentam um desempenho muito inferior para esta formulação e estas condições de ensaio.

A Figura 30 apresenta a razão das composições em função da amostra padrão, excetuando os ensaios de exsudação e a Figura 31 apresenta a razão das composições de PVC em função da amostra padrão, somente para os ensaios de exsudação.

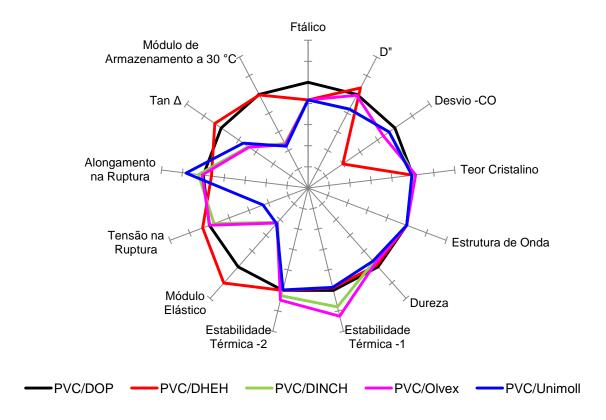


Figura 30 – Razão da caracterização química, física, morfológica e térmica das diferentes composições em relação à amostra padrão.

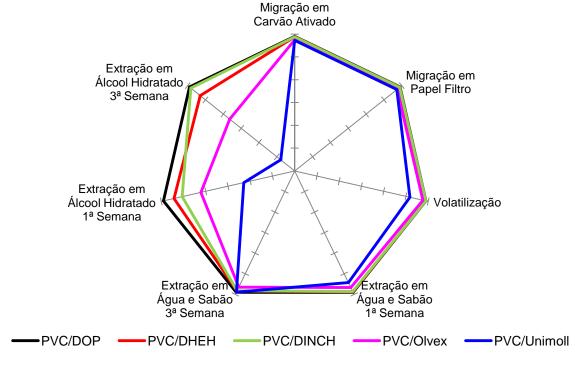


Figura 31 – Razão da caracterização físico-química das diferentes composições em relação à amostra padrão.

Na análise de desempenho excetuando-se os ensaios de exsudação (Figura 30), observou-se que todos os plastificantes afetaram as propriedades químicas, mecânicas, morfológicas e térmicas das composições de maneira eficaz, mantendo características próximas ou superiores à amostra padrão, principalmente PVC/DINCH, PVC/Olvex e PVC/Unimoll. Estas alterações sugerem alta eficiência na plastificação (CHEN *et al.*, 2015; DANIELS; CABRERA, 2014; JIA *et al.*, 2015; STARK; CHOI; DIEBEL, 2005).

Com relação aos ensaios de exsudação das composições de PVC, as maiores quedas no desempenho são observadas nas composições PVC/Unimoll e PVC/Olvex, principalmente quando expostas ao álcool etílico hidratado. A amostra com melhor desempenho foi PVC/DINCH, visto que foi altamente eficaz no que tange à plastificação e compatibilidade (Figura 30) e apresentou índice de permanência geral próximo ao encontrado para a amostra padrão (Figura 31).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto avaliar a influência de diferentes plastificantes em composições de PVC através da análise das propriedades químicas, mecânicas, morfológicas, térmicas e físico-químicas. Após a realização deste estudo, as principais conclusões são apresentadas a seguir:

A caracterização espectroscópica por FTIR-ATR foi eficaz para identificação e caracterização de plastificantes ftálicos e não ftálicos, pela apresentação de bandas ftálicas características.

Quanto às propriedades térmicas, as amostras PVC/Unimoll e PVC/DHEH apresentaram o mesmo perfil de degradação térmica da amostra padrão e as amostras PVC/DINCH e PVC/Olvex apresentaram maior estabilidade térmica.

A compatibilidade dos plastificantes – avaliada pelo deslocamento da banda de éster (entre 1680 e 1780 cm⁻¹) – apresentou evidências de que os plastificantes não ftálicos DINCH, Olvex e Unimoll são mais compatíveis com PVC do que a amostra padrão (PVC/DOP) e do que o plastificante DHEH. As composições PVC/DINCH, PVC/Olvex e PVC/Unimoll, via análise por DMA, apresentaram menor T_g. Além disso, o módulo de armazenamento destas amostras, a 30 °C, foram inferiores às amostras PVC/DOP e PVC/DHEH, indicando maior mobilidade molecular e maior eficiência de plastificação, o que leva a amostras mais flexíveis.

As razões entre zona cristalina (1435 cm⁻¹) e zona amorfa (1427 cm⁻¹) do PVC indicam que a amostra com maior poder de plastificação é PVC/Unimoll, seguida por PVC/DINCH e PVC/Olvex.

As análises morfológicas realizadas por MEV apresentaram boa plastificação evidenciada pela presença de estruturas de onda e a caracterização morfológica via DRX, confirmou a presença de estruturas cristalinas que são fundamentais no desempenho mecânico do PVC flexível e alterações principalmente para PVC/DINCH, PVC/Unimoll e PVC/Olvex.

As composições de PVC/Unimoll, PVC/Olvex e PVC/DINCH, apresentaram menor dureza Shore A, menor módulo elástico e maior alongamento na ruptura evidenciando a alta eficiência de plastificação.

As amostras PVC/Unimoll e PVC/Olvex apresentaram maiores perdas de massa nos ensaios de exsudação, principalmente quando expostas a álcool hidratado, o que indica baixa permanência destes plastificantes nas condições de formulação e processamento. A

caracterização mecânica das composições caracteriza-as como altamente plastificantes, logo, recomendam-se estudos futuros de composições com menores teores de plastificante e novos ensaios de exsudação.

Por meio da análise de desempenho das amostras, conclui-se que os plastificantes DHEH, Unimoll e Olvex, nas condições de processamento deste estudo são inaptos para substituição do DOP, e o DINCH é eficaz nesta substituição, pois atende às características de compatibilidade, eficiência e permanência de maneira satisfatória.

REFERÊNCIAS

- ALVES, J. P. D.; RODOLFO Jr, A. Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão. **Polímeros**, v. 16, (2), p.165-173, 2006.
- AMC TÊXTIL. **Colcci Goes Full Plastic.** 2014. Disponível em: http://www.colcci.com.br/blog/colcci-goes-full-plastic/. Acesso em: 26 jul. 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. **ASTM D1203**. Standard Test Methods for Volatile Loss From Plastics Using Activated Carbon Methods. EUA, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. **ASTM D2240.** Standard test method for rubber property durometer hardness. EUA, 2000.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. **ASTM D638.** Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. EUA, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. **ASTM D638.** Standart Test Method for Tensile Properties of Plastics. EUA, 2010.
- ATEK, D.; BELHANECHE-BENSEMRA, N. FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride). **European Polymer Journal**, v. 41, (4), p.707-714, 2005.
- BAHIENSE NETO, M. **Perspectivas 2013-PVC: As oportunidades para o PVC.** Publicado em 20 jan. 2015. Disponível em: http://www.plastico.com.br/plastico/economia/perspectivas-2013-pvc-as-oportunidades-para-o-pvc/. Acesso em: 20 jan. 2015.
- BANEGAS, R. Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: Estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- BASF. **Hexamoll**® **DINCH**®. 2013. Disponível em: http://www2.basf.us/plasticizers/pdfs/products/TDS_DINCH.pdf. Acesso em: 08 set. 2015.
- BEE, S.; MOK, W.; LEE, T. S.; TEE, T.; YASSABAYEVA, G.; RAHMAT, A. R. Evaluation performance of multiple plasticizer systems on the physicomechanical, crystallinity and thermogravimetry of polyvinyl chloride. **Journal of Polymer Engineering**, v. 34, (6), p.521-529, 2014.
- BELTRÁN, M.; GARCÍA, J.C.; MARCILLA, A. Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion. **European Polymer Journal**, v. 33, (4), p.453-462, 1997.
- BENANIBA, M.t.; BELHANECHE-BENSEMRA, N.; GELBARD, G. Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 2, p.245-249, 2003.
- BERNARD, L.; CUEFF, R.; BREYSSE, C.; DÉCAUDIN, B.; SAUTU, V. Migrability of PVC plasticizers from medical devices into a simulant of infused solutions. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 485, (1-2), p.341-347, 2015.
- BIANCHIN, M. D.; KÜLKAMP-GUERREIRO, I. C.; OLIVEIRA, C. P.; CONTRI, R. V.; GUTERRES, S. S.; POHLMANN, A. R. Radar charts based on particle sizing as an approach to establish the fingerprints of polymeric nanoparticles in aqueous formulations. **Journal Of Drug Delivery Science And Technology**, v. 30, p.180-189, 2015.

- BOUSSOUM, M. O.; BELHANECHE-BENSEMRA, N. Reduction of the Additives Migration from Poly Vinyl Chloride Films by the Use of Permanent Plasticizers. **Gep**, v. 02, (4), p.49-56, 2014.
- BOUSSOUM, M.O.; ATEK, D.; BELHANECHE-BENSEMRA, N. Interactions between poly(vinyl chloride) stabilised with epoxidised sunflower oil and food simulants. **Polymer Degradation and Stability,** v. 91, (3), p.579-584, 2006.
- CARPIO, D. C. F.; D'ALMEIDA, J. R. M. Avaliação da influência da absorção de água e de derivados de petróleo em tubulações de PVC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão: CBECiMat, 2010. p. 8005 8012.
- CARVALHAIS, João Carlos Marques. **Estudo do Comportamento de Absorção de Resinas de PVC com diferentes plastificantes.** 2013. 95 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 2013.
- CARVALHO, Í. M.; MEI, L. H. I.; RODOLFO JUNIOR, A. Reticulação de plastissóis de PVC utilizando resina epóxi polifuncional: Síntese e caracterização. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, (4), p.501-508, 2013.
- CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas. Química Nova, v. 2, (28), p.255-263, 2005.
- CASTAÑEDA-FACIO, A.; BENAVIDES, R.; MARTÍNEZ-PARDO, M. E. Thermal stability of PVC formulations gamma irradiated at different dose rates. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 97, p.75-80, 2014.
- CHAVAN, A. P.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted synthesis of epoxidized sunflower oil and application as plasticizer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p.842-850, 2015.
- CHEN, J.; LIU, Z.; LI, K.; HUANG, J.; NIE, X.; ZHOU, Y. Synthesis and application of a natural plasticizer based on cardanol for poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, (35), p.1-9, 2015.
- CHEN, J.; LIU, Z.; LI, X.; LIU, P.; JIANG, J.; NIE, X. Thermal behavior of epoxidized cardanol diethyl phosphate as novel renewable plasticizer for poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 126, p.58-64, 2016.
- CHEN, R.; TYLER, D. R. Origin of Tensile Stress-Induced Rate Increases in the Photochemical Degradation of Polymers. **Macromolecules**, v. 37, (14), p.5430-5436, 2004.
- CHIELLINI, F.; FERRI, M.; MORELLI, A.; DIPAOLA, L.; LATINI, G. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, (7), p.1067-1088, 2013.
- COLTRO, L.; PITTA, J. B.; COSTA, P. A.; PEREZ, M. A. F.; ARAÚJO, V. A.; RODRIGUES, R. Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: A comparative study. **Food Control**, v. 44, p.118-129, 2014.
- COLTRO, L.; PITTA, J. B.; MADALENO, E. Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. **Polymer Testing**, v. 32, (2), p.272-278, 2013.
- CUNHA, Silvio. Estabilidade relativa de alcenos: análise dos critérios encontrados nos livros textos de graduação e uma proposta de explicação operacional para alcenos dissubstituídos. **Química Nova,** v. 26, (6), p.948-951, 2003.

- DANIELS, P. H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. **J Vinyl Addit Technol**, v. 15, (4), p.219-223, 2009.
- DANIELS, P. H.; CABRERA, A. Plasticizer compatibility testing: Dynamic mechanical analysis and glass transition temperatures. **J Vinyl Addit Technol**, v. 21, (1), p.7-11, 2014.
- DEMIR, A. P. T.; ULUTAN, S. Migration of phthalate and non-phthalate plasticizers out of plasticized PVC films into air. **Journal of Applied Polymer Science**, p.1948-1961, 2012.
- ELZAYAT, M. Y. F.; SHOBAK, W.; ABDEL-BASET, T. A.; MAHROUS, S. X-Ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry of BaTiO3/Polyvinyl Chloride Nanocomposites. **International Journal of Advances in Scientific Research**, p.359-364, 2015.
- ERYTHROPEL, H. C.; SHIPLEY S., BÖRMANN; A., NICELL, J. A.; MARIC, M; LEASK, R. L. Designing green plasticizers: Influence of molecule geometry and alkyl chain length on the plasticizing effectiveness of diester plasticizers in PVC blends. **Polymer**, v. 89, p.18-27, 2016.
- EUR-LEX. **Directiva 2005/84/CE do Parlamento Europeu e do Conselho**. 2005. Disponível em: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32005L0084&from=PT . Acesso em: 27 set. 2015.
- FARIA-MACHADO, A. F.; SILVA, M. A.; VIEIRA, M. G. A.; BEPPU, M. M. Epoxidation of modified natural plasticizer obtained from rice fatty acids and application on polyvinylchloride films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, (5), p.3543-3549, 2012.
- FENOLLAR, O.; GARCÍA, D.; SÁNCHEZ, L.; LÓPEZ, J.; BALART, R. Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use of an epoxidized fatty acid ester plasticizer. **European Polymer Journal**, v. 45, (9), p.2674-2684, 2009.
- FERNANDES, J. A.; LEITE, L. Compreensão do Conceito de Razão por Futuros Educadores e Professores dos Primeiros Anos de Escolaridade. **Bolema: Boletim de Educação Matemática**, v. 29, (51), p. 241-262, 2015.
- FONSECA, R. C. Z. **O PVC e a sustentabilidade ambiental: marcos históricos e o caso Amanco Brasil.** 2004. 116 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- FREIRE, M. T. A.; REYES, F. G. R. Avaliação do Isooctano como Simulante de Alimento Gorduroso no Estudo de Migração de Plastificante. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 3, (3), p.21-24, 1993.
- GHOLAMI, A.; HAJIAN, M.; RAFIEMANZELAT, F.; ZANJANIJAM, A. R. Plasticized poly(vinyl chloride) composites: Influence of different nanofillers as antimigration agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, (39), p.1-9, 2015.
- GONZÁLEZ, N.; FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J. Fourier transform infrared spectroscopy in the study of the interaction between PVC and plasticizers: PVC/plasticizer compatibility. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, (2), p.1294-1300, 2007.
- GRAND VIEW RESEARCH (Estados Unidos). Global Polyvinyl Chloride (PVC) Market Analysis By Application (Construction, Consumer, Packaging, Electrical & Electronics, Transportation) Expected To Reach USD 79.11 Billion By 2020. 2015. Disponível em: https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-polyvinyl-chloride-pvc-market. Acesso em: 19 set. 2016.

- GRISA, A. M. C.; SIMIONI, T.; CARDOSO, V.; ZENI, M.; BRANDALISE, R. N. Degradação Biológica do PVC em Aterro Sanitário e Avaliação Microbiológica. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, São Carlos, v.21, (3), p.210-16, 2011.
- HERNÁNDEZ, R.; PEÑA, J. J.; IRUSTA, L.; SANTAMARÍA, A. The effect of a miscible and an immiscible polymeric modifier on the mechanical and rheological properties of PVC. **European Polymer Journal**, v. 36, (5), p.1011-1025, 2000.
- HOLLANDE, S.; LAURENT, J. Study of discolouring change in PVC plasticizer and plasticized PVC films. **Polymer Degradation and Stability**, p.141-145, 1997.
- HUANG, C.; ZHU, J.; CHEN, L.; LI, L.; LI, X. Structural changes and plasticizer migration of starch-based food packaging material contacting with milk during microwave heating. **Food Control**, v. 36, (1), p.55-62, fev. 2014.
- IMMERGUT, E. H.; MARK, H. F. Principles of Plasticization. **Advances in Chemistry**, p.1-26, 1965.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Análise de plastificantes em brinquedos.** Disponível em: http://www.ipt.br/solucoes/34-analise_de_plastificantes_em_brinquedos.htm>. Acesso em: 11 ago. 2015.
- INSTITUTO DO PVC. Consumo aparente das resinas de PVC. Disponível em: http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=65&subcanal_id=66>.
 Acesso em: 27 set. 2015.
- INSTITUTO DO PVC. **Segmentação do mercado de resinas de PVC por aplicação.** Disponível em: http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=65&subcanal_id=67>. Acesso em: 11 ago. 2015.
- INTERNATIONAL AGENCY RESEARCH ON CANCER. Di(2-ethylhexyl) phthalate. **Journal of Biological Chemistry**, p.149-284, 2012. American Society for Biochemistry & Molecular Biology (ASBMB).
- JAFICZAK, W.; TADYCH, G. Influence of exudation on the properties of PVC plasticized with blends of phthalate and chlorinated paraffin. **Colloid & Polymer Science**, v. 2, (262), p.122-124, 1984.
- JIA, P.; ZHANG, M.;HU, L.; FENG, G.; BO, C.; ZHOU, Y. Synthesis and Application of Environmental Castor Oil Based Polyol Ester Plasticizers for Poly(vinyl chloride). **ACS Sustainable Chemistry & Engineering,** v. 3, (9), p.2187-2193, 2015.
- JIA, P.; BO, C.; ZHANG, L.; HU, L.; ZHANG, M.; ZHOU, Y. Synthesis of castor oil based plasticizers containing flame retarded group and their application in poly (vinyl chloride) as secondary plasticizer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p.217-224, 2015.
- JOSH, M. K. S., PRADEEP, S., BALACHANDRAN, S., DEVI, R. S., VIJAYALKSHMI A., BENJAMIN, S. Temperature- and solvent-dependent migrations of di(2-ethylhexyl)phthalate, the hazardous plasticizer from commercial PVC blood storage bag. **Journal of Polymer Research**, v. 19, (7), p.1-9, 2012.
- KASTNER, J.; COOPER, D. G.; MARIĆ, M.; DODD, P.; YARGEAU, V. Aqueous leaching of di-2-ethylhexyl phthalate and "green" plasticizers from poly(vinyl chloride). **Science of the Total Environment**, v. 432, p.357-364, 2012.
- KIM, J. H. KIM, S. H.; LEE, C. H.; NAH, J.; HAHN, A. DEHP Migration Behavior from Excessively Plasticized PVC Sheets. **Bull**. Korean Chem. Soc, v. 24, (3), p.345-349, 2003.

- KOCH, H. M.; SCHÜTZE, A.; PÄLMKE, C.; ANGERER, J.; BRÜNING, T. Metabolism of the plasticizer and phthalate substitute diisononyl-cyclohexane-1,2-dicarboxylate (DINCH®) in humans after single oral doses. **Archives of Toxicology**, v. 87, (5), p.799-806, 2012.
- KURR, F. **Handbook of Plastics Failure Analysis.** Cincinnati: Hanser Publications, 2015. 488 p.
- KURUSU, R. S.; SILIKI, C. A.; DAVID, É. DEMARQUETTE, N. R.; GAUTHIER, C.; CHENAL, J. Incorporation of plasticizers in sugarcane-based poly(3-hydroxybutyrate) (PHB): Changes in microstructure and properties through ageing and annealing. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p.166-174, 2015.
- LANXESS INDÚSTRIA DE PRODUTOS QUÍMICOS E PLÁSTICOS LTDA. **Unimoll AGF**. 2008. Disponível em:
- http://techcenter.lanxess.com/fcc/emea/en/products/datasheet/Unimoll_AGF.pdf?docId=7305788&gid=7305782&pid=783>. Acesso em: 18 dez. 2014.
- LI, MEI.; JIANG, J.; ZHANG, J.; YANG, X.; ZHANG, Y.; LI, S.; SONG, J.; HUANG, K.; XIA, J. Preparation of a new liquid thermal stabilizer from rosin and fatty acid and study of the properties of the stabilized PVC. **Polymer Degradation and Stability**, v. 109, p.129-136, 2014.
- LIU, Y.; ZHANG, R.; WANG, X.; SUN, P.; CHEN, W.; SHEN, J.; XUE, G. The strong interaction between poly(vinyl chloride) and a new eco-friendly plasticizer: A combined experiment and calculation study. **Polymer**, v. 55, (12), p. 2831-2840, jun. 2014.
- LIVY, S.; VALE, C. First year pre-service teachers' mathematical content knowledge: Methods of solution for a ratio question. **Mathematics Teacher Education and Development**, Nova Zelândia, v. 13, (2), p. 22-43. 2011.
- MADALENO, E.; ROSA, D. S.; ZAWADZKI, S. F.; PEDROZO, T. H. RAMOS, L. P. Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. **Polímeros**, v. 19, (4), p.263-270, 2009.
- MANCINI, S. D. *et al.* PVC Flexível, Plastificantes e Novas Tendências. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 5, 2015, São Paulo. **Paper**: International Workshop Advances In Cleaner Production, 2015. p. 1-8.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**, 2ª ed. São Paulo, Ed. Edgard Blucher, 1999.
- MARCELLA, F.; FEDERICA, C.; GIORGIO, P.; LUCA, G.; FLORIO, E. T.; STEFANIA, P.; FRANCESCO, C.; GIUSEPPE, L. Di-(2-ethylhexyl)-phthalate migration from irradiated poly(vinyl chloride) blood bags for graft-vs-host disease prevention. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 430, (1-2), p.86-88, 2012.
- MARCILLA, A.; GARCIA, S.; GARCIA-QUESADA, J.C. Migrability of PVC plasticizers. **Polymer Testing**, v. 27, (2), p.221-233, 2008.
- MARSHALL, R. A. Moisture Absorption by PVC Plastisol Components. **Journal of Vinyl Technology**, v. 12, (4), p.195-197, 1990.
- VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; SANTOS, L. O. BEPPU; M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, (3), p.254-263, 2011.
- MONTANARI, L. A. **Ficha técnica dos FF.** [mensagem pessoal] Mensagem recebida por: <amcgrisa@ucs.br>. em: 16 dez. 2014.

- MORINI, C.; PIRES, S. R. I. Um modelo de decisão sobre a consignação de material estrangeiro em cadeias de suprimentos. **Gest. Prod.,** v. 12, (1), p.67-80, 2005.
- NAKAJIMA, N.; KWAK, S-y. Effect of plasticizer type on gelation and fusion of PVC plastisol, dialkyl phthalate series. **J. Vinyl Addit. Technol.**, v. 13, (4), p.212-222, 1991.
- NAVARRO, R.; PERRINO, M. P.; TARDAJOS, M. G.; REINECKE, H. Phthalate Plasticizers Covalently Bound to PVC: Plasticization with Suppressed Migration. **Macromolecules**, v. 43, (5), p.2377-2381, 2010.
- OLIVEIRA, A. C. F.; FERRETO, H. F R.; PARRA, D. F.; LUGÃO, A. B. Estudo comparativo de dois métodos de análise de cristalinidade, raios-X e DSC, usando polietileno linear de baixa densidade (PELBD) injetado, irradiados por radiação gama. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLIMEROS, 13., 2015, Natal. Anais... Natal: Congresso Brasileiro de Polimeros, 2015. p. 1-5.
- OPALIŃSKI, L.; KIEL, J. A. K. W.; WILLIAMS, C.; VEENHUIS, M.; VAN DER KLEI, I. J. Membrane curvature during peroxisome fission requires Pex11. **The Embo Journal,** v. 30, n. 1, p.5-16, 2010.
- OURIQUE, P. A.; GRIL, J. M. L.; GUILLAUME, G. W.; WANKE, C. H.; ECHEVERRIGARAY, S. G.; BIANCHI, O. Synthesis and characterization of the polyols by air oxidation of soybean oil and its effect on the morphology and dynamic mechanical properties of poly(vinyl chloride) blends. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 24, p.1-8, 2015.
- PERITO, E. D. Estudo de Plastificantes Alternativos ao Dioctilftalato (DOP) para um Composto de Poli(cloreto de vinila) (PVC). 2011. 76 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.
- PITA, V. J. R. R; MONTEIRO, E. E. C. Estudo Térmicos de Misturas PVC/Plastificantes: Caracterização por DSC e TG. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.6, (1), p.50-56, 1996.
- PLÁSTICO EM REVISTA. **O plantio da inovação.** Plástico em Revista, São Paulo, n. 596, p. 23-25, 2013. Disponível em: http://falasamuca.com/plasticos/wp-content/uploads/2015/03/596_novo.pdf>. Acesso em: 20 set. 2015.
- RABELLO, Marcelo Silveira. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2000.
- RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, (12), p.3371-3382, 2006.
- RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, (12), p.1223-1248, 2004.
- RESKE FILHO, A.; ROCCHI, C. A. Aplicação do Gráfico Radar na avaliação do desempenho das empresas de construção civil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CUSTOS, 15., 2008, Curitiba. **Anais...** Curitiba: Congresso Brasileiro de Custos, 2008. p. 1-9.
- RODOLFO JUNIOR, A. MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, (3), p.263-275, 2007.
- RODOLFO JUNIOR, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC:** 2ª edição revista e ampliada. São Paulo: Proeditores/Braskem, 2006. Consultoria e revisão técnica: Elias Hage Jr., José Augusto Marcondes Agnelli, Luis Antonio.

- ROSA, D. S.; SILVEIRA, A. F.; MADALENO, E.; TAVARES, M. I. B. Estudo do efeito da incorporação de plastificante de fonte renovável em compostos de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, (4), p.570-577, 2013.
- ROUANE, A.; ZERROUKI, D.; BENANIBA, M. T. Effect of Sunflower Oil on the Mechanical Permanence and the Thermal Properties of Poly (Vinyl Chloride). **Energy Procedia**, v. 50, p.285-289, 2014.
- SBAMPATO, M. E. **Degradação de Poli(cloreto de vinila) por Raios X**. 1984. 173 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Química, Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.
- SCHMITT, H.; GUIDEZ, A.; PRASHANTHA, K.; SOULESTIN, J.; LACRAMPE, M.F.; KRAWCZAK, P. Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p.364-372, 2015.
- SCHÜTZE, A.; OTTER R.; MODICK, H.; LANGSCH, A.; BRÜNING, T.; KOCH H. M. Additional oxidized and alkyl chain breakdown metabolites of the plasticizer DINCH in urine after oral dosage to human volunteers. **Archives of Toxicology**, p.1-10, 15 mar. 2016.
- SCHÜTZE, A.; LORBER, M.; GAWRYCH, K.; KOLOSSA-GEHRING, M.; APEL, P.; BRÜNING, T.; KOCH, H. M. Development of a multi-compartment pharmacokinetic model to characterize the exposure to Hexamoll® DINCH®. **Chemosphere**, v. 128, p.216-224, 2015.
- SCIENTIFIC COMMITTEE ON EMERGING AND NEWLY-IDENTIFIED HEALTH RISKS. Preliminary Report on the Safety of Medical Devices Containing DEHP Plasticized PVC or other plasticizers on neonates and Other Groups Possibly at Risk. Disponível em: http://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/04_scenihr/docs/scenihr_o_008.pdf>. Acesso em: 01 out. 2014.
- SHAW CONTRACT GROUP. Gucci's Sustainable Soles are made of bio-plastic, a biodegradable alternative to petrochemical plastic. 2012. Disponível em: http://blog.shawcontractgroup.com/designers-make-moves-towards-sustainable-fashions/gucci-sustainable-soles-biodegradable-shoes/. Acesso em: 26 jul. 2016.
- SILVA, M. A.; Vieira, M. G. A.; Maçumoto, A. C. G.; Beppu, M. M. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. **Polymer Testing**, v. 30, (5), p.478-484, 2011.
- SILVA, R. P.; MAULER, R. S.; OLIVEIRA, R. V. B.; SALLES, C. A. Avaliação da morfologia e propriedades termo-mecânicas em nanocompósitos de PVC. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, v. 20, n. 1, p.46-50, 2010.
- SIMMCHEN, J.; VENTURA, R.; SEGURA, J. Progress in the Removal of Di-[2-Ethylhexyl]-Phthalate as Plasticizer in Blood Bags. **Transfusion Medicine Reviews**, (1), p.27-37, 2012.
- SOUTH EAST EUROPE PVC FORUM. **PVC in consumer goods.** Disponível em: http://www.seepvcforum.com/en/content/57-pvc-in-consumer-goods>. Acesso em: 20 out. 2014.
- SOUZA, M. L.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A.; TEMPERINI, J. A. Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. **Química Nova**, v. 32, (6), p.1452-1456, 2009.

STARK, T. D.; CHOI, H.; DIEBEL, P. W. Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes. **Geosynthetics International**, v. 12, (1), p.1-12, 2005.

SUBRAMANIAN, M. **Plastics Additives and Testing.** Beverly: Scrivener Publishing, 2013. 219 p.

TABB, D. L.; KOENIG, J. L. Fourier Transform Infrared Study of Plasticized and Unplasticized Poly(vinyl chloride). **Macromolecules**, v. 8, (6), p.929-934, 1975. American Chemical Society (ACS).

TEIXEIRA, I. T.; ROMANO, A. L.; ALVES FILHO, A. G. Diferenciação de Produtos na Indústria de Calçados Plásticos Brasileiros. **Facef Pesquisa: Desenvolvimento e Gestão,** Franca, v. 17, n. 2, p.174-184, set. 2014.

TELES, C. D.; DUTRA, C. C.; RIBEIRO, J. L. D.; GUIMARÃES, L. B. M. Uma proposta para avaliação da sustentabilidade socioambiental utilizando suporte analítico e gráfico. **Prod.**, p.1-13, 2016.

ULUTAN, S. Influence of additional thermal stabilizers on the reprocessing of postconsumer poly(vinyl chloride) bottles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, (14), p.3994-3999, 2003.

WANG, H.; XIE, G.; YING, Z.; TONG, Y.; ZENG, Y. Enhanced Mechanical Properties of Multi-layer Graphene Filled Poly(vinyl chloride) Composite Films. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, (4), p.340-344, 2015.

WYPYCH, G. (Ed.). Handbook of Plasticizers. Toronto: Chemtec Publishing, 2004. 687 p.

WYPYCH, G. **PVC Degradation & Stabilization.** 3. ed. Toronto: Chemtec Publishing, 2015. 488 p.

ZAIONCZ, S. Estudo do efeito da plastificação interna do PVC quimicamente modificado. 2004. 73 f. Dissertação (Mestrado) — Curso de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2004.

APÊNDICE A

Dados utilizados na análise de desempenho das composições.

Tabela 8 – Razão para análise de desempenho das composições.

						Razão	Razão	Razão	Razão	Razão
AMOSTRA	PVC/DOP	PVC/DHEH	PVC/DINCH	PVC/Olvex	PVC/DOP PVC/DHEH PVC/DINCH PVC/OIVex PVC/Unimoli	PVC/DOP	PVC/DOP PVC/DHEH	9	0	PVC/Unimoll
Composição Ftálica	1,2000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,8333	0,8333	0,8333	0,8333
0	1,5340	1,6410	1,2880	1,5210	1,2950	1,0000	1,0698	9688'0	0,9915	0,8442
Desvio -CO	7,2300	2,8900	6,7500	6,2700	6,7500	1,0000	7666,0	0,9336	0,8672	0,9336
Teor Cristalino	11,2200	11,2200	11,3400	11,5300	11,1100	1,0000	1,0000	1,0107	1,0276	0,9902
Estrutura de Onda	1,2000	1,2000	1,2000	1,2000	1,2000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Dureza	96,0000	94,0000	90,000	92,0000	89,0000	1,0000	0,9792	0,9375	0,9583	0,9271
Estabilidade Térmica -1	174,0000	170,0000	202,0000	218,0000	169,0000	1,0000	0,9770	1,1609	1,2529	0,9713
Estabilidade Térmica -2	417,8000	418,0000	440,0000	458,0000	416,0000	1,0000	1,0005	1,0531	1,0962	0,9957
Módulo Elástico	50,4800	60,8600	21,9900	22,4200	22,8000	1,0000	1,2056	0,4356	0,4441	0,4517
Tensão na Ruptura	16,2300	17,3500	15,4700	16,1800	7,4100	1,0000	1,0690	0,9532	6966'0	0,4566
Alongamento na Ruptura	256,8000	237,1000	268,8000	259,7000	299,5000	1,0000	0,9233	1,0467	1,0113	1,1663
L	38,7600	41,6700	26,7100	26,3300	28,9200	1,0000	1,0751	0,6891	0,6793	0,7461
Módulo de Armazenamento a 30 °C	64,3200	65,4000	33,6900	30,6800	29,4100	1,0000	1,0168	0,5238	0,4770	0,4572
Migração em Carvão Ativado	0096'0	1,2000	1,1500	2,4900	2,6700	1,0000	1,2500	1,1979	2,5938	2,7813
Migração em Papel Filtro	0096'0	1,1900	1,1600	2,4900	2,6700	1,0000	1,2396	1,2083	2,5938	2,7813
Volatilização	0,0126	0,0146	0,0143	0,0299	0,1039	1,0000	1,1587	1,1349	2,3730	8,2460
Extração em Água e Sabão 1ª Semana	0,2048	0,2508	0,2881	0,6829	1,1694	1,0000	1,2246	1,4067	3,3345	5,7100
Extração em Água e Sabão 3ª Semana	0,0082	0,0138	0,0142	0,0282	0,0089	1,0000	1,6829	1,7317	3,4390	1,0854
Extração em Álcool Hidratado 1ª Semana	0,0572	0,3284	0,5388	1,0188	2,1232	1,0000	5,7413	9,4196	17,8112	37,1189
Extração em Álcool Hidratado 3ª Semana	0,0405	0,2841	0,0692	0,9541	2,1113	1,0000	7,0148	1,7086	23,5580	52,1309

SIM = 1,2000 NÃO = 1,0000