

ESTUDO DOS DIFERENTES EFEITOS DOS ADITIVOS UTILIZADOS PARA O PROCESSAMENTO DO COMPOSTO DE PVC

SILVA, Katielly de Oliveira da ¹
ARAÚJO, Rogério Gomes ²

RESUMO

O policloreto de vinila (PVC) é o polímero mais versátil para desenvolvimento de materiais plásticos, desse modo, apresenta inúmeras aplicações industriais, desde compostos rígidos a altamente flexíveis. A resina de PVC, na sua forma pura, composta por cloro e o eteno, não possui nenhuma aplicação industrial, pois não é processável devido a suas características físicas e químicas, sendo assim, são incorporados aditivos em sua formulação para originar um composto de PVC com características específicas desejadas. Este trabalho visa o estudo do efeito da incorporação de aditivos plastificantes, tais como dioctil ftalato (DOP), dioctil tereftalato (DOTP), e o plastificante alternativo inbraflex, os quais conferem a matriz polimérica maior flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Os aditivos foram adicionados em formulações teste, sendo estas rígidas e flexíveis, e, em seguida, foram realizadas análises a fim de verificar a solvatação da resina, estabilidade térmica, e dureza nos corpos de prova. Com as análises realizadas foi possível comprovar que em um composto rígido, o plastificante inbraflex apresentou o melhor resultado na plastificação do material, concluindo a solvatação da resina em menor tempo. No teste de estabilidade térmica o inbraflex também obteve o melhor resultado, degradando o material em maior tempo de plastificação. Nos testes de dureza do composto flexível, os plastificantes inbraflex e DOP apresentaram resultados semelhantes, sendo superior ao plasticante DOTP.

Palavras-chave: Resina, Aditivos de processamento, Plastificantes, DOP, DOTP, Inbraflex

1 INTRODUÇÃO

O material plástico já se tornou comum no dia a dia, possuindo inúmeras aplicações que consideram prioridades, podemos assim dizer, desde produtos de altas tecnologias a pequenas funcionalidades. Fato este que se deve a versatilidade da resina de PVC em reagir com diferentes aditivos.

¹Graduanda do Curso de Engenharia Química do Centro Universitário UNISOCIESC, katiellyoliveirasilva@gmail.com; ²Professor orientador: Dr Rogério Gomes Araújo, Centro Universitário UNISOCIESC, araujo@unisociesc.com.br; Joinville – SC, 07 de Maio de 2021.

Partindo do estudo que uma resina de PVC pura não há aplicação comercial, considera-se necessidade da incorporação de uma série de aditivos que possui no mercado, gerando o produto composto de PVC, que poderá ser utilizado nos mais variados processos de produto final, sendo: extrusão, injeção, sopro, entre outros. Este processo determina as aplicações comerciais, como: construção civil, área calçadista, hospitalar e demais áreas que crescem no mercado. Conforme informações da Associação Brasileira da Indústria de Plástico (Abiplast), a produção de tubos, conexões, fios, cabos, perfis, forros, pisos, eletrodutos e mangueiras representam cerca de 70% do total consumido.

São as propriedades, características e relação custo/benefício que tornam grande o desempenho dos compostos de PVC. Existem diversas possibilidades de formulações e por isso o interesse e a importância de entender o efeito de cada aditivo na processabilidade do PVC.

Com base no exposto até aqui, tem-se como objetivo geral deste trabalho o estudo dos diferentes efeitos dos aditivos para o processamento do composto de PVC.

Os objetivos específicos são, incorporar à resina de PVC, os aditivos dioctil ftalato (DOP), dioctil tereftalato (DOTP) e o inbraflex, como, comparar os efeitos dos três aditivos quanto a solvatação da resina, estabilidade térmica dos compostos rígidos e análises de dureza nos compostos flexíveis.

As análises serão realizadas em compostos formulados rígidos e flexíveis, partindo da mesma dosagem e variando o tipo de plastificante em cada formulação teste, será analisado a solvatação da resina, a estabilidade térmica e a flexibilidade do material, assim como, a necessidade do uso dos plastificantes, garantindo desde a processabilidade até o produto final.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Com o objetivo de adquirir bases para o desenvolvimento do artigo, bem como, alcançar os resultados dos experimentos a serem realizados, o referencial teórico é composto por cinco tópicos de pesquisa, como: histórico da resina de PVC,

processo de fabricação da resina de PVC, aditivos, plastificantes e processo de preparação do composto PVC.

2.1 HISTÓRICO DA RESINA DE PVC

Em 1835, iniciou o desenvolvimento da resina de PVC, quando o químico Justus Von Liebig, descobriu o monômero utilizado na polimerização do PVC, denominado, monômero cloreto de vinila (MCV), que é um gás, à temperatura ambiente. No entanto, em 1872, o químico Eugem Balmann, relatou a primeira polimerização do MCV e a primeira obtenção do PVC. Eugem Baumann explicou a mudança que havia no MCV quando a luz era induzida, no qual, resultava em um produto sólido branco, que imaginou ser um isômero do monômero. Assim, ficou documentada a descoberta do PVC, quando as propriedades descritas por Eugen Baumann, coincidiram com as propriedades apresentadas pelo PVC (RODOLFO, NUNES, ORMANJI, 2006, p.16).

Somente em 1912, o químico alemão Fritz Klatte encontrou o procedimento básico para a produção comercial do policloreto de vinila. Klatte descobriu os meios para produção do MCV por intermédio da chamada rota do acetileno, que consiste na reação do cloreto de hidrogênio com o próprio acetileno (RODOLFO, NUNES, ORMANJI, 2006, p.16).

Em 1913, Klatte recebeu o certificado para o patenteamento do policloreto de vinila, as substâncias básicas utilizadas para a produção eram o acetileno e o gás cloro, com base na utilização das técnicas, as moléculas de estruturas simples dos gases iniciais se uniam em moléculas cada vez maiores, formando a substância cloreto de vinil, do qual através do processo de polimerização, deu-se a produção do policloreto de vinila. Com essa patente iniciou a era do plástico. Entretanto, a produção em escala industrial levou alguns anos depois (INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC, 2021; VINHAS, 2004, p.24).

A produção comercial do PVC ficou limitada às várias tentativas de processamento, devido à sua instabilidade térmica. Assim, foram suspensas as manutenções das diversas patentes editadas, desta forma, trouxe espaço para que

outras empresas patenteassem e passassem a tentar produzir PVC. Dessa forma, verificou-se que para desenvolvimento do PVC, superando a instabilidade ao calor e a dificuldade de processamento do mesmo, seria necessário a incorporação de aditivos plastificantes, lubrificantes e estabilizantes térmicos (RABELLO, DE PAOLI, 2013, p.15).

Em consequência, no ano de 1926, o pesquisador Waldo Semon descobriu em seus estudos, que ao adicionar tricresil fosfato ou dibutil ftalato (DOP) durante processamento do PVC, é possível controlar a flexibilidade e melhorar a processabilidade do material, e por isso, hoje são conhecidos como aditivos de processamento (RODOLFO, NUNES, ORMANJI, 2006, p.17; SILVA, 2016, p.21-22).

Da mesma forma, o desenvolvimento de sais e compostos organometálicos resultaram na descoberta dos aditivos protetores, combatendo o problema da baixa estabilidade ao calor, que as resinas de PVC apresentavam, mantendo as propriedades dos polímeros, como também, retardando a degradação térmica durante seu processo (GUARDA, 2000, p.19; HOLANDA, 2016, p.34).

2.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA RESINA DE PVC

A base para fabricação do PVC é proveniente de dois recursos naturais, desta forma, o PVC é um termoplástico não totalmente originário do petróleo, como a grande maioria dos polímeros. Sendo assim, 57% de sua composição é cloro, proveniente do sal marinho ou da terra (salgema), e outros 43% correspondem ao eteno, proveniente do refino do petróleo e do gás natural. É por meio da eletrólise do cloreto de sódio, que se obtém a composição cloro da resina de PVC. No processo da eletrólise, o ânodo da célula eletrolítica é liberado o gás cloro, enquanto no cátodo, são produzidos o hidróxido de sódio, e o gás hidrogênio (ALMEIDA, 2005, p.7-8; PERITO, 2011, p.9; RODOLFO, NUNES, ORMANJI, 2006, p.14-22). A Figura 1 apresenta a estequiometria da reação formada:

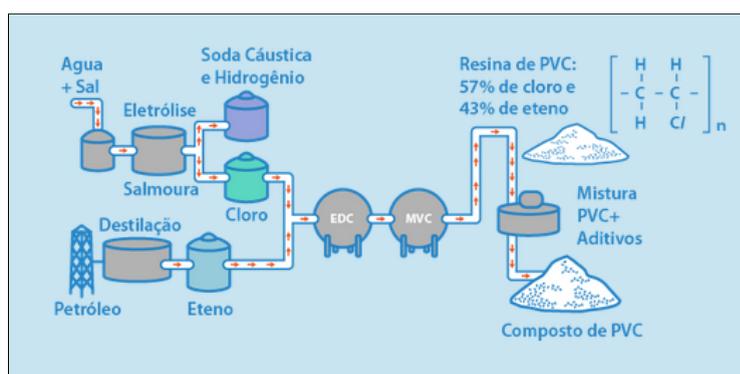
Figura 1- Estequiometria da reação



Fonte: Tecnologia do PVC, (2006, p. 22).

Como mencionado anteriormente, os 43% que compõem a resina de PVC, correspondem ao eteno, deste modo, o processo de obtenção se dá através de meios convencionais da indústria petroquímica a partir de petróleo, gás natural ou etanol. A partir da reação química cloro e eteno, em fase gasosa, ocorre a produção do dicloroetano, obtendo o monômero cloreto de vinila (MVC). O MVC é sintetizado através de três rotas: rota eteno/cloro ou processo balanceado, no qual revela-se a rota mais utilizada em escala industrial, a rota do acetileno, e a obtenção do MVC por meio da rota do etano, tratando-se de uma rota mais econômica (INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC, 2021; RODOLFO, NUNES, ORMANJI, 2006, p.19). A Figura 2, ilustra o fluxograma da produção da resina de PVC:

Figura 2 – Fluxograma produção do PVC



Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC, 2021

A partir da síntese do monômero cloreto de vinila, as moléculas são submetidas ao processo de polimerização, formando macromoléculas, denominadas polímeros. Na produção do PVC, o processo de polimerização pode ser realizado de diversas formas, destacam-se os mecanismos de polimerização em suspensão,

polimerização em emulsão e por fim processo de polimerização em massa. Estes processos se diferenciam pela maneira que o MCV entra na reação (CANEVAROLO JR, p.48; RODOLFO, NUNES, ORMANJI, 2006, p.35).

De acordo com Rodolfo, Nunes e Ormanji (2006, p.33), “aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão”. Este processo visa o mais importante, onde em meio a uma fase aquosa contínua, o MCV é disperso na água em formas de gotas, e por intermédio de agitação, provoca uma fina dispersão, e na presença de agente de suspensão previne-se a aglomeração de novas partículas (ALMEIDA, 2005, p.8-10).

2.3 ADITIVOS

O uso dos aditivos nas formulações de compostos de PVC, tem permitido uma ampla área de aplicações plásticas, vistos como componentes indispensáveis. Rabello (2000, p.17) afirma que, “Os aditivos têm exercido uma função técnica importante neste desenvolvimento, desde a etapa de polimerização até a alteração de importantes propriedades finais dos polímeros originais”.

A resina de PVC atua como base no processamento de produtos, é considerada um pó de cor branca, muito fino e totalmente inerte, que isolado, não há aplicação industrial. Desta forma, à necessidade da incorporação de produtos químicos variados na formulação de cada material, que são denominados os aditivos, com a adição dos aditivos origina-se a mistura, os compostos de PVC (INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC, 2021).

Os aditivos são substâncias que incorporadas com concentrações suficientes nas resinas modificam as características específicas, possuindo a função de facilitar o processamento do PVC, melhorando propriedades físicas, químicas e até mesmo propriedades elétricas do termoplástico. Além disto, o grande teor de cloro, que compõe os 57 % presente na estrutura molecular do policloreto de vinila, aumenta sua polaridade, permitindo ainda mais a incorporação dos aditivos (RABELLO, DE PAOLLI, 2013, p.13-15).

O PVC se destaca dentre os polímeros termoplásticos pela sua versatilidade, mediante o tipo e o teor de aditivo a ser incorporado no processamento, promovendo características específicas ao material. Com a necessidade da incorporação dos diversos aditivos existentes, os mesmos foram desenvolvidos por segmentos, sendo estes, aditivos protetores, aditivos modificadores, e aditivos de processamento, destacam-se plastificantes, estabilizantes térmicos, lubrificantes, como também os pigmentos, espumantes, cargas, modificadores de impacto, antiestáticos, retardantes de chama, dentre outros. Com esta gama de aditivos, podem ser ajustados para cada aplicação específica, diversificando as aplicações industriais (RODOLFO, NUNES, ORMANJI, 2006, p.72).

Fica bem claro que são os aditivos que permitem que um mesmo polímero seja usado em uma grande diversidade de aplicações. Isso evita que seja necessário desenvolver um novo polímero, ou mesmo copolímero, para cada nova aplicação que surgir no mercado. De fato, os aditivos podem suprir as deficiências existentes nos materiais poliméricos (RABELLO; DE PAOLI, 2013, p.22)

Os aditivos podem ser obtidos de fontes naturais, sintéticas ou minerais, podendo ser líquidos, sólidos, orgânicos ou inorgânicos. De modo geral, devem atender requisitos, bem como, ser eficientes em sua função, estáveis nas condições de processamento, de fácil distribuição e dispersão, estáveis nas condições de serviços, não migrar, ser atóxico e não provocar gosto ou odor, também, não afetar negativamente as propriedades dos polímeros e ser de baixo custo (SILVA, 2016, p.17)

Os tipos e quantidades a serem incorporados nas resinas de PVC, dependem de quatro pontos importantes: da natureza do aditivo, do tipo de polímero, do processo de transformação a ser utilizado e da aplicação a que se destina o produto, a porcentagem de aditivo que pode ser adicionada é variado de 0,1 a 50%. De modo geral, deve-se levar em consideração que o uso de um certo tipo de aditivo, pode contribuir positivamente, como também por outro lado contribuir negativamente em outras propriedades do polímero. Da mesma forma, somente um aditivo pode ter

efeitos positivos sobre vários aspectos no processamento do material PVC (RABELLO; DE PAOLI, 2013, p.26).

2.4 PLASTIFICANTES

Os produtos de PVC, podem pertencer a dois grandes grupos, classificados como os rígidos e os flexíveis, considerando uma resina de PVC naturalmente rígida, desperta a utilização de uma classe de aditivos denominados aditivos de processamento, aqueles que majoritariamente afetam os parâmetros de processamento dos polímeros, entretanto é durante a produção dos compostos de PVC que são incorporados os plastificantes, de modo a aumentar sua flexibilidade e processabilidade. (PERITO, 2011, p.10; RODOLFO, NUNES, ORMANJI, 2006, p.78).

No início, o uso dos plastificantes foram desenvolvidos como auxílio na moldagem de polímeros rígidos e de difícil processamento. Os resultados adquiridos dos plastificantes de óleos, bálsamos e graxas são conhecidos há décadas. Teve como registro no ano de 1865, a primeira utilização de plastificantes, quando se adicionou óleo de caroço de algodão e de mamona ao nitrato de celulose, porém a aplicação não teve sucesso nos polímeros sintéticos, assim, em 1910, também no nitrato de celulose, foi incorporado o trifenilfosfato, e nos anos seguintes, meados de 1930 Kyrides patenteou um dos plastificantes com maior sucesso, até nos dias atuais considerado o mais comum, o di-octil-ftalato (DOP), por apresentar a melhor relação custo/desempenho e melhores propriedades físicas, mecânicas, térmicas e reológicas, em sua aplicação (VINHAS, 2004, p. 24).

A produção dos plastificantes ocorre através da reação de um álcool com um ácido, a partir do ácido determinará o tipo de ester a ser produzido, determinando o plastificante. Industrialmente leva-se destaque de consumo três substâncias, o di-octil ftalato (DOP), di-isononil ftalato (DINP) e di-isodecil ftalato (DIDP). Os ftalatos na indústria do PVC são os mais utilizados e mais importantes, são um grupo de compostos químicos derivados do ácido ftálico, produzidos a partir da

reação do ácido ftálico com álcoois, ocorrendo a formação dos ésteres (GUARDAS, 2002, p.16; RODOLFO, NUNES, ORMANJI, 2006, p.90).

O plastificante pode constituir 15 a 50% da formulação do PVC, visando a vasta gama de propriedades mecânicas que possui. A adição dos aditivos dependem da aplicação, para a incorporação do plastificante a resina, existem diversas teorias para o mecanismo de plastificação do PVC, desta forma, existem duas teorias principais capazes de explicar o mecanismo (CARVALHAIS, 2013, p.35).

A primeira teoria da lubrificação, apresenta que o plastificante atua no processo como um lubrificante, com a capacidade de reduzir o atrito intermolecular, possibilitando o movimento das moléculas e permitindo facilidade no fluxo interno. E a segunda teoria do gel, propõe que os plastificantes atuam sobre as interações dipolo-dipolo, conseqüentemente reduzindo a rigidez do polímero, atuando sobre as cadeias formadas, originadas do gel, e quebrando a resistência à deformação. (RABELLO, 2000, p.70; VINHAS, 2004, p.26)

Existem diversas classes e tipos de plastificantes no mercado, os plastificantes comerciais são geralmente líquidos de alto ponto de ebulição, inodoro, incolores, insolúveis em água e de baixa volatilidade, mas também em temperatura ambiente, podem se apresentar em estado sólido. Seguindo critérios de propriedades dos plastificantes, possuem destaques os mais utilizados nas formulações do PVC, sendo ftalatos, fosfalatos, trimetilatos, diésteres alifáticos, benzoatos, citratos, epoxídicos, poliméricos, hidrocarbonetos, parafinas cloradas, e óleos epoxidados. (RABELLO, 2000, p.81; VINHAS, 2004, p.29)

2.4.1 Plastificantes alternativos

Vistos que os plastificantes ftalatos têm sido os mais comuns e de maior consumo pelas indústrias de transformações plásticas, tem se colocado em pauta que alguns ftalatos apresentaram restrições de uso para aplicações comerciais, ao mesmo tempo se tratando de um plastificante eficiente e de boa interação com o PVC, foi considerado por trazer impactos negativos à saúde, como tóxicos e

cancerígenos, inclusive teve sua utilização limitada pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária)

Porém, a IARC (International Agency for Research on Câncer), órgão científico ligado à Organização Mundial da Saúde, classificou o ftalato como uma substância não causadora destes impactos, de certa forma, a utilização destes plastificantes começou a ser reduzidas e entrar novos plastificantes, ainda em estudo para substituição, mas já bastante utilizados os plastificantes alternativos ao ftalatos, os plastificantes de origem vegetal para aplicações plásticas (CARVALHAIS, 2013, p.42).

Dependendo da aplicação do composto, muitos consomem o plastificante vegetal como um plastificante secundário na formulação, devido a não atingir o desempenho necessário como plastificantes com ftalatos. A produção dos plastificantes vegetais confere a partir de matérias primas sustentáveis e reutilizáveis. Os plastificantes mais conhecidos são produzidos pela oxidação de óleos vegetais ou de ésteres insaturados, estes plastificantes contribuem boa compatibilidade com a resina de PVC, apresentando excelente resistência à migração e extração, apresenta boa função em estabilidade térmica do composto, agindo em conjunto com os aditivos estabilizantes. (FRANCISQUETTI, SANTANA, MATTANA, 2016, p.03; MADELENO, PEDROZO, ROSA, 2010)

2.5 PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO COMPOSTO PVC

Na fase de preparação da formulação dos compostos de PVC, leva-se a distribuir os aditivos pertencentes à fórmula, os mesmos podem ser adicionados a matéria, puro ou na forma de concentrados, denominados master-batch. Nesta etapa, são incorporados de forma homogênea, garantindo uma distribuição favorável na massa polimérica, não permitindo desvio no processamento do composto (RABELLO, DE PAOLI, 2013, p.60-61).

As dosagens dos componentes aditivos à resina de PVC conferem inúmeras propriedades, validando do processo interno até a origem final.

Como afirma Rodolfo, Nunes e Ormanji (2013, p.73), os aditivos incorporados às formulações do PVC são tradicionalmente quantificados em **partes por cem partes de resina (pcr)**, o que representa a quantidade em massa do aditivo em relação a 100 unidades de massa da resina.

A homogeneização da mistura de todos os componentes, no caso específico da resina de PVC juntamente aos aditivos, é atribuída a um misturador batelada, realizando o processamento de compostos rígidos e flexíveis. Os equipamentos misturadores bateladas são constituídos por uma câmara cilíndrica com pás de mistura, permitindo a agitação do sistema e a dispersão cinética do produto a ser processado. O misturador é composto por unidades de dosagens que comandam a adição dos determinados aditivos. O composto desenvolvido passa pelo resfriador do equipamento, um processo giratório, permitindo o material chocar contra parede, de forma constante, realizando a troca de calor da mistura (RODOLFO, NUNES, ORMANJI, 2006, p.197).

A partir da mistura do composto, o material é submetido a total dispersão dos aditivos, de modo, ocorre o processamento do termoplástico, pelo processo de extrusão ou injeção, a matéria prima passando do estado sólido, ao estado fundido, ocorrendo a plastificação do produto final, visando a conversão dos compostos de pvc em aplicações comerciais (MANRICH, 2005, p.109).

3 METODOLOGIA

A metodologia deste artigo foi baseada na revisão bibliográfica da 2ª edição, Revista e ampliada Tecnologia do PVC (2006) e 1ª edição, Reologia e Reometria (2006), juntamente, todo procedimento experimental e análises foram realizados na empresa CCP Comércio de Compostos de PVC, localizada na Rodovia SC 301, km 5, Araquari - SC.

Inicialmente, foi representado todo estudo bibliográfico sobre a resina de PVC e a importância dos aditivos de maneira geral, destacando os plastificantes, no qual, foram realizadas as análises experimentais, e avaliados a ação dos plastificantes quando incorporados à resina de PVC. Dentre a gama de plastificantes, os utilizados

no experimento foram: Dioctil ftalato (DOP), Dioctil tereftalato (DOTP) e o plastificante alternativo, um plastificante vegetal Inbraflex.

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na etapa experimental, foi abordada uma pesquisa quantitativa, para preparação da mistura da resina de PVC com os plastificantes, e os demais aditivos que compõem a formulação, foram quantificados em pcr (partes por cem de resina), e na sequência foram calculadas as quantidades de cada componente para a produção máxima de 5 kg de composto, conforme a capacidade do misturador. Desta forma, com a matéria prima e os teores determinados, iniciou a preparação do composto de PVC, onde foram realizadas as formulações testes de compostos de PVC rígidos e flexíveis.

A formulação foi preparada laboratorialmente no equipamento misturador seguido de um resfriador. Assim, com as amostragens prontas do composto pó de cada formulação teste, foi obtido as análises reológicas do polímero fundido, graficamente teremos a análise de solvatação da resina e análise de estabilidade térmica no composto formulado rígido e análises de dureza nos corpos de prova do composto flexível.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental foi executado com base em ficha de mistura laboratorial, para os dois experimentos foram analisadas três formulações testes, no qual, variou-se apenas o tipo de aditivo plastificante.

3.2.1 Preparação do composto rígido

Iniciou-se a preparação do composto rígido conforme a ficha de mistura, composta por três formulações testes, contendo todas as informações de matérias primas e as quantidades de cada aditivo utilizado, conforme Quadro 1.

Quadro 1 - Receita formulação composto rígido

Matéria Prima	pcr	Teste 01	Teste 02	Teste 03
Resina K61 PVC40 (MEXICHEM)	100kg	2,5kg	2,5kg	2,5kg
Estabilizante CZ4287 (CHEMSON)	5kg	125g	125g	125g
Plastificante DOP (LG)	10kg	250g	0	0
Plastificante DOTP (ARKIM KIMYA)	10kg	0	250g	0
Plastificante INBRALEX 5.1 (INBRA)	10kg	0	0	250g

Fonte: A autora (2021).

Com a receita programada, os componentes foram pesados em uma balança DST 6-DM, a quantidade de 2,5 kg resina de PVC 40 UNIPAR, 125 g do estabilizante cálcio zinco 4287 Chenson, e 250 g de cada plastificante, DOP fornecido pela LG, DOTP da ARKIM KIMYA, e Inbraflex 5.1 da INBRA.

Posteriormente, iniciou-se a mistura dos componentes referente ao teste 1, no misturador laboratorial BORGMAR, misturador apresentado na Figura 3. Para a mistura, inicialmente foi adicionado na panela a resina de PVC e o aditivo estabilizante, onde ficaram sob agitação no equipamento, a 1400 r.p.m até 120°C para atingir a homogeneização da massa. Ao atingir 80°C, ocorreu a adição do plastificante referente ao teste 1 (DOP), para total incorporação na mistura.

Após atingir 120°C o composto pó foi descarregado no resfriador, onde a massa permaneceu resfriando até atingir a temperatura de 60°C. O mesmo procedimento da pesagem ao resfriamento, foi realizado com os plastificantes correspondentes ao teste 2 (DOTP) e 3 (INBRA).

Assim, foram retiradas do misturador amostras de 65g de cada formulação. Na sequência as amostragens de DOP, DOTP e INBRA foram submetidas ao equipamento Rheometer Hapro RM-200C onde foram analisadas a solvatação e estabilidade térmica.

Figura 3 - Equipamento de mistura e resfriamento dos compostos



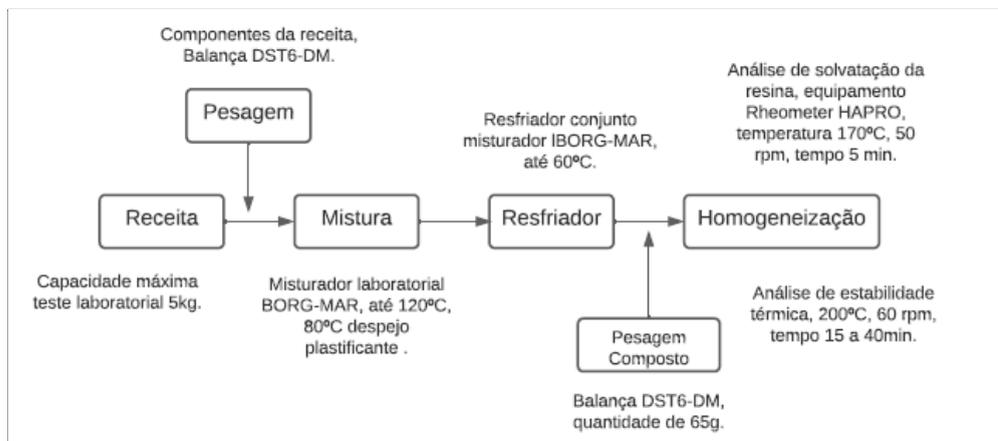
Fonte: A autora (2021).

3.2.2 Análise de solvatação e de estabilidade da resina no composto rígido

Para determinação da solvatação da resina, as amostras foram processadas no equipamento Rheometer, onde foram submetidas em três zonas de temperaturas (170°C), com torque de 50 rpm durante 5 minutos.

Para a análise da estabilidade térmica, foram pesadas novas amostragens de cada formulação teste, o procedimento foi realizado no mesmo equipamento, com temperatura de 200°C e rotação de 60 rpm, processando o composto de 15 a 40 min. Assim, os resultados de solvatação e degradação foram obtidos através da plataforma de teste do equipamento, onde foi possível analisar o gráfico correspondente a cada amostra. O processo descrito, foi realizado conforme apresenta o fluxograma desenvolvido na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma do processo composto rígido



Fonte: A autora (2021).

3.2.3 Preparação do composto flexível

No preparo das formulações para os corpos de prova dos compostos flexíveis, as dosagens das matérias primas foram realizadas, conforme a ficha de mistura apresentada no Quadro 2.

Quadro 2 - Receita formulação composto flexível

Matéria Prima	pcr	Teste 01	Teste 02	Teste 03
Resina K65 H66 (CGPC)	100kg	2kg	2kg	2kg
Estabilizante CZ4287 (CHEMSON)	1kg	20g	20g	20g
Plastificante DOP (LG)	50kg	1kg	0	0
Plastificante DOTP (ARKIM KIMYA)	50kg	0	1kg	0
Plastificante INBRAflex 5.1 (INBRA)	50kg	0	0	1kg

Fonte: A autora, (2021).

Os componentes da receita para os três testes flexíveis, foram pesados em uma balança DST 6-DM, a quantidade de 2 kg resina de PVC H66 CGPC, 20 g do estabilizante cálcio zinco 4287 Chenson, e 1 kg de cada plastificante, DOP fornecido pela LG, DOTP da ARKIM KIMYA, e Inbraflex 5.1 da INBRA.

No processo da mistura dos componentes do teste 1 (DOP), a resina de PVC, juntamente com o estabilizante, foram submetidos a homogeneização no misturador laboratorial BORGMAR a 110°C, desta forma, para incorporação do plastificante, o mesmo foi despejado na mistura aos 70°C de aquecimento, ao atingir a temperatura final de 110°C, foi retirado o composto batido, para resfriamento da massa até 50°C, assim, o composto pó foi finalizado, e submetido a plastificação para posteriores análises. O mesmo procedimento foi realizado com os plastificantes correspondentes ao teste 2 (DOTP) e 3 (INBRA).

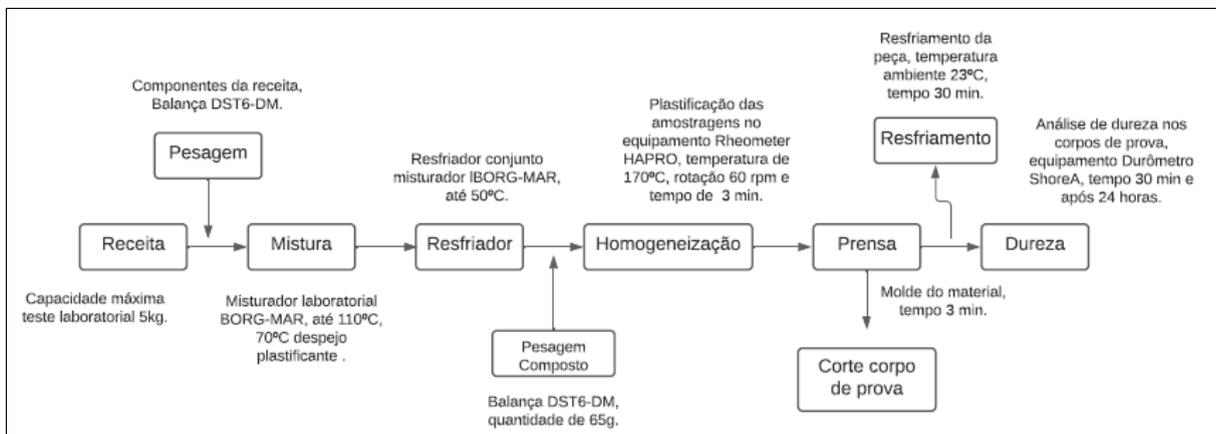
Na sequência foram pesadas 65 g das amostragens do composto pó flexível. O processo de plastificação das amostras foi realizado no equipamento Rheometer Hapro RM-200C, com temperaturas determinadas de materiais flexíveis de 170°C, com torque de 60 r.p.m e tempo de processo de 3 minutos. Ao finalizar o tempo de plastificação do composto, o material foi moldado no equipamento prensa CCP, onde obteve-se três corpos de prova distintos.

3.2.4 Análise de dureza composto flexível

Para análise e registro dos dados obtidos, as peças foram aferidas no durômetro de Shore A DIGIMESS, segundo a norma ASTM D2240 SHORE A 15". A aferição dos corpos de prova, ocorreram em duas etapas, no início do processo após 30 minutos de descanso da peça, e após 24 horas, avaliando assim, qual plastificante, DOP, DOTP e inbraflex, alcança maior ponto de flexibilidade, utilizando a mesma concentração.

Na Figura 5, apresenta o fluxograma do processo do composto flexível realizado, da etapa da mistura à análise do produto final.

Figura 5 - Fluxograma processo composto flexível



Fonte: A autora (2021).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

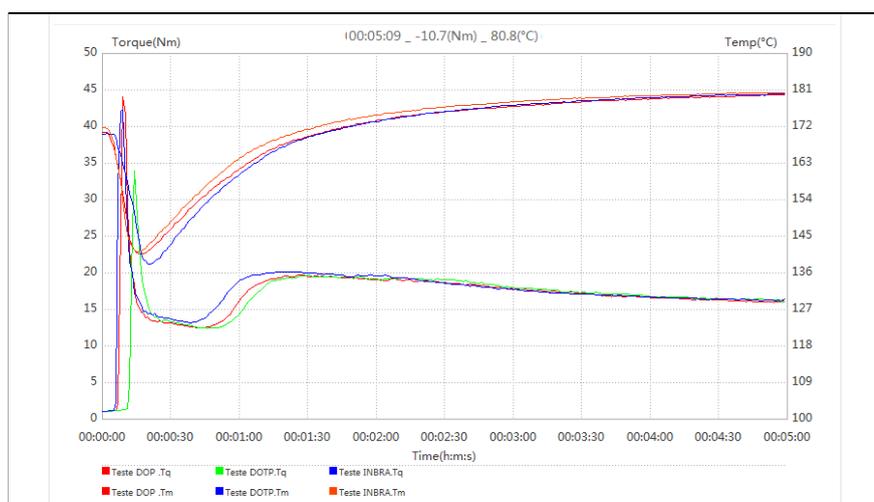
Através das pesquisas e de todo procedimento experimental realizado, foi possível obter os resultados em relação aos plastificantes utilizados, na formulação dos compostos rígidos e flexíveis.

4.1 ENSAIO DE SOLVATAÇÃO DA RESINA E ESTABILIDADE TÉRMICA NO COMPOSTO RÍGIDO

No processamento dos compostos de PVC formulados, foram obtidas as curvas reológicas, para determinação da solvatação, como também, foi analisada a estabilidade térmica dos compostos à base dos plastificantes DOP, DOTP e INBRA. Visando a extrema rigidez do PVC, formado das ligações de Van der Waals, a interação dos plastificantes na resina de PVC, consistiu em diminuir a intensidade das ligações entre a molécula do polímero. Os plastificantes tomaram a ação de aumentar a flexibilidade, como também, auxiliar o fluxo, nas condições de processamento do composto.

A Figura 6, apresenta os resultados obtidos dos ensaios de solvatação. Através das curvas reológicas geradas, observa-se a diferença do poder de solvatação da resina. O composto formulado com o plastificante inbraflex, um plastificante vegetal, apresentou melhor eficiência de processo, em relação aos plastificantes DOP e DOTP (Ftalatos).

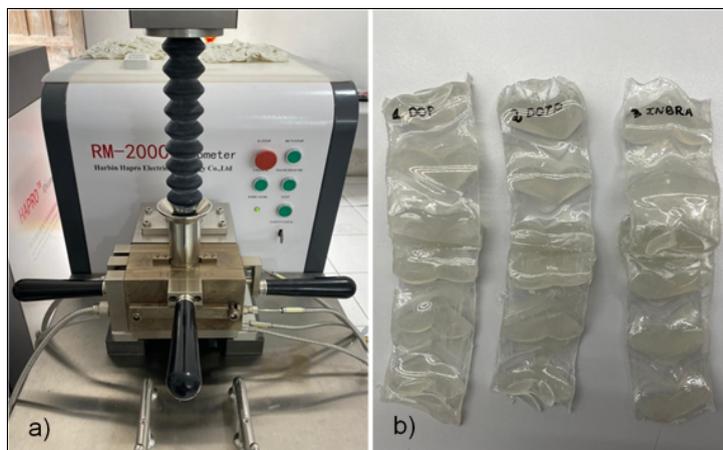
Figura 6 - Análise reológica de plastificação da resina de PVC



Fonte: A autora (2021).

Segundo as curvas apresentadas, em tempo estimado de 01 minuto e 13 segundos, ocorreu a transição do composto pó em gel do plastificante Inbraflex, diferente dos compostos DOP e DOTP que apresentaram plastificação em 01:16 minutos. O plastificante Inbraflex antecipou a curva de plastificação, ocorrendo uma aceleração na gelificação do material, no qual, a gelificação constituiu na solvatação das moléculas do PVC, pelo plastificante utilizado. A gelificação ocorreu no processamento por meio da difusão intermolecular, o plastificante percorre entre as cadeias do PVC, como as moléculas do plastificante é muito menor que molécula da resina de PVC, o plastificante possui o poder de entrar e afastar, diminuindo a força de atração, a rigidez do polímero. O resultado do corpo de prova do composto rígido obtido no equipamento Rheometer, está representado na Figura 7.

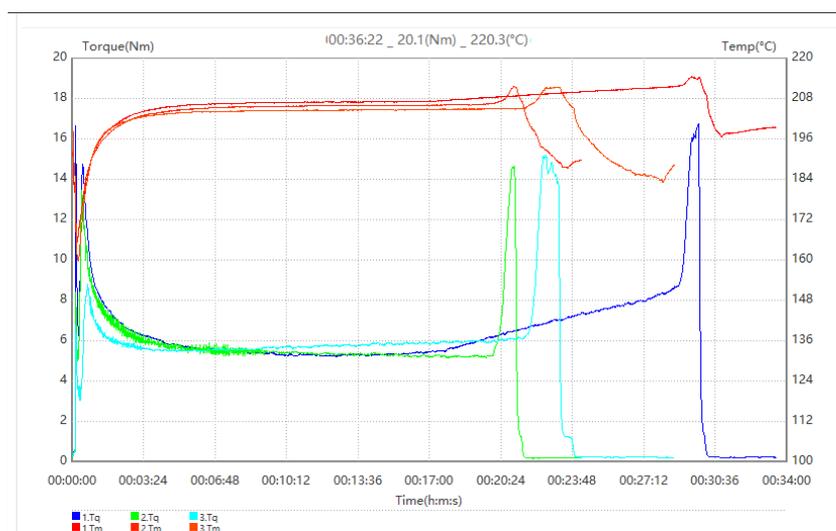
Figura 7 - a) Rheometer realizado análise reológica do composto b) Composto plastificado



Fonte: A autora (2021).

Conforme apresentado na literatura, os plastificantes vegetais compreendem boa estabilidade térmica. Através do ensaio realizado de degradação térmica das formulações com DOP, DOTP e INBRABLEX, obteve-se o resultado do comparativo entre os três plastificantes. A Figura 8, apresenta o comportamento das curvas reológicas, ao ser submetido em alta temperatura, desta forma, o que apresentou melhor estabilidade térmica foi o composto com plastificante Inbraflex.

Figura 8 - Curva de resistência térmica dos compostos DOP, DOTP e Inbraflex



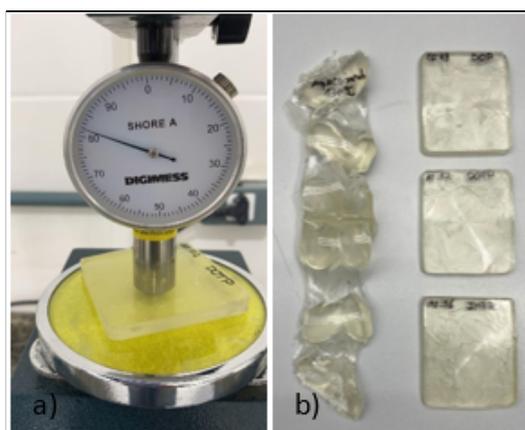
Fonte: A autora (2021).

Observou-se na análise do processamento, que os compostos com DOP e DOTP, no tempo de 20 minutos carbonizou o material, já no material com INBRA em 30 minutos começou a gerar a reação de degradação, reticulando assim as cadeias e carbonizando o composto, portanto saindo de um termoplástico para um termofixo.

4.2 ENSAIO DE DUREZA NO COMPOSTO FLEXÍVEL

Os resultados das análises de dureza, das formulações de PVC com os plastificantes DOP, DOTP E INBRA, constam na Figura 9 e Quadro 3. Os valores gerados dos ensaios, foram obtidos dos corpos de provas produzidos de cada formulação PVC/Plastificante.

Figura 9 - a) Aferição no Durômetro Shore A; b) Corpos de prova flexível



Fonte: A autora (2021).

Quadro 3 - Dureza encontrada em três pontos distintos

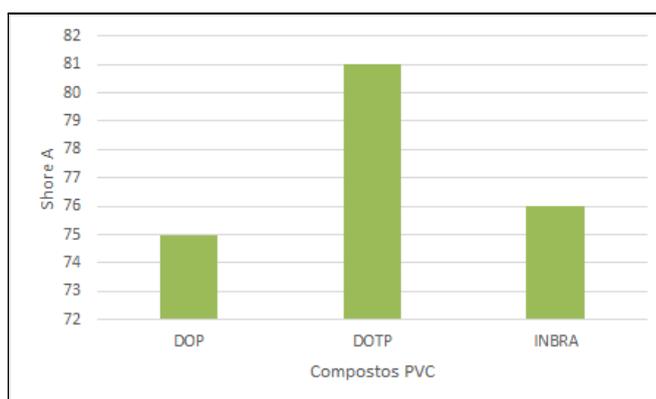
(t)	DOP			MED	DOTP			MED	INBRAFLEX			MED
30 m	75	74	75	75	81	81	82	81	77	76	76	76
24 h	80	81	81	81	86	86	85	86	81	80	81	81

Fonte: A autora (2021).

Observa-se que o ponto de dureza shore A, alcançado pelos plastificantes DOP E INBRA, foram mais eficientes em relação ao plastificante DOTP, visando o alto poder de solvatação dos dois plastificantes.

De acordo com o gráfico da Figura 10, os valores 75/76 Shore A encontrados no corpo de prova, formulado com DOP (75) e Inbraflex (76), apresentaram menor dureza em relação ao DOTP (81). Conforme o comparativo realizado, mantendo constante o teor dos plastificantes, a maior dureza encontrada foi no plastificante DOTP, representando menor eficiência e relação custo/propriedade, pois confere maior quantidade de plastificante a ser utilizado na formulação do composto para atingir o grau de flexibilidade requerido.

Figura 10 - Resultados de dureza Shore A nos compostos de PVC



Fonte: A autora (2021).

Desta forma, os resultados obtidos para os plastificantes DOP E Inbraflex foram semelhantes, apresentando maior poder de solvatação do plastificante e maior flexibilidade do PVC. Assim, nota-se que o plastificante alternativo teve a mesma performance ou até melhor que os plastificantes ftalatos, visando substituir os ftalatos em muitas aplicações industriais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa teve como principal objetivo realizar o estudo comparativo entre os aditivos plastificantes DOP, DOTP e o Inbraflex, quando incorporados à resina de PVC.

Os resultados obtidos dos testes dos compostos rígidos, apresentou a diferença dos plastificantes, partindo da mesma concentração, o plastificante Inbraflex obteve o menor tempo de plastificação, ocorrendo a solvatação da resina no início de processamento, diferente dos compostos formulados com DOP e DOTP apontado no gráfico um tempo maior de solvatação.

No teste de estabilidade térmica o plastificante Inbraflex apresentou tempo superior de degradação do composto, visando ser um plastificante com maior propriedade de solvatação, como de estabilidade de processamento.

Conforme o ensaio de dureza realizado nos corpos de prova, ficou evidente que os compostos utilizados DOP e Inbraflex apresentaram resultados semelhantes. O ponto de dureza ShoreA obtido foi abaixo do plastificante DOTP, no qual apresentou dureza superior. No experimento a utilização do DOTP, torna-se inviável, sendo necessário adicionar uma quantidade maior de óleo para chegar na dureza mais baixa encontrada.

Desta forma, nos dois experimentos realizados, sendo o composto rígido e flexível, o resultado do plastificante Inbraflex foi satisfatório, tendo a mesma performance e até melhor dos plastificantes utilizados no experimento, possuindo melhores características de processo, do que os plastificantes mais conhecidos, a base de ftalatos.

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se realizar um estudo comparativo com outros plastificantes do mercado, visando variar os plastificantes vegetais, como utilizar o óleo de soja, e analisar a eficiência do mesmo. Nos compostos flexíveis, pode-se dar continuidade nas análises de eficiência dos plastificantes, realizar o teste de envelhecimento do PVC através do equipamento estufa, considerando os corpos de provas no intervalo 1 a 6 dias, sob altas temperaturas, assim, obtendo resultados do percentual de perda de massa do material, através da diferença de massa inicial e final.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. V. **Substituição de estabilizantes a base de chumbo pelo de cálcio-zinco no processo produtivo de tubos de PVC rígido**. 2005. 114 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

CANEVAROLO, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**. 2. Ed. São Paulo: Artliber, 2006.

HOLANDA, B. C. **Estudo comparativo da influência térmica e mecânica de aditivos colorantes no PVC rígido**. 2016. 79 f. Graduação (Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2016.

INSTITUTO DO PVC. Disponível em: <http://www.pvc.org.br/o-que-e-pvc> . Acesso em março de 2021.

LUME UFRGS. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/108450>. Acesso em março 2021.

MOLDES INJEÇÃO PLÁSTICOS. Disponível em: <http://moldesinjecaoplasticos.com.br/a-influencia-de-aditivos-na-composicao-dos-termostasticos/>. Acesso em março 2021.

PAWLICKA, Agnieszka; FRESQUI, Maíra; TRSIC, Milan. **Curso de Química para Engenharia: Materiais**. São Paulo: Manole, 2013.

PERITO, E. D. **Estudo de plastificantes alternativos ao Dioctilftalato (DOP) para um composto de poli(cloreto de vinila)**. 2011. 76 f. Pós - graduação (Materiais) - Pró - Reitoria de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

PLÁSTICO EM REVISTA. Disponível em: <http://plasticosemrevista.com.br/>. Acesso em março 2021.

PLASTICO.COM.BR.

<https://www.plastico.com.br/resinas-suprem-avancos-do-mercado-fabricantes-de-compostos-pvc/> Acesso em março 2021.

POLÍMERO DE ENTRETENIMENTO. Disponível em: <http://www.unisaesiano.edu.br/biblioteca/monografias/56278.pdf> Acesso em abril março 2021.

RABELLO, Marcelo; DE PAOLI, Marco Aurelio. **Aditivação de Termoplásticos**. 2. Ed. São Paulo: Artliber, 2013.

RABELLO, Marcelo. **Aditivação de Polímeros**. 1. Ed. São Paulo: Artliber, 2000.

RODOLFO, Antonio; NUNES, Luciano Rodrigues; Ormanji, Wagner. **Tecnologia do PVC**. 2. Ed. São Paulo: Pro Editores, 2006.

SILVA, G.B. **Avaliação do desempenho de diferentes plastificantes em composições de poli(cloreto de vinila)**. 2016. 74 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Processos) - Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia, Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

VINHAS, G.M. **Estabilidade à radiação gama do poli(cloreto de vinila) aditivado e do poli(cloreto de vinila) quimicamente modificado**. 2004. 200 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

ANGELONI, Luiz Mario. **PLASTIFICANTES E POLÍMEROS OBTIDOS DO ÓLEO DE SOJA E SEU BIODIESEL EPOXIDADOS, UTILIZANDO ANIDRIDO SUCCÍNICO / 2-METILIMIDAZOL E 4,4-DIFENILDIAMINOMETANO**. 2016. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.