

João Carlos Marques Carvalhais

# **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ABSORÇÃO DE RESINAS DE PVC COM DIFERENTES PLASTIFICANTES**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de  
especialização em Controle de Qualidade e Ambiente**

Professor Doutor Artur José Monteiro Valente

Doutora Cristina Costa

**Julho 2013**



Shin-Etsu Group

**Universidade de Coimbra**



# Agradecimentos

O meu primeiro agradecimento é dirigido ao Professor Doutor Artur José Monteiro Valente, por mais uma vez aceitar ser meu orientador, dando a oportunidade de escolher onde iria realizar o meu estágio, e pelo acompanhamento e dedicação que tem pelos diversos alunos quer na componente pedagógica quer na vertente humana, o meu muito obrigado.

À Doutora Cristina Costa gostaria de agradecer a oportunidade da realização do estágio nas instalações da CIRES Lda., de todo o apoio, orientação, disponibilidade e paciência que evidenciou na satisfação da minha curiosidade e ânsia do conhecimento.

Ao Engenheiro Pedro Gonçalves Director de Desenvolvimento, pela sugestão do tema do trabalho e pela disponibilidade evidenciada nas diversas etapas do trabalho.

Gostaria de agradecer à CIRES Lda., e a todos os colaboradores pela forma como me receberam e integraram, em especial aos estagiários, Joana Candeias, Joana Pinto, Miguel, Elisabete, Liliana, Irina, Fabiana, João, Marta e Sandra pelo óptimo convívio e companheirismo ao longo do tempo que passei na CIRES e claro o meu muito obrigado também aos técnicos de laboratório Licínio, Paula, Lúcia, Lusmary e Sónia por todo o auxílio prestado e ensinamentos transmitidos.

Aos amigos que ganhei durante a minha jornada universitária em Coimbra, em especial João Gomes, Diogo, Tomé, Andreia, Nídia, Xana, Gambuzino, Bruno, Joana Fraga, Meireles, Gi, Ricardo, Telma, Arona, Cláudio, Ângela, o meu muito obrigado! Todos os outros que não foram referidos, não deixaram de ser importantes e os momentos não serão esquecidos, também para esses o meu muito obrigado!

Aos meus amigos da terra por terem sempre dado apoio na conclusão desta fase da minha vida, por todos os bons momentos que já vivi e espero viver na vossa companhia, João Paulo, João Rodrigues (grande abraço padrinho de curso!), Pedro, Filipe, Daniel, irmãos Matos e por fim, Sara, o meu muito obrigado.

Por fim à minha família por todo o apoio, acompanhamento, motivação, e por terem sempre acreditado em mim, mãe e pai obrigado pelo vosso esforço em todos os sentidos, Joana e Luana, obrigado manas, Tia Ana, Tio Luís, Tia Té, avó Rosa, Dona Ilda, primos Pedro, Filipe e Barbara, madrinha e respectiva família, obrigado por todo o apoio que me deram.



# Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Polímero .....	1
1.1.1. Reacções de polimerização .....	1
1.1.2. Homopolímeros e copolímeros .....	2
1.1.3. Estrutura e interacções moleculares.....	3
1.1.4. Comportamento mecânico .....	3
1.1.5. Polímeros naturais e sintéticos .....	4
1.1.6. Estrutura tridimensional.....	5
1.1.7. Morfologia.....	5
1.2. O Poli(cloreto de vinilo) (PVC) .....	6
1.2.1. O que é o PVC? .....	6
1.2.2. Características do VCM e do PVC .....	7
1.2.3. Estrutura e microestrutura do PVC .....	9
1.2.4. Aplicações do PVC.....	11
1.2.5. Apresentação da CIRES .....	13
1.2.6. Produção do PVC em suspensão .....	15
1.2.7. Mecanismos da polimerização por radicais livres.....	15
1.2.8. Polimerização em suspensão na CIRES .....	21
1.2.9. Características morfológicas do PVC .....	25
1.2.10. Influencia das variáveis processuais na morfologia do PVC .....	28
1.2.11. Processamento e aplicações do poli(cloreto de vinilo) .....	31
1.3. Plastificantes .....	34
1.3.1. Mecanismos de plastificação .....	34
1.3.2. Características essenciais dos plastificantes.....	36
1.3.3. Interacção PVC-plastificantes .....	37
1.3.4. Medição das interacções do PVC-plastificante.....	38
1.3.5. Aplicações dos plastificantes .....	38
1.3.6. Introdução aos plastificantes abordados no projecto.....	40
1.3.6.1. Ftalatos.....	40
1.3.6.2. Adipatos.....	41
1.3.6.3. Trimelitados.....	41
1.3.6.4. Plastificantes Alternativos .....	42



2. Materiais e métodos .....	44
2.1. Materiais .....	44
2.2. Métodos .....	46
2.2.1. Determinação da absorção de plastificante a quente – <i>dry-up time</i> .....	47
2.2.2. Absorção de plastificante a frio .....	48
2.2.3. Reologia .....	50
2.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA) .....	53
3. Resultados e Discussão .....	56
3.1. Resultados dos <i>dry up time</i> das diversas misturas de resina com plastificante .....	56
3.2. Resultados da absorção dos plastificantes a frio pelas diversas resinas .....	60
3.3. Estudo reológico dos plastificantes .....	62
3.4. Estudo do TGA das resinas de PVC e da mistura do PVC com o plastificante .....	68
4. Conclusão .....	72
5. Bibliografia .....	74
Apêndice .....	78





## Abreviações

**PVC** – poli(cloreto de vinilo)

**CIRES** - Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Lda

**DOP** – di-n-octyl phthalate

**DEHP** – di-2-ethylhexyl phthalate

**VCM** – monómero de cloreto de vinilo

**Tg** – transição vítrea

**Shin-Etsu** - *Shin-Etsu* Chemical Co., Ltd.

**MTD** – melhor tecnologia possível

**GP** – grau de polimerização

**PVA** - poli(álcoois vinílicos)

**EVA** - etileno-acetato de vinilo

**ABS** - acrilonitrilo-butadieno-estireno

**S-PVC** – PVC produzido por suspensão

**E-PVC** – PVC produzido por emulsão

**ISO** - International Organization for Standardization

**OHSAS** - Occupational Health and Safety Advisory Services

**ASTM** - American Society for Testing and Materials

**DIN** - *Deutsches Institut für Normung*

**IUPAC** - International Union of Pure and Applied Chemistry

**TGA** - thermal gravimetric analysis

**FTIR** – Fourier transform infrared spectroscopy

**DINP** – Diisonoil ftalato

**DIDP** – Diisodecil ftalato

**PVB** - polivinil butiral

**DOTP** – Dioctil tereftalato

**DIDA** – Diisodecil adipato

**DOA** – Di(2-etilhexil) adipato

**TM 8** – Tri-n-octyl trimelitate

**TM 8-10** – Benzenetricarboxylic acid, mixed decyl and octyl triesters

**TMO** – Tris (2-ethylhexyl) trimelitate

**IARC** – *International Agency for Research on Cancer*

**OMS** – Organização Mundial de Saúde

**DINCH** – 1,2-Cyclohexane dicarboxylic acid, di-isononyl ester

**V-ZYCLUS** – V-ZYCLUS®

**CPA** - *cold plasticizer absorption*

**De** – número de Deborah

# Resumo

O policloreto de vinilo (PVC) é um dos polímeros mais versáteis que foram desenvolvidos pelo homem, possuindo um vasto leque de utilizações, desde aplicações para a construção civil, passando pelos brinquedos, roupa e aplicações nas áreas da medicina e da alimentação. Em muitas destas aplicações são utilizados plastificantes juntamente com o PVC de modo a conferir-lhe flexibilidade.

A indústria dos compostos de PVC tem vindo a ser afectada nos últimos tempos por diversas mudanças na regulamentação dos produtos químicos, o que fez com que fosse proibida ou restrita a utilização de plastificantes tradicionais, obrigando os transformadores a optar por plastificantes mais amigos do ambiente, degradáveis, com índices mais baixos de toxicidade e que não apresentem perigo para a saúde humana.

O presente trabalho foi efectuado no âmbito da disciplina de Projecto de Mestrado em Química (área de Controlo de Qualidade e Ambiente) do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. O seu principal objectivo é o estudo do comportamento de resinas de PVC tipicamente usadas para aplicações flexíveis, com diferentes plastificantes existentes actualmente no mercado, tendo em vista a comparação da performance dos novos plastificantes face aos tradicionais.

Este trabalho foi dividido em duas fases: a primeira fase, efectuada na CIRES Lda., consistiu no estudo do comportamento de resinas de PVC com diferentes plastificantes, recorrendo a dois métodos de ensaio diferentes, onde se determinou a absorção de plastificante a quente e à temperatura ambiente. Os resultados obtidos mostram que a absorção de plastificante por parte de uma resina de PVC é muito dependente quer do plastificante usado, quer das características intrínsecas da resina.

A segunda parte do trabalho foi executada no Departamento de Química da FCTUC, e teve como objectivo estudar a influência e o impacto de algumas variáveis, como por exemplo a viscosidade e a temperatura de adição dos plastificantes, no processo de mistura da resina com o plastificante.

Fez-se ainda a análise termogravimétrica às diversas resinas em estudo, de modo a verificar se existiam diferenças significativas na sua composição química, e efectuou-se também a análise termogravimétrica das misturas da resina S1200 com diferentes plastificantes, com o objectivo de perceber de que modo a presença do plastificante influencia a temperatura inicial de degradação da mistura. Esta análise foi igualmente efectuada a misturas de várias resinas com o plastificante DINP, para avaliar a influência da resina no mecanismo de degradação das misturas.



## Abstract

Polyvinyl chloride (PVC) is one of the most versatile polymers developed by man, with a large range of uses, mainly in the construction, toys, clothes and applications in the areas of medicine and packaging of foodstuffs. In many of these applications, plasticizers are used with PVC to give it flexibility.

The industry of PVC compounds has been affected in recent times by several changes in regulation of chemicals, which caused some traditional plasticizers to be banned or highly restricted, forcing compounders and producers to choose more environmentally friendly degradable plasticizers, with lower rates of toxicity and presenting no danger to human health.

This work was performed under the discipline of Project Masters in Chemistry (area of Quality Control and Environment) from the Department of Chemistry of the Faculty of Sciences and Technology of the University of Coimbra (FCTUC). The main objective is to study the behavior of PVC resins typically used for flexible applications with different plasticizers available on the market, in order to compare the performance of the new plasticizers to the traditional ones.

This study was divided into two stages, the first stage was carried out at CIRES and consisted on the study of the behavior of PVC resins with different plasticizers using two different methods, hot plasticizer absorption (dry-up time) and cold plasticizer absorption. The results showed that the absorption of plasticizer by a PVC resin is strongly dependent on the type of plasticizer and on the intrinsic characteristics of the resin.

The second part of this work was performed at the Department of Chemistry of FCTUC, and aimed at the study of the influence of viscosity and temperature of plasticizers, on the absorption process.

A thermogravimetric study was carried out in order to detect eventual differences in the chemical composition of the resins. Further thermogravimetric analyses were performed with mixtures of S1200 with different plasticizers, with the scope of understanding the influence of the plasticizer on the initial degradation temperature of the mixture. The same analysis was accomplished to several mixtures of different PVC resins with DINP, to evaluate the impact of the resin on the degradation mechanism of the mixtures.

# 1. Introdução

## 1.1. Polímero

“Polímero” é uma palavra originária do grego: *poli* =muitos + *meros* =partes. Um polímero é constituído por macromoléculas formadas por moléculas pequenas (monómeros), que se ligam através de uma reacção denominada por polimerização.

A utilização de polímeros naturais remonta à antiguidade. O uso de polímeros sintéticos, só aconteceu recentemente (o primeiro polímero a ser sintetizado, foi a baquelite em 1909) devido aos avanços da tecnologia e da Química Orgânica. Actualmente, químicos e bioquímicos trabalham com polímeros naturais ou artificiais, em que os polímeros naturais são o suporte dos processos biológicos e os polímeros sintéticos dominam a indústria química. Podemos mesmo afirmar que se vive actualmente numa era de polímeros, em que plásticos, fibras, borrachas, ADN, celulose, são alguns exemplos de materiais poliméricos com os quais convivemos no nosso dia-a-dia. <sup>[54]</sup>

Cada vez mais assiste-se à substituição de matérias-primas (cerâmica, alguns metais) tradicionais por aplicações poliméricas. Esta substituição surge devido à exigência crescente por materiais com melhor desempenho, maior resistência, poder de isolamento, menores custos, etc., fazendo assim com que os materiais poliméricos ganhem mais espaço na corrida tecnológica e se desenvolvam constantemente. <sup>[2],[3],[45],[54],[55]</sup>

### 1.1.1. Reacções de polimerização

As reacções de polimerização, são divididas em dois grupos: reacções de adição e reacções de condensação.

#### a) Reacções de Adição

Os monómeros que sofrem reacções de adição necessitam de ser inicialmente “activados” para que possam reagir entre si. A espécie reactiva pode ser um radical, um catião ou um anião, podendo assim distinguir-se mais especificamente o tipo de reacção em radicalar, catiónica ou aniónica, respectivamente. Uma reacção de adição engloba três passos: iniciação (activação do monómero); propagação (crescimento da cadeia) e término (conclusão da reacção de polimerização). Após o término da reacção, a cadeia deixa de ser reactiva. Existe também nestas reacções um caso particular que são as polimerizações de coordenação; estas baseiam-se no uso de catalisadores, permitindo assim o controle da massa molar dos polímeros, do grau de ramificação da cadeia e da disposição dos grupos substituintes. Um dos catalisadores mais conhecidos usados na polimerização de coordenação são os catalisadores Ziegler-Natta. <sup>[1],[2]</sup>

## b) Reacções de Condensação

As reacções de condensação ocorrem quando os monómeros possuem grupos funcionais. A reactividade dos monómeros é igual à dos polímeros em “propagação”. Quando, durante a reacção de polimerização, há eliminação de água ou outras moléculas pequenas, esta designa-se por policondensação. Uns dos produtos que são produzidos através desta reacção são os *nylons*.<sup>[1],[2],[45]</sup>

### 1.1.2. Homopolímeros e copolímeros

Como já foi referido anteriormente, o monómero é a matéria-prima para a obtenção de um polímero. É uma molécula simples, pelo menos bifuncional, ou seja, capaz de reagir em pelo menos duas das suas terminações, que em condições adequadas dá origem à unidade de repetição das muitas cadeias poliméricas que formam o polímero.

Os polímeros podem ser formados pela repetição de somente um monómero, aos quais se dá o nome de homopolímeros, ou então formado pela união de dois ou mais monómeros diferentes, dispostos de forma aleatória ou alternada, sendo estes designados por copolímeros (ver fig. 1.1).

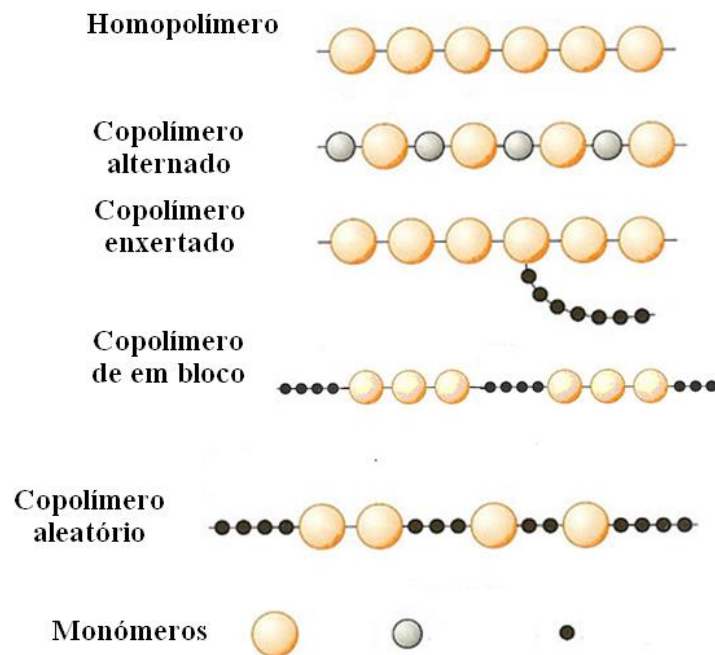


Figura 1.1: Exemplos de copolímeros e homopolímeros.

A produção de copolímeros tem como objectivo a alteração das propriedades e comportamentos dos polímeros. Assim, o comportamento de certos polímeros face à temperatura, presença de solventes, etc., pode ser radicalmente alterado com a

introdução de determinadas unidades de repetição. Os copolímeros são divididos numa série de classes dependendo da forma em que as diferentes unidades de repetição são distribuídas nas cadeias poliméricas. Copolímeros estatísticos, apresentam uma distribuição de unidades de repetição regulada pela quantidade relativa de cada monómero usado na síntese, assim como a reactividade de cada um deles. Entre os copolímeros estatísticos podemos distinguir dois subtipos, os copolímeros aleatórios, onde os diferentes homopolímeros se dispõem sem padrão definido, ou copolímeros alternados, onde os diferentes homopolímeros se alternam ao longo da cadeia polimérica. Os copolímeros em bloco, são formados pela reunião de grandes sequências contínuas de homopolímeros. Por fim, nos copolímeros enxertados, a cadeia do polímero é formada com base num dos monómeros e o outro é usado para formar pequenas cadeias que se ligam, como grupos laterais, à cadeia principal. [2],[3],[45],[54],[55]

### 1.1.3. Estrutura e interações moleculares

A estrutura final do polímero pode ser linear ou tridimensional (ver Fig. 1.2). Os polímeros lineares possuem uma estrutura de cadeia linear, a qual é produzida por monómeros bifuncionais. Os polímeros tridimensionais apresentam-se sob a forma de uma rede tridimensional, em que os monómeros são tri ou tetrafuncionais. Esta rede expande-se em todas as direcções, isto é, entre as cadeias adjacentes existem ligações através de átomos que estão localizados na cadeia. Estes polímeros são geralmente termoestáveis e dão origem a polímeros termoendurecíveis. [2],[45],[55]

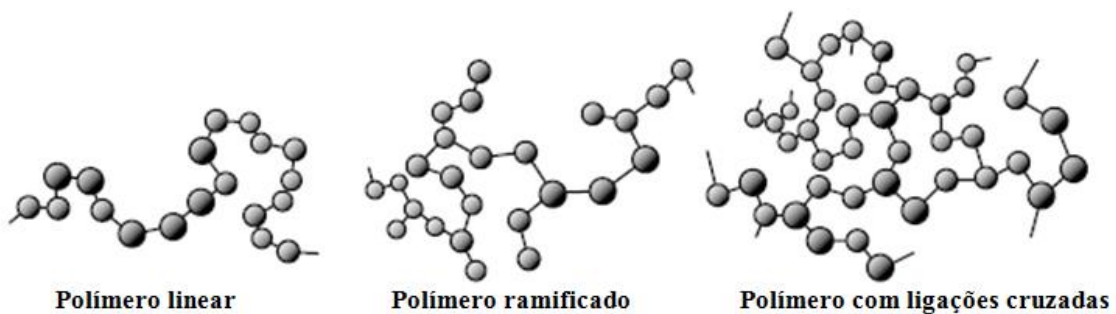


Figura 1.2: Exemplos das estruturas finais dos polímeros (linear e tridimensional).

Atendendo às grandes dimensões das cadeias que compõem os polímeros, as interações intermoleculares são geralmente de van der Waals e pontes de hidrogénio, podendo ainda existir interações iónicas. [2],[45]

### 1.1.4. Comportamento mecânico

No que diz respeito ao comportamento mecânico, podemos classificar os polímeros em elastómeros, plásticos (rígidos ou flexíveis) ou fibras.



Um elastómero é caracterizado por exibir propriedades físico-químicas e mecânicas semelhantes às das borrachas, sendo a mais peculiar a sua capacidade de sofrer deformações reversíveis sobre tensão. A estrutura molecular é similar à dos polímeros termorrígidos mas, naquele caso, há um menor número de ligações entre as cadeias, o que não facilita o deslizamento das cadeias poliméricas entre si, mas previne a sua movimentação, o que vai conferir flexibilidade. Também existem elastómeros termoplásticos que têm a característica de flexibilidade com a possibilidade de moldagem e reciclagem. Uma das grandes limitações destes materiais é a sua resistência a temperaturas extremas. Assim quando sujeitos a temperaturas elevadas verifica-se uma rápida degradação da sua estrutura molecular enquanto sob efeito de baixas temperaturas esta torna-se rígida.

Os plásticos são materiais que contêm como componente principal, um polímero orgânico sintético e, embora sólidos à temperatura ambiente (estado final), em alguns estágios do seu processamento, tornam-se fluidos por acção isolada ou conjunta de calor e pressão, sendo possível a sua moldagem. Existem dois tipos de plásticos os rígidos e os flexíveis. Plásticos rígidos caracterizam-se por, à temperatura ambiente, suportarem um alto grau de tensão, isto é, serem resistentes quando sofrem tensões de tracção ou compressão, sendo que, ao contrário dos elastómeros não sofrem muita deformação antes de se romperem. Já os plásticos flexíveis não resistem tanto à deformação mas, são mais resistentes à ruptura.

A fibra é um corpo que tem uma elevada razão entre o comprimento da cadeia principal e as dimensões laterais, sendo composto sobretudo por macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente. Possuem uma grande resistência à compressão muito baixa, ou seja, são fracas quando amassadas ou comprimidas.  
[1],[2],[45]

### **1.1.5. Polímeros naturais e sintéticos**

A quantidade de polímeros naturais que existe na terra excede de longe os milhões de toneladas de polímeros sintéticos que o homem tem produzido industrialmente. Como exemplo de polímeros naturais temos: amido, ADN, borracha natural, proteínas, celulose, sendo este último o polímero mais abundante na Natureza.

Os polissacarídeos e as proteínas são exemplos de polímeros de condensação obtidos a partir de monossacarídeos e aminoácidos respectivamente. Como exemplos de polissacarídeos temos o amido e glicogénio sendo estes obtidos através da polimerização dos monossacarídeos. As proteínas são polímeros obtidos através da condensação de  $\alpha$ -aminoácido estando presentes em todas as células vivas e responsáveis pelo aparecimento de fibras musculares, cabelo, pele. Por outro lado as enzimas actuam como catalisadores nas reacções que acontecem no organismo, havendo também proteínas que têm função de regular o metabolismo e contribuem para o sistema imunológico. Como exemplo de um polímero de adição temos a borracha natural, sendo o processo de transformação do latex em borracha conhecido por vulcanização.  
[1],[2],[54]

Grande parte dos polímeros sintéticos são compostos produzidos pelo homem através da polimerização de moléculas simples (polietileno, policloreto de vinilo, nylon,...).

Os polímeros sintéticos estão divididos em dois grupos diferentes, polímeros de adição e polímeros de condensação. Os polímeros de adição são formados por monómeros iguais que apresentam pelo menos uma ligação dupla a qual é quebrada (ligação  $\pi$ ) quando ocorre a reacção de adição. Os polímeros de condensação, são formados geralmente pela reacção entre dois monómeros iguais ou diferentes, havendo a eliminação de moléculas pequenas durante a reacção, por exemplo a de água. Com polímeros sintéticos podem-se fabricar actualmente vários produtos, entre os quais os plásticos, colas e tintas, entre muitos outros. <sup>[1],[2]</sup>

### 1.1.6. Estrutura tridimensional

Em termos da disposição espacial dos monómeros podemos classificar os polímeros de polímeros tácticos e polímeros atácticos. Nos polímeros tácticos, os monómeros dispõem-se de uma forma organizada ao longo da cadeia polimérica podendo ainda ser divididos em isotácticos e sindiotácticos. No caso dos polímeros atácticos, os monómeros dispõem-se ao longo da cadeia polimérica de forma aleatória. <sup>[2],[45],[54],[55]</sup> (ver figura 1.3).

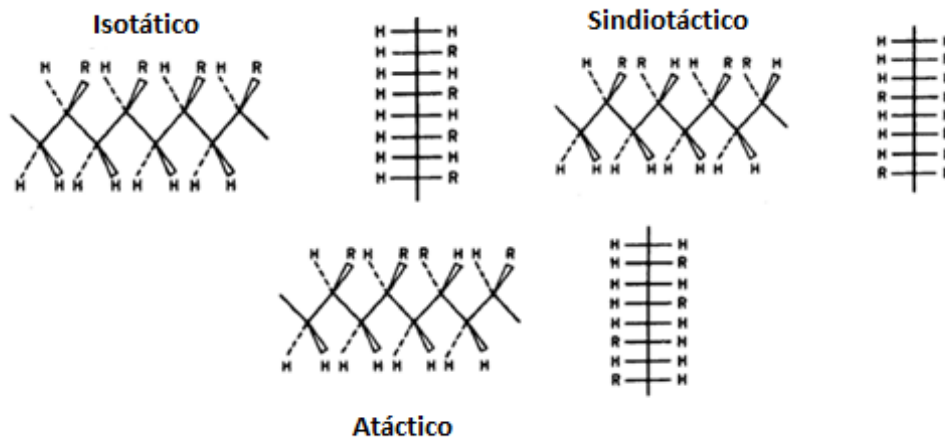


Figura 1.3: Disposição espacial dos polímeros.

### 1.1.7. Morfologia

Relativamente à morfologia dos polímeros, estes podem ser considerados amorfos ou semi-cristalinos. Polímeros amorfos são aqueles que não possuem capacidade de cristalização, existindo neles uma completa desordem molecular. Os polímeros semi-cristalinos, são constituídos por regiões cristalinas e regiões amorfas. Nas regiões cristalinas as cadeias moleculares estão perfeitamente ordenadas, formando um empacotamento regular. <sup>[2],[54]</sup> (ver figura 1.4)

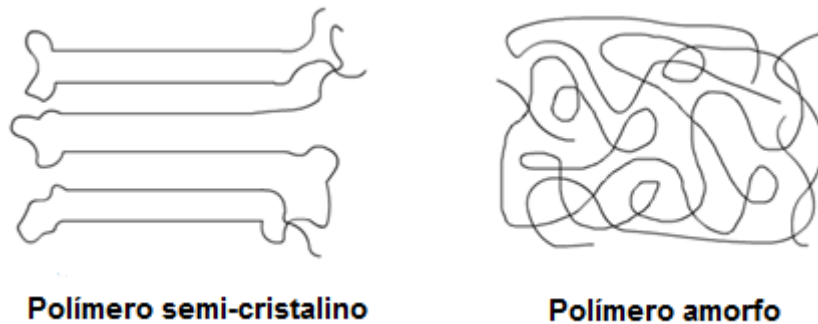


Figura 1.4: Esquemas de morfologia de polímeros.

## 1.2. O Poli(cloreto de vinilo) (PVC)

### 1.2.1. O que é o PVC?

O poli(cloreto de vinilo), de nome abreviado PVC, é um homopolímero termoplástico linear que se obtém através da reacção de polimerização do monómero cloreto de vinilo. A reacção genérica de produção de PVC está representada esquematicamente na Figura 1.5. No polímero comercial,  $n$ , varia entre 625 e 2700. <sup>[7]</sup>

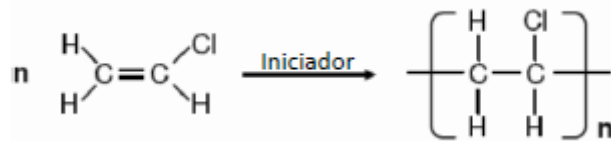


Figura 1.5: Representação genérica da reacção de polimerização do PVC.

O monómero de cloreto de vinilo foi referenciado pela primeira vez em 1835, por Justus von Liebig e o seu aluno Henri Victor Regnault. Em 1872, o químico alemão Eugen Baumann conseguiu produzir em laboratório um pó branco a partir da exposição solar do cloreto de vinilo, tendo assim obtido pela primeira vez, o PVC. No entanto apenas em 1912 foi apresentada uma tecnologia para a produção industrial de cloreto de vinilo a partir do acetileno e cloreto de hidrogénio.

Em 1926 deu-se uma das descobertas fundamentais no laboratório da empresa BF Goodrich dirigido pelo químico americano Waldo Semon: ao adicionar plastificantes ao PVC, este comportou-se como um material bastante flexível, capaz de substituir a borracha natural. Esta descoberta, juntamente com o desenvolvimento em 1930 de aditivos estabilizantes térmicos para o PVC, fez com que fosse possível o processamento de compostos de PVC levando para a produção comercial do PVC. O PVC foi produzido através de polimerização de emulsão em 1930 e polimerização de suspensão em 1934. <sup>[9],[10],[13],[14],[15]</sup>

### 1.2.2. Características do VCM e do PVC

O cloreto de vinilo, com a designação IUPAC de 2-cloroeteno (figura 1.6), também conhecido pela sigla VCM (*Vinyl Chloride Monomer*), apresenta um ponto de ebulição de 259,7K (-13.8°C) e à temperatura e pressão normal apresenta-se como um gás.



Figura 1.6: Representação do cloreto de vinilo a) Estrutura molecular b) Estrutura tridimensional. <sup>[4]</sup>

Na fase gasosa o VCM é totalmente incolor apresentando um cheiro ligeiramente adocicado, é solúvel em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ésteres, álcoois e na grande maioria dos solventes orgânicos. <sup>[4],[5],[6],[7]</sup> A Tabela 1.1 apresenta as principais propriedades físicas deste composto químico.

O VCM na forma industrial é relativamente estável e apresenta baixa reactividade. No entanto, a contaminação com o oxigénio pode levar à formação de poli(peróxidos de cloreto de vinilo) que se decompõem e levam à polimerização do VCM. Em virtude deste facto, os produtores do VCM tomam medidas para evitar a contaminação com o oxigénio e, simultaneamente, adicionam pequenas quantidades de inibidor (2-10 ppm), usualmente fenol ou derivados de fenol, que previnem a peroxidação do monómero e inibem a reacção, sobretudo em condições de armazenamento de longa duração. <sup>[6]</sup>

Tabela 1.1: Propriedades físicas do VCM. <sup>[4],[7]</sup>

Propriedade	Unidade	Valor	
Massa Molecular	g.mol <sup>-1</sup>	62,5	
Temperatura de Ebulição (101325Pa)	K	259,25	
Temperatura de Fusão (101325Pa)	K	119,36	
Temperatura Crítica	K	432	
Pressão Crítica	MPa	5,67	
Volume Crítico	cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	179	
Factor Acêntrico		0,100	
Entalpia de Fusão (119,36K)	kJ.mol <sup>-1</sup>	4,744	
Entalpia de Vaporização (298,15K)	kJ.mol <sup>-1</sup>	20,11	
Entalpia de Formação (298,15K)	kJ.mol <sup>-1</sup>	28,45	
Viscosidade (líquido)			
	233,15K	mPa.s <sup>-1</sup>	0,345
	253,15K		0,272
263,15K	0,244		
Limites de Explosividade no ar			
	- limite superior	% Vol	33
	- limite inferior		3,6
Temperatura de auto ignição	K	745	

No caso da CIRES, o VCM é adquirido em fornecedores internacionais e é transportado via marítima até ao porto de Aveiro onde é descarregado e armazenado em tanques esféricos. O VCM recebido no porto de Aveiro é transferido até à fábrica localizada em Estarreja por um *pipeline*. No entanto, podem ser usados outros meios de transporte, tais como a rodovia ou a ferrovia.

A pressão de vapor do VCM, na gama das temperaturas de polimerização (323.15 K, 343.15 K), é de 800-1250 Pa. O VCM é ligeiramente solúvel em água (0.11 wt% a 20 °C), sendo este facto importante para os processos de polimerização. <sup>[4],[5],[6],[7]</sup>

O PVC é um material essencialmente amorfo, embora contenha uma proporção de cristalinidade de cerca 5 a 15%, associada à regularidade estrutural de certas fracções poliméricas. A sua temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) varia entre os 78 e 86 °C.

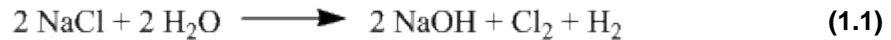
A presença do átomo de cloro na sua estrutura molecular torna o PVC num polímero naturalmente resistente à propagação de chamas quando aditivado, pois torna o polímero auto-extinguível, ou seja, só entra em combustão na presença de uma chama externa, contribuindo para aplicações onde esta característica é desejada, tais como em fios e cabos eléctricos, e em revestimentos residenciais. Além disso, o elevado teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna-o numa molécula polar.

O PVC é um material inócuo, inerte, isolante (térmico, acústico e eléctrico), de elevada transparência, protector dos alimentos, sendo para além disso, praticamente inquebrável quando devidamente plastificado. Apresenta algumas propriedades comuns a outros plásticos como o facto de ser leve, impermeável aos fluidos e não se oxidar. Também não se degrada, nem se dissolve na água e não se degrada por oxidação, tornando-se um material ideal para aplicações de média e longa duração.

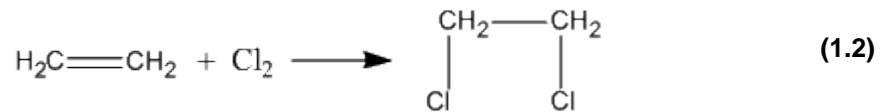
Devido à sua compatibilidade com diversos aditivos (estabilizantes, cargas, plastificantes e lubrificantes) e dependendo das quantidades empregues, é possível modificar completamente as características dos produtos finais de acordo com as aplicações pretendidas. <sup>[3],[7]</sup> Estes aditivos podem modificar e melhorar o desempenho do composto de PVC. A característica estrutural do polímero de PVC que permite que ele seja tão acomodado é a sua ligação carbono-cloro. Esta polaridade vai permitir que o polímero interaja com aditivos polarizados através de interacções electrostáticas, incluindo as forças Van der Waals e interacções dipolo-dipolo. Estas forças embora fracas quando comparadas com outras ligações químicas, são contudo suficientemente fortes para manter o aditivo e o polímero intimamente associados à vida do produto. <sup>[10]</sup>

O PVC é o plástico que apresenta menor dependência do petróleo relativamente aos restantes, uma vez que apenas 43% do peso da molécula provem do etileno (derivado do petróleo), tendo os restantes 57% origem no cloro (resultante do cloreto de sódio). Este facto constitui uma vantagem para o PVC, já que ao contrário do petróleo, o cloreto de sódio é um recurso praticamente inesgotável. O cloro necessário à síntese da resina de PVC é obtido a partir do sal marinho (cloreto de sódio), por um processo de electrólise, que se traduz na passagem de uma corrente eléctrica continua por água salgada. Neste processo, o gás de cloro é libertado no ânodo da célula electrolítica,

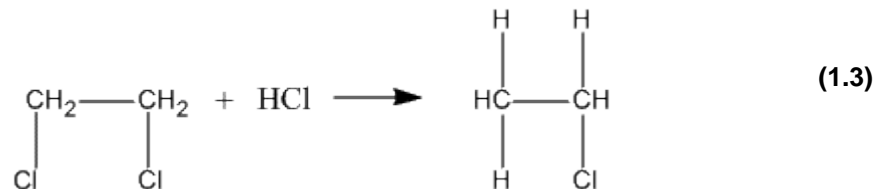
enquanto o hidróxido de sódio (soda caustica) e o hidrogénio em gás são produzidos no cátodo:



O etileno, por sua vez tem origem no petróleo, sendo o primeiro passo a destilação do óleo cru, onde é obtida a nafta leve. Em seguida, esta passa por um processo de *cracking* catalítico, que promove a quebra de moléculas grandes em moléculas menores com a acção de catalisadores, para aceleração do processo, sendo gerado o eteno. O cloro e o eteno reagem, em fase gasosa, produzindo dicloroetano:



A partir do dicloroetano, obtém-se o monómero de cloreto de vinilo: <sup>[3]</sup>



### 1.2.3. Estrutura e microestrutura do PVC

O PVC comercial é produzido essencialmente por três tipos de processos: polimerização em suspensão, polimerização em emulsão e, em menor extensão, a polimerização em massa. <sup>[10]</sup> A polimerização em suspensão em fase contínua aquosa, representa uma fracção largamente predominante, com cerca de 80% da produção mundial. Segue-se a emulsão com cerca de 12% e, por fim, o processo em massa com 8%. <sup>[11]</sup>

A polimerização em suspensão é o processo mais importante usado para a produção de produtos finais de PVC rígidos ou flexíveis. O monómero de cloreto de vinilo é introduzido sob pressão para um reactor fechado contendo água, à qual foram previamente adicionados dispersantes primários (agentes de suspensão, p.e., álcoois polivinílicos) e um iniciador solúvel de radicais livres. O conteúdo do reactor é agitado por agitadores mecânicos e a mistura é aquecida até temperatura de reacção.

A polimerização do VCM por radicais livres é largamente idealizada como um tipo de adição cabeça-cauda. No entanto existem alguns defeitos na estrutura molecular do PVC, incluindo os átomos de cloro localizados nos átomos de carbono alílicos e os átomos de cloro localizados em átomos de carbono terciários (ambos os tipos de estrutura têm um impacto na estabilidade térmica do polímero).

As partículas finais da resina de PVC são porosas, com forma irregular e têm um diâmetro médio de 140  $\mu\text{m}$ . São constituídas por aglomerados de partículas primárias com um diâmetro aproximado de 1  $\mu\text{m}$  e são rodeadas por uma fina membrana pericelular (0,5 a 5  $\mu\text{m}$ ).

O polímero pode ter um peso molecular médio que varia entre 30000 e 150000 unidades de massa atômica. <sup>[10]</sup>

No interior de algumas partículas de resinas primárias o polímero existe largamente na forma amorfa. A maioria das sequências sindiotáticas presentes no PVC, são curtas e aleatórias nas unidades de repetição, o que irá permitir a formação de estruturas cristalinas que são bastante importantes na performance do polímero. Aproximadamente 8% do PVC consiste em cristallitos e o espaço médio entre eles (determinado por difracção do raio X) é de 0,01  $\mu\text{m}$ . <sup>[10]</sup>

O PVC de emulsão é usado primariamente em pastas ou plastisóis que são dispersões da resina do PVC num plastificante. Tal como na técnica de suspensão, a água é usada como meio dispersante. O monómero de cloreto de vinilo é introduzido num reactor pressurizado contendo água e um iniciador de radicais livres. Contudo no processo de emulsão são usados tensioactivos iónicos (e.g. lauril sulfato de sódio) em vez de dispersantes. Quando a mistura reaccional é agitada, o VCM é “sequestrado” no interior das micelas formadas pelas moléculas dos tensioactivos. Quando o monómero polimeriza, as partículas de resina do PVC assumem as dimensões do interior destas micelas esféricas com aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

As diferenças entre as resinas de suspensão e emulsão existem apenas ao nível da estrutura ou na morfologia grosseira das partículas das resinas. A microestrutura (peso molecular do polímero, cristalinidade, numero de defeitos da cadeia, etc.) apresentada pelas resinas produzidas por cada um destes processos pode ser virtualmente a mesma, no entanto, as diferenças estruturais conduzem a diferentes características de processabilidade dos respectivos compostos de PVC.

A mistura das resinas de suspensão do PVC com uma quantidade de plastificante que pode ultrapassar 100% da massa da resina sob condições controladas vai produzir uma mistura seca de composto de PVC, no qual o plastificante vai penetrar na parte amorfa da resina do PVC, solvatando-a. Os compostos misturados a seco são partículas com fluxo livre.

Ao misturar resinas de emulsão, com quantidades semelhantes de plastificante produzir-se-á uma dispersão das partículas da resina no plastificante, o plastisol. Os plastisóis são líquidos, sendo que a sua viscosidade varia conforme o seu tipo, o nível de plastificante usado e também os tipos e níveis de outros aditivos que alteram a viscosidade.

As resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em massa apresentam semelhanças no tamanho da partícula, porosidade e na microestrutura relativamente às resinas de suspensão, e são igualmente usadas nas mesmas aplicações finais. A diferença entre os processos em suspensão e em massa é que o último não utiliza a água como meio de reacção. <sup>[10]</sup>

### 1.2.4. Aplicações do PVC

O PVC é o terceiro polímero mais consumido em todo o mundo, logo a seguir ao polietileno. É um dos polímeros com preço de produção mais baixo e com um enorme leque de propriedades, o que possibilita o fabrico de centenas de produtos para diferentes aplicações. Em 2005, o consumo mundial de PVC foi superior a 35 milhões de toneladas, sendo a capacidade de produção mundial estimada em cerca de 36 milhões de toneladas por ano. <sup>[12]</sup>

A Figura 1.7 ilustra a distribuição geográfica de consumo mundial de PVC em 1992 e em 2012:

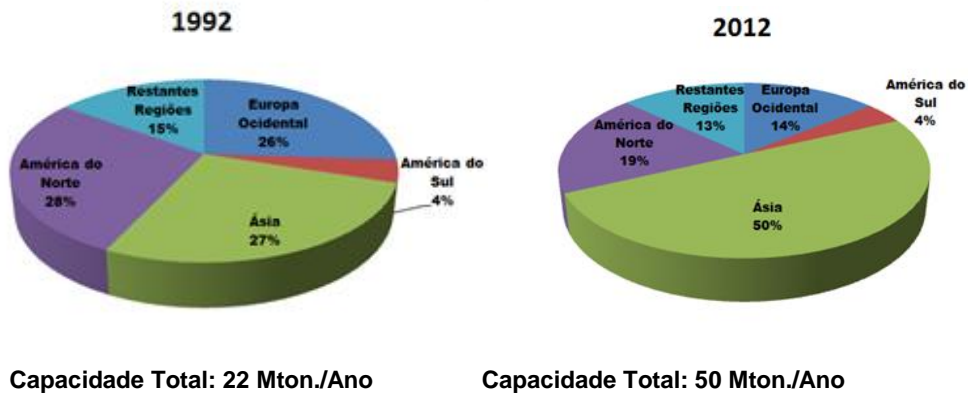


Figura 1.7 Crescimento e partição da capacidade de produção mundial de PVC em 1992 e em 2012. <sup>[32]</sup>

As aplicações do PVC podem ser caracterizadas como aplicações de longa, média e curta duração. As de longa duração correspondem a 64% da globalidade das aplicações do PVC, apresentando uma esperança de vida de 15 a 100 anos. Entre estas destacam-se as aplicações para habitações (como janelas e portas) e obras públicas: tubagens de abastecimento (transporte de água potável com pressão) e tubagens para águas residuais, etc.. As de média duração, significam 24% das aplicações do PVC, tendo um tempo de vida compreendido entre os 2 e os 15 anos. Como exemplos podemos citar o uso em mobiliário de jardim, automóveis e brinquedos. Finalmente 12% das aplicações do PVC são de curta duração, as quais se destinam a embalagens diversas, com uma vida útil compreendida entre os 0 e 2 anos, sendo esta ainda limitada pela validade dos alimentos (água, azeite), do plasma sanguíneo e dos soros hospitalares (sacos de sangue e soro).

Na Figura 1.8 representam-se os principais sectores de consumo mundial de PVC, onde se destaca o consumo de 60 % de PVC pelo sector da construção. <sup>[12]</sup>



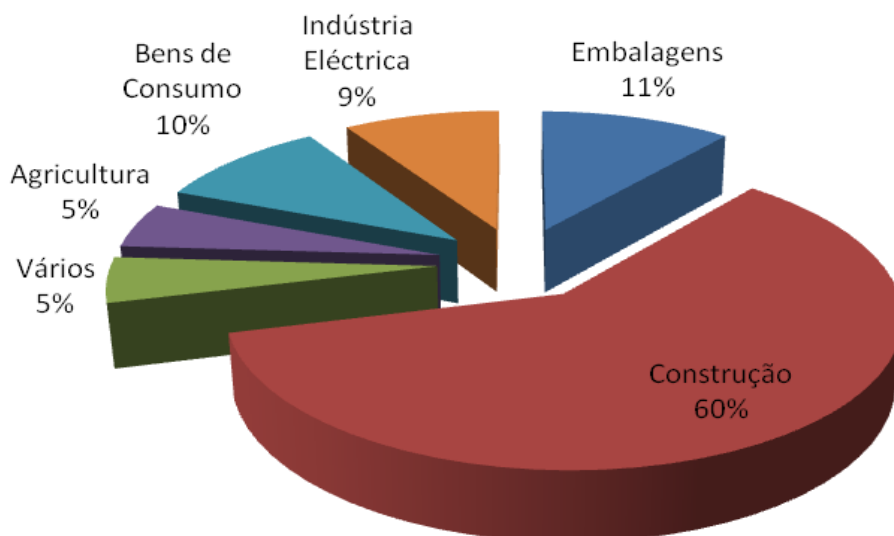


Figura 1.8: Principais sectores de consumo de PVC. [12]

O gráfico da Figura 1.9 indica, respectivamente os principais tipos de produtos rígidos e flexíveis fabricados com PVC na Europa Ocidental, referentes ao ano 2010. [46]

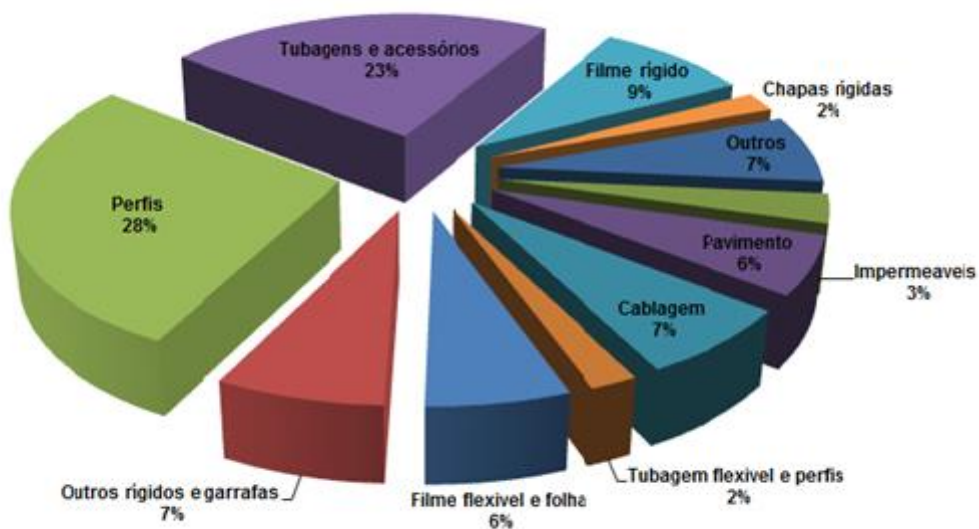


Figura 1.9: Representação da distribuição dos produtos fabricados a partir do PVC. [46]

Na tabela 1.2 indicam-se as principais aplicações do PVC nos sectores de consumo mais representativos. [12]

**Tabela 1.2: Principais sectores da aplicação de produtos de PVC.**

Sectores	Aplicações
<b>Construção</b>	Perfis de janelas, revestimentos de parede, pisos, tubos e conexões, revestimento de fios e cabos eléctricos, forros, etc.
<b>Embalagens</b>	Acondicionamento de alimentos, filmes, garrafas de água, frascos para cosméticos e produtos domésticos, etc.
<b>Medicina</b>	Embalagens de medicamentos, bolsas e tubos para transfusão de sangue e hemodiálise, artigos cirúrgicos, revestimentos de salas de cirurgia, etc.
<b>Lazer</b>	Móveis e mangueiras de jardim, laminado para piscinas, roupas e material para desporto aquático, vestuário, malas e bolsas, etc.
<b>Automóveis</b>	Revestimento interno, peças para decoração automóvel, etc.
<b>Outros</b>	Estruturas de computadores, peças para indústria electrónica, solas de sapatos, adesivos, fibras ópticas, persianas, cartões magnéticos, etc.

### 1.2.5. Apresentação da CIRES

A Companhia Industrial de Resinas Sintéticas – CIRES Lda. – é o único produtor de resinas de PVC em Portugal. A empresa tem as suas instalações fabris e sede em Estarreja (Figura 1.10) e dispõe ainda de instalações portuárias em Aveiro e de escritórios em Lisboa.

Constituída em 1960, a CIRES incorporou desde início na sua estrutura accionista uma empresa japonesa já então com destacado prestígio como fabricante e licenciador de tecnologia para a produção de PVC, a Shin-Etsu Chemical Co. A cooperação com a Shin-Etsu desenvolveu-se ao longo dos anos em ambiente de intensa cooperação e estreito relacionamento tecnológico. Mercê da qualidade dos seus fabricos a CIRES consolidou uma posição comercial relevante em Portugal e Espanha, mercados principais da actividade da empresa. Em 2009, numa operação que visou otimizar o seu potencial de desenvolvimento e reforçar o sistema tripolar da Shin-Etsu nos mercados internacionais, Japão, Estados- Unidos da América e Europa, a Shin-Etsu adquiriu a totalidade do capital da CIRES, que é desde então uma empresa do Grupo Shin-Etsu. Reforçando a competitividade no sector da produção de PVC e de produtos conexos, a Shin-Etsu prossegue assim, num ambiente internacional cada vez mais competitivo a sua estratégia de desenvolvimento global, reforçando a sua posição de liderança no mercado mundial.



**Figura 1.10: Vista aérea da área fabril da CIRES Lda.**

A CIRES tem uma capacidade de produção de 200 kt/ano de PVC produzido em suspensão (S-PVC) e de 15 kt/ano de PVC produzido em emulsão (E-PVC). O mercado preferencial é o mercado Ibérico. Por outro lado a CIRES tem diversificado as exportações das suas resinas para vários países da UE e de outros continentes com o principal objectivo de criar e consolidar quotas de mercado regulares nesses países.

Tendo sido pioneira no fabrico de polímeros termoplásticos em Portugal, a CIRES manteve desde o início da sua actividade fabril elevados padrões de qualidade e segurança e um serviço personalizado de assistência técnica a clientes, sendo factores concorrentes num processo de progressiva afirmação no mercado, que contribuíram decisivamente para o desenvolvimento da indústria transformadora de plásticos e o consumo de PVC em Portugal. De meados da década de 80 a princípios dos anos 2000 a CIRES protagonizou o mais significativo desenvolvimento empresarial da sua história, triplicando a capacidade de produção da fábrica em Estarreja e desenvolvendo o potencial de negócio com a aquisição da Previnil em Portugal e da Cygsa em Espanha, duas das mais importantes empresas ibéricas de produção de compostos termoplásticos.

Entre os investimentos mais significativos destacam-se particularmente, a instalação do *pipeline* para o abastecimento directo da fábrica a partir das instalações de recepção de matéria-prima da empresa no Porto de Aveiro, eliminando por completo o tradicional transporte rodoviário, a construção de uma unidade de cogeração de energia, permitindo atingir objectivos específicos de competitividade na produção de utilidades – energia eléctrica e vapor – essenciais aos fabricos da CIRES e a introdução da melhor tecnologia possível (MTD) no fabrico de PVC – a tecnologia de reactor fechado – na produção de S-PVC e de E-PVC.

Tem sido também notório o esforço da empresa na criação de valências na área de Investigação e Desenvolvimento. Além de protocolos com as Universidades a construção de uma Instalação Piloto contribuiu de forma decisiva no desenvolvimento da investigação, estando equipada com vários reactores de diferentes dimensões e

respectiva instrumentação. Nesta instalação, que possui já um grau elevado de automatização, são efectuados estudos em pequena/média escala, com o objectivo de melhorar os processos industriais existentes.

Na gestão dos processos a empresa adopta padrões internacionais de referência para os vários domínios de actividade. A CIRES obteve a Certificação de Qualidade ISO 9000 em 1993, a Certificação Ambiental ISO 14001 em 2002 e a Certificação de Segurança e Saúde Ocupacional OHSAS 18001 em 2008. <sup>[12]</sup>

### **1.2.6. Produção do PVC em suspensão**

A polimerização em suspensão em fase contínua aquosa, representa uma fracção largamente predominante, com cerca de 80% da produção mundial.<sup>1</sup>

Neste segundo capítulo, é efectuada uma abordagem teórica de alguns aspectos ligados à produção do PVC por este processo, nomeadamente os mecanismos de reacção e as etapas de formação do grão de PVC durante a polimerização. Esta informação é acompanhada de uma descrição simplificada do processo usado na CIRES para a produção de PVC em suspensão.

Dentro desta temática, é ainda efectuada uma caracterização morfológica do grão de PVC, seguida de uma referência ao modo como as principais variáveis operatórias de polimerização influenciam a morfologia final do grão. Tendo em atenção o objectivo do trabalho, são referidos com algum detalhe, os principais tipos de agentes de suspensão usados na polimerização do cloreto de vinilo – os álcoois poli(vinílicos), vulgarmente abreviados por PVA – e o modo de actuação destes na estabilização das gotículas de monómero durante o processo reaccional.

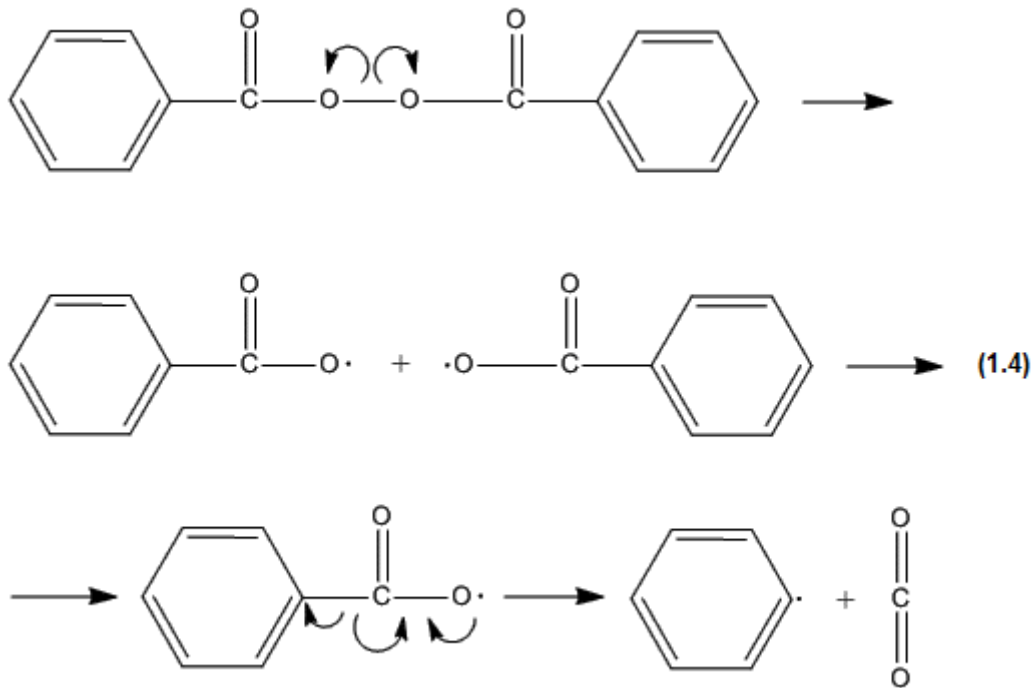
### **1.2.7. Mecanismos da polimerização por radicais livres**

Este tipo de polimerização ocorre por meio de uma reacção de adição de radicais em cadeia, sendo os radicais espécies moleculares com um número ímpar de electrões. Ao átomo a que se encontra ligado o electrão não emparelhado, designado por centro activo, vão-se juntando sucessivamente novas moléculas do monómero. <sup>[11]</sup>

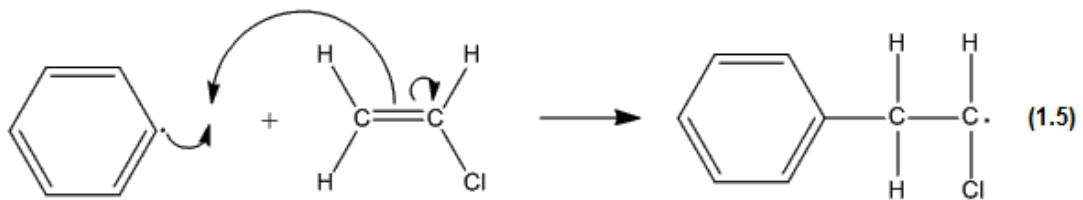
De seguida, são apresentadas resumidamente as diferentes etapas que ocorrem na polimerização de radicais livres.

#### **a) Iniciação**

Esta etapa é constituída por dois passos: a decomposição do iniciador em radicais livres e a adição de uma unidade de monómero a um radical livre para formar um radical de monómero activado. No primeiro passo, dá-se a ruptura de uma ligação composta por 2 electrões da molécula de iniciador, constituindo uma espécie muito instável e altamente reactiva (Eq.1.4):

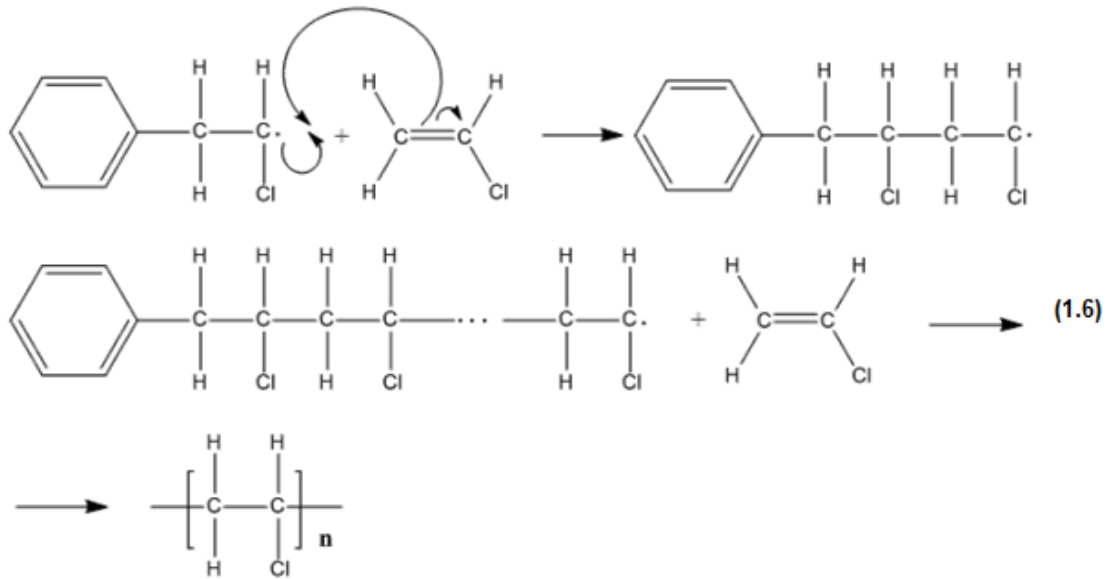


No segundo passo, a ligação dupla carbono-carbono no monómero de vinilo tem um par de electrões que é facilmente atacado pelo radical livre, o que origina a formação de um radical de monómero activado (Eq. 1.5).



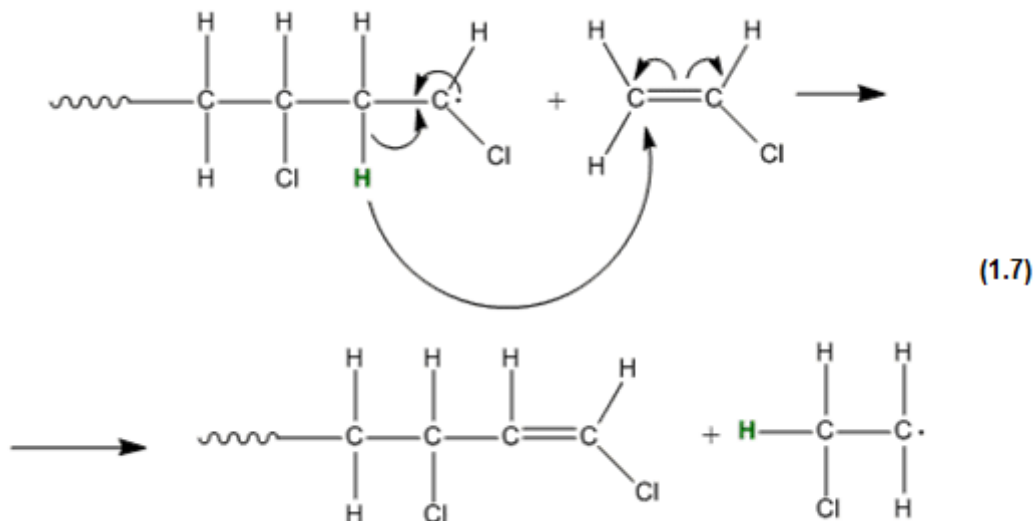
### b) Propagação

O radical formado (Eq. 1.5), repete o processo originando o crescimento da cadeia, por adição sucessiva de moléculas de monómero, tal como representado nas Eq. 1.6.



### c) Transferência de cadeia

A reação de propagação é interrompida, dando-se a transferência de um átomo de hidrogénio da macromolécula para o monómero. A cadeia perde a capacidade de crescimento, terminando numa ligação dupla e a molécula de monómero é promovida a radical, a partir do qual se inicia nova cadeia (Eq. 1.7).

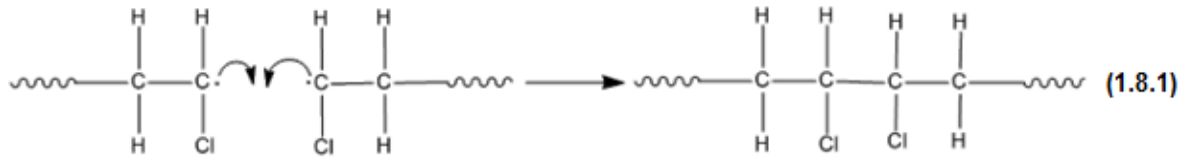


A frequência desta reação, relativamente à de propagação permite controlar o peso molecular do polímero.

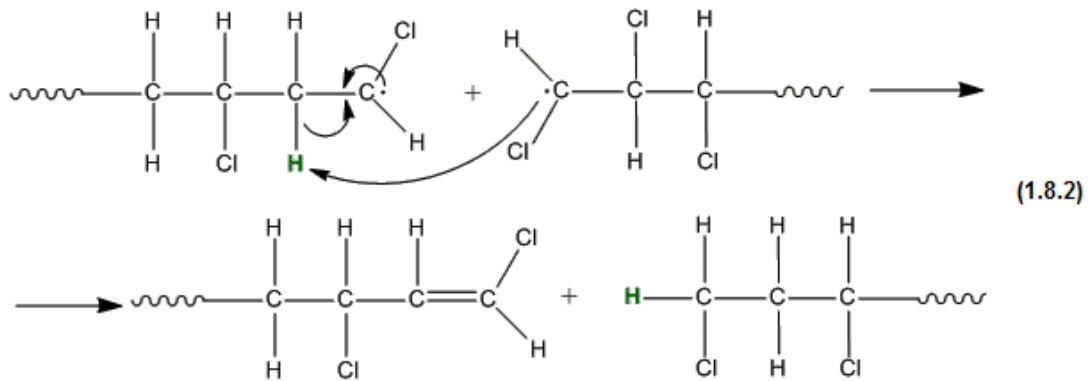
**d) Términus**

O término pode ocorrer de duas formas distintas:

- 1) Por combinação de duas macromoléculas (Eq. 1.8.1):



- 2) Por dismutação, isto é, por transferência de um átomo de hidrogénio de uma espécie activa para outra com formação de ligação dupla numa delas (Eq. 1.8.2):



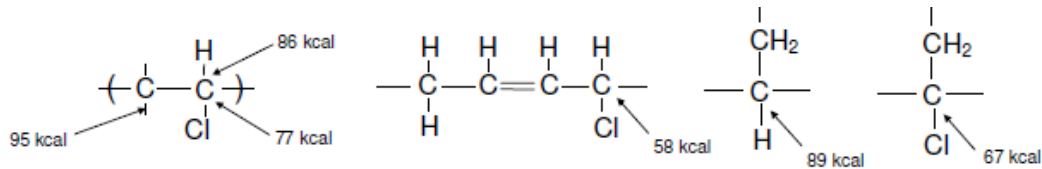
Estas interacções moleculares entre as cadeias poliméricas tornam o PVC num material muito resistente. <sup>[16],[18]</sup>

De acordo com os dados da Tabela 1.3, uma particularidade da polimerização do VCM, quando comparado com outros monómeros reside na sua elevada fracção de conversão por transferência para o monómero durante a fase de propagação. <sup>[13],[16]</sup>

**Tabela 1.3: Constante de transferência para o monómero ( $C_M$ ). <sup>[13]</sup>**

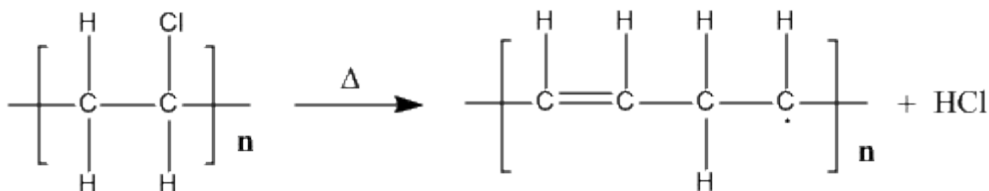
	VCM	Acetato de Vinilo	Estireno	Metacrilato de Metilo
$C_M (60^\circ), M^{-1} s^{-1}$	123	19.1	7.9	1.8

Nos artigos publicados por Xie, Hamielec, Wood e Woods (1988), (1990) e Kiparissides e Daskalakis (1997), é possível obter uma descrição pormenorizada da evolução do mecanismo de propagação e estruturas moleculares possíveis, dando origem aos denominados defeitos estruturais. Este facto leva à formação de alterações na cadeia polimérica que acabam invariavelmente, por afectar a estabilidade térmica do polímero final. <sup>[13]</sup> A título demonstrativo, estão indicadas na Figura 1.11 as energias envolvidas em algumas ligações da estrutura molecular.



**Figura 1.11: Representação esquemática com indicação da energia de dissociação de várias ligações da molécula de PVC.** <sup>[13]</sup>

Assim sendo, torna-se claro que a menor energia de dissociação da ligação C-Cl, juntamente com os defeitos estruturais, acabam por tornar a macromolécula mais vulnerável a efeitos térmicos. De facto, sob a acção de calor, o cloro acaba por ser libertado, por reacção de eliminação, adquirindo a forma final de HCl. Conforme indicado genericamente na Figura 1.12, esta perda de massa, leva à formação de sequências de cadeias insaturadas (polienos), que acabam por conferir cor e, no limite, conduzir à redução significativa de diversas propriedades do produto resultante. <sup>[19]</sup>



**Figura 1.12: Representação genérica da degradação térmica da molécula de poli(cloreto de vinilo).** <sup>[19]</sup>

Também, como referência, o tempo de vida médio das cadeias em crescimento (propagação) é cerca de um segundo, ao qual teremos a adição de mais que 1000 unidades monoméricas antes do término. <sup>[20]</sup> Este facto torna extremamente difícil a alteração da cadeia polimérica, nomeadamente com a introdução de outros monómeros, de modo a melhorar as propriedades do produto final. <sup>[23]</sup>

O peso molecular médio do PVC é definido pela cinética de propagação *versus* transferência para o monómero. Usualmente, o grau de polimerização (GP) pode ser estimado através da equação 1.1:



$$GP = \frac{k_p [R_n^*] \cdot [M]}{k_{tr,Y} [R_n^*] \cdot [M]} = \frac{k_p}{k_{tr,Y}}$$

**Equação 1.1: Grau de polimerização.**

em que,  $k_p$  e  $k_{tr,Y}$  representam as constantes cinéticas das reacções de propagação e de transferência ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ), respectivamente;  $[M]$  e  $[R_n^*]$  representam as concentrações de monómero e de radicais livres ( $mol^{-1} \cdot L^{-1}$ ), respectivamente.

Dado que as constantes cinéticas das reacções de propagação e de transferência apenas dependem da temperatura, esta variável acaba por ser fundamental na definição do GP. À medida que a temperatura reaccional aumenta, a transferência de cadeia para o monómero acaba por se tornar cada vez mais relevante na cinética, de tal forma que impede a propagação da cadeia e, no final, acarreta a diminuição do peso molecular médio do polímero. <sup>[16],[22],[23]</sup>

A heterogeneidade de tamanhos moleculares do polímero é traduzida pela curva de distribuição de pesos moleculares e pelos valores médios em número ( $M_n$ ) e em massa ( $M_w$ ). Contudo, ao nível industrial, o peso molecular médio dos homopolímeros de PVC é obtido a partir do índice de viscosidade reduzida, dado pela equação 1.2:

$$\frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 \cdot c} \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$$

**Equação 1.2**

em que,  $\eta$  e  $\eta_0$  são respectivamente as viscosidade de uma solução diluída de polímero e do solvente puro (ambas em Pa.s) e  $c$  é a concentração do polímero na solução ( $g \cdot cm^{-3}$ ).

O índice de viscosidade reduzida foi adoptado inicialmente por Finkentsher<sup>[26]</sup> na apresentação do conceito de “Valor-K” para polímeros de celulose. No caso do PVC, o “Valor-K” está directamente relacionado com o rácio ( $\eta/\eta_0$ ) através da equação 1.3:

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \frac{c \cdot K}{1000} \cdot \left(\frac{75 \cdot K}{1.5 \cdot c \cdot K + 1000} + 1\right)$$

**Equação 1.3**

O “Valor-K” é aceite universalmente na denominação de diferentes pesos moleculares médios de polímeros de PVC, <sup>[26]</sup> e o procedimento para a sua determinação encontra-se em várias normas internacionais: ISO 174, DIN 53726, ASTM D 1243.

### 1.2.8. Polimerização em suspensão na CIRES

Na CIRES, o processo de polimerização em suspensão, esquematizado na Figura 1.13 é responsável por mais de 90% da produção anual de PVC da empresa.

Utilizando água como fase contínua, o VCM, quando adicionado, fica disperso em gotículas sob a acção de forte agitação. Simultaneamente, são usados agentes tensoactivos não iónicos, vulgarmente denominados por agentes de suspensão, para promover a estabilização dessas mesmas gotículas. Também são usados iniciadores solúveis na fase orgânica, normalmente peróxidos orgânicos. <sup>[9],[22]</sup> No final da reacção, o produto final é constituído por partículas sólidas com um diâmetro médio que pode variar entre 100 e 200 µm.

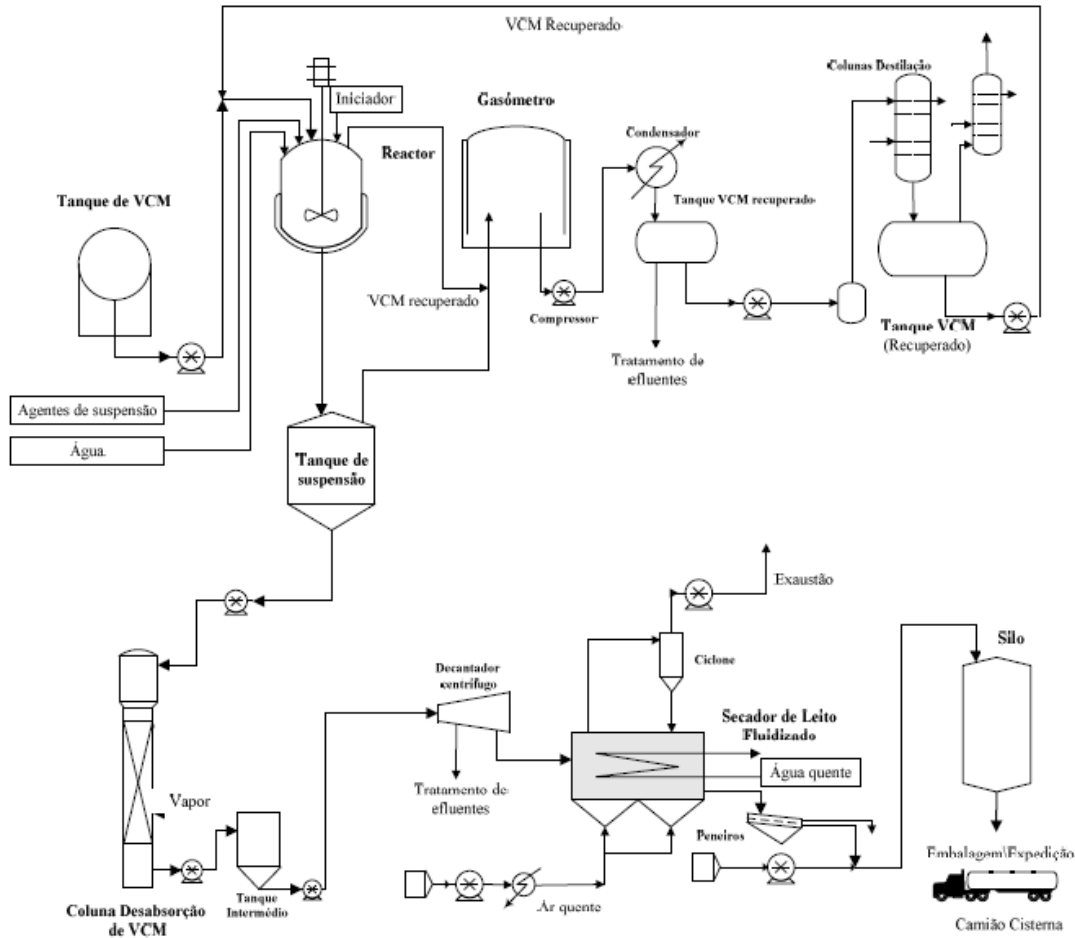
Normalmente, as diferentes substâncias que intervêm na polimerização do VCM constituem a denominada “receita de polimerização”, apresentada genericamente na tabela 1.4.

**Tabela 1.4: Exemplo da receita típica da polimerização de VCM em suspensão.**

Item	Quant. (relativamente ao VCM) (m/m)
VCM	100%
Água (desionizada)	100-120%
Agentes de Suspensão	0,05-0,10%
Iniciadores	0,03-0,16%
Temperatura de reacção	45-75°C
Conversão final (PVC/VCM)	85-95%

Dependendo da utilização final e, portanto, das propriedades macroscópicas do produto, poderão ser usados outros aditivos na receita de polimerização, tais como: agentes de transferência de cadeia, controladores/correctores de pH, antioxidantes, inibidores de reacção, etc.. <sup>[23]</sup>

Na figura 1.13 encontra-se uma representação esquemática do processo industrial de produção de PVC em suspensão.



**Figura 1.13: Representação esquemática do processo de produção de PVC em suspensão.** <sup>[11]</sup>

O monómero cloreto de vinilo liquefeito é transportado através de *pipeline* desde o porto de Aveiro até à unidade fabril, onde é armazenado em depósitos cilíndricos. No reactor fechado, é feito alto vácuo para eliminar ao máximo o oxigénio do meio, pois este tem efeitos adversos no processo de polimerização, aumentando o tempo de reacção e afectando as propriedades do produto final. De seguida, o VCM líquido é disperso na fase aquosa, sob a forma de pequenas gotículas, por acção combinada de uma agitação mecânica vigorosa e de adição de pequenas quantidades de agentes de suspensão.

Ao sistema são ainda adicionadas uma ou mais substâncias químicas solúveis no monómero, os iniciadores (peróxidos orgânicos) que se decompõem em radicais livres para iniciar a reacção de polimerização, que tem lugar no interior das gotas de cloreto de vinilo, pelo mecanismo de reacção em cadeia anteriormente mencionado. Como o PVC é insolúvel no seu monómero, precipita dentro das gotas, formando as primeiras partículas sólidas, que após as sucessivas etapas de reacção originam grãos porosos de forma irregular.

Uma vez consumido o VCM existente na fase líquida, a pressão de vapor começa a diminuir, conforme ilustra a Figura 1.14, onde estão também representados os perfis de temperatura no interior do reactor e na camisa de arrefecimento.

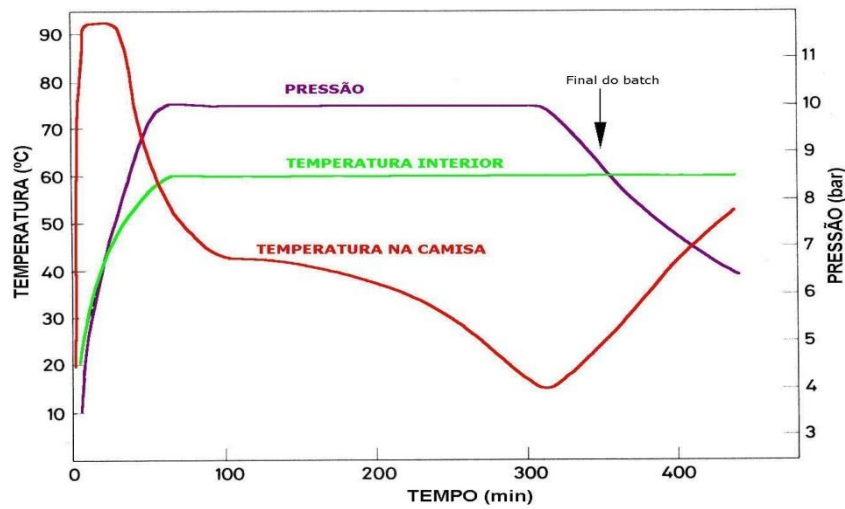


Figura 1.14: Evolução da temperatura interior e da temperatura na camisa do reactor e da pressão ao longo do processo de polimerização do VCM em suspensão. <sup>[12]</sup>

Este abaixamento de pressão ocorre por volta dos 80 a 85% de conversão de VCM em PVC. <sup>[13]</sup> Considera-se que a reacção termina nesse intervalo, pois a partir daí não é economicamente viável continuá-la. A reacção de polimerização demora em média 8 horas a atingir os 80% da conversão, demorando depois muito tempo para atingir os 100% de conversão do VCM em PVC.

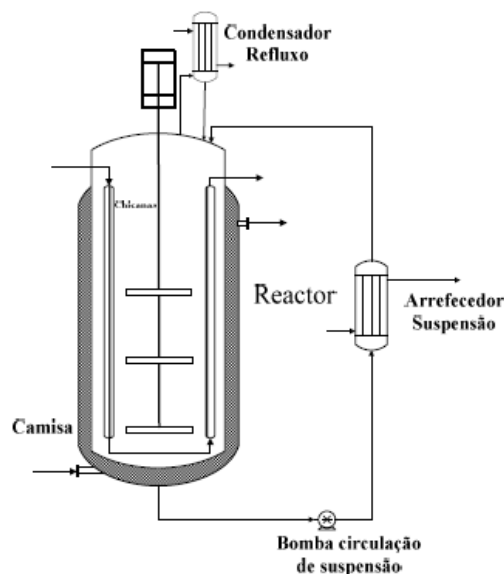


Figura 1.15: Representação esquemática do reactor de produção de PVC em suspensão – equipamentos possíveis de transferência de calor: camisa, chicanas arrefecidas, condensador de refluxo e arrefecedor externo de suspensão. <sup>[12]</sup>

Em seguida, procede-se ao aquecimento do reactor (figura 1.15) para que se possa retirar o máximo de monómero na fase de recuperação. O monómero recuperado é liquefeito e reciclado para o processo. Depois de mantido um determinado tempo sob vácuo, procede-se ao enchimento com azoto antes de se proceder à descarga de suspensão para tanques de armazenamento. De seguida, procede-se à sua abertura e descarga. A suspensão é armazenada em tanques, de onde segue para uma instalação de secagem. Antes de ser seca, passa por decantadores centrífugos, onde é retirada a maior parte da água. Nesta fase, é também sujeita a uma operação de *stripping*, na qual é retirado o cloreto de vinilo (VCM) que não reagiu. Finalmente, o bolo obtido na centrifugadora é seco com ar quente em camaras de leito fluidizado. O produto seco é peneirado e transportado pneumaticamente para silos de armazenagem.

O processo de suspensão esquematizado na figura 1.13 tem-se mantido como a base tecnológica desde a década de 70. Todavia tem-se registado um aumento no volume reaccional e capacidade dos equipamentos a jusante. [7],[11] O tipo e/ou a mistura de iniciadores de modo a otimizar o ciclo reaccional, tem vindo a revelar-se como sendo uma área extremamente importante para potenciais aumentos da produtividade. [27],[28]

Na instalação piloto da CIRES são efectuados testes em pequena escala (quando comparada com a escala industrial), de forma a recolher dados que permitam que os testes na instalação comercial comportem menos riscos e custos. Esta instalação conta com duas linhas de polimerização por suspensão, que inclui um reactor de 150 litros e um secador de leito fluidizado, encontrando-se completamente automatizado (Figuras 1.16 e 1.18). A linha B tem um reactor de 2 litros e outro de 5 litros e o equipamento associado. Nesta linha, efectua-se preferencialmente polimerização por emulsão.

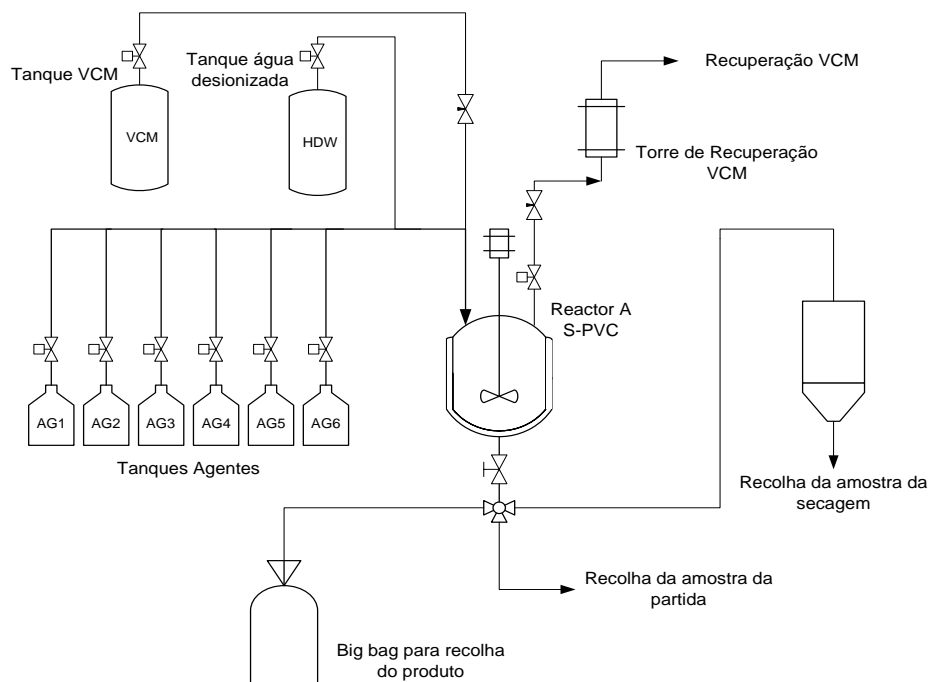


Figura 1.16: Diagrama esquemático da linha A de Polimerização.



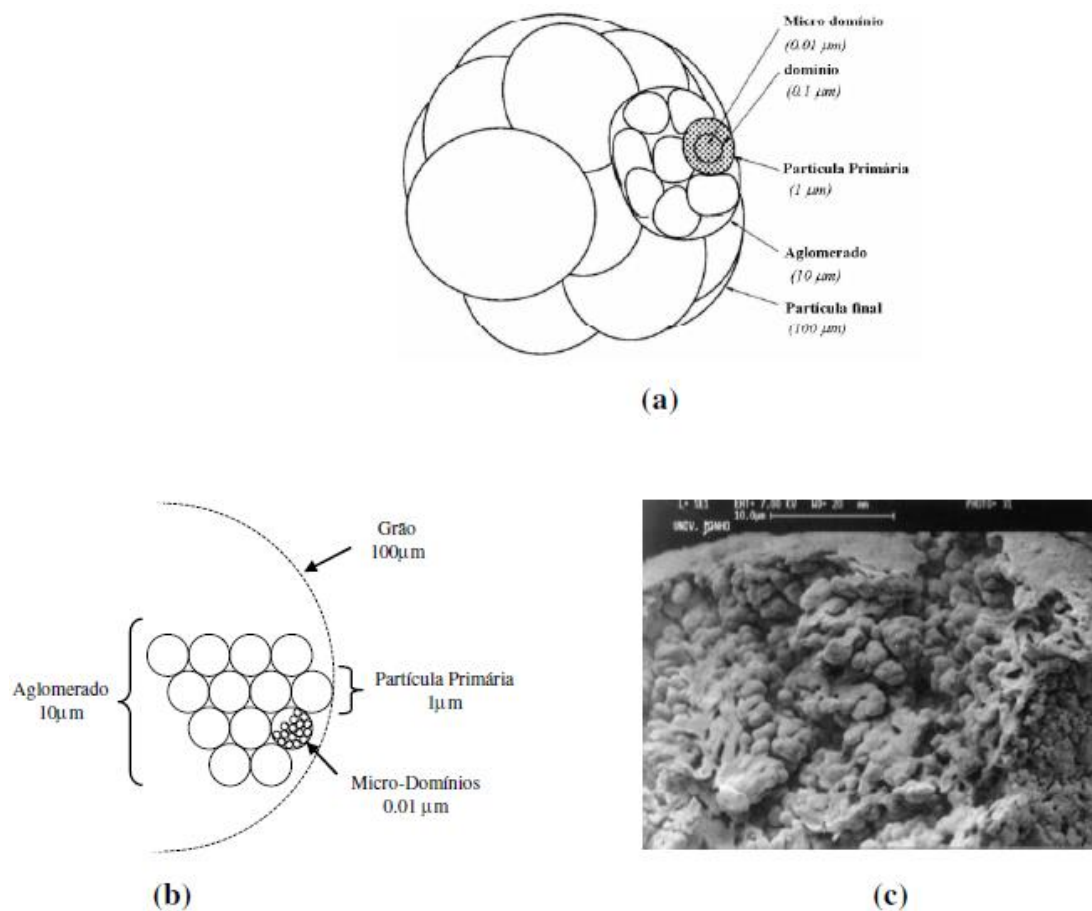
Figura 1.17: Sala de controlo da linha A de Polimerização.



Figura 1.18: Reactor da linha A de polimerização. (lado esquerdo) Secagem da linha A de polimerização. (lado direito)

### 1.2.9. Características morfológicas do PVC

Os grãos de PVC obtidos pelo processo de polimerização por suspensão e possuem uma estrutura interna bastante complexa. Estes grãos apresentam geralmente na sua superfície uma pele coloidal protectora, designada por membrana pericelular, resultante da interacção com os agentes de suspensão utilizados na polimerização. <sup>[29]</sup> A figura 1.19 representa um modelo esquemático do grão de PVC. Cada grão é constituído por agregados de partículas mais pequenas, designadas por partículas primárias (com 1 a 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro), que vão aumentando de dimensão durante a reacção. No núcleo destas partículas, encontram-se os domínios (100 a 300  $\text{\AA}$ ), existentes a baixa conversão (< 2 %), que apresentam ligações asseguradas pelos microdomínios, sendo estes constituídos por zonas ordenadas de segmentos de cadeias sindiotácticas (5 a 12 unidades de monómero) com os átomos de cloro dispostos de forma regular e alternadamente em lados opostos da cadeia. Os microdomínios são os responsáveis pela cristalinidade do PVC.



**Figura 1.19: Morfologia da partícula de PVC. a) Representação das várias estruturas espaciais na partícula. b) Modelo da morfologia da partícula. c) Micrografia da partícula (sendo possível observar os aglomerados de partículas primárias). [29]**

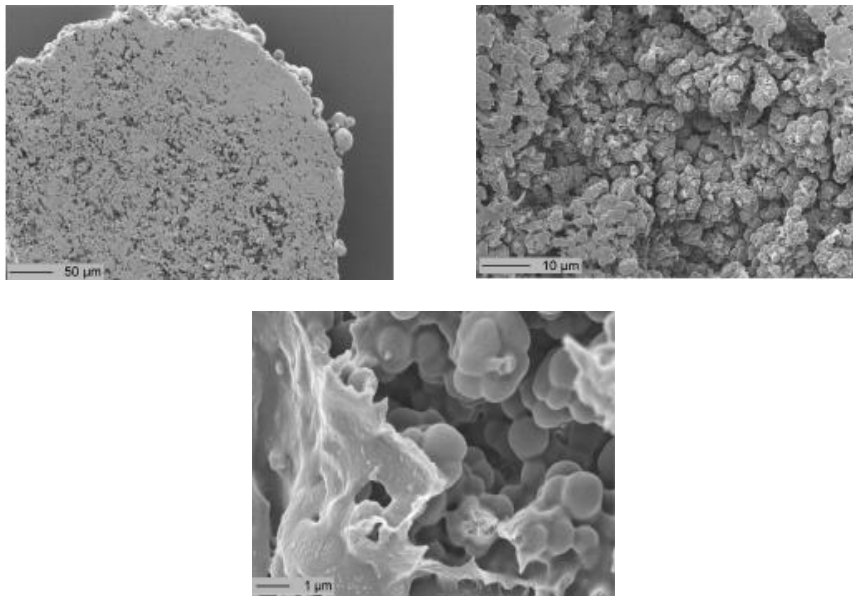
Na Tabela 1.5 encontra-se esquematizada a evolução da morfologia dos grãos de PVC obtidos pelo processo de polimerização em suspensão.



**Tabela 1.5 Etapas na formação de grãos de PVC (suspensão).** <sup>[16]</sup>

Etapa	Descrição	Tamanho (μm)	Conversão (%)	Esquema
Macro-radicaís	Crescimento e precipitação das cadeias de polímero		< 0,01	
Micro-domínio	Agregação dos macro-radicaís e macro-moléculas precipitados	0,01 – 0,02	< 0,1	
Domínio	Agregação de micro-domínios (Núcleo da partícula primária)	0,1 – 0,2	< 1 > 5 -10	
Partícula Primária	Formada pelo crescimento contínuo dos domínios	0,6 – 0,8	> 5 > 15 – 30	
Aglomerado	Coalescência das partículas primárias	1 - 2	> 50 - 70	
Junção de Aglomerados	Junção gradual de partículas primárias	2 – 10	>70	
Grão	Partícula Final	50 - 250		

A porosidade final do grão de PVC é condicionada pelo arranjo dos agregados de partículas primárias e pelo grau de contracção das gotas de monómero. As fotografias da Figura 1.20 foram obtidas ao microscópico electrónico de varrimento com diferentes ampliações e mostram um grão de PVC em corte. <sup>[29]</sup> Nesta imagem são bem visíveis algumas das estruturas atrás mencionadas, nomeadamente os aglomerados de partículas primárias que constituem o interior da partícula.



**Figura 1.20: Imagens do interior de um grão de PVC obtidas ao microscópico electrónico de varrimento.** <sup>[29]</sup>



### 1.2.10. Influencia das variáveis processuais na morfologia do PVC

O fabrico de PVC está sujeito a um conjunto de factores que afectam as características deste polímero, dentre os quais se destacam como os mais influentes os agentes de suspensão primários e secundários, a temperatura de polimerização, a velocidade de agitação e o tempo de reacção. Em seguida analisar-se-á em detalhe o efeito de cada parâmetro.

#### - Água:

Actua como meio fundamental da reacção, representando a fase contínua, na qual o VCM fica disperso em pequenas gotas. Confere à mistura reaccional a elevada capacidade de transferência de calor de reacção, assim como o controlo da viscosidade da suspensão, sobretudo aquando do enriquecimento da fase de polímero. <sup>[22],[23]</sup>

#### - Agentes de suspensão:

Na fase aquosa contínua, as gotas de monómero são estabilizadas por meio do efeito combinado de agitação vigorosa e da presença de agentes de suspensão. A escolha do tipo de agentes de suspensão é de extrema importância, uma vez que actuam como uma “pele coloidal” protectora e controlam o tamanho das partículas da resina produzida quanto à sua estrutura morfológica interna. <sup>[11]</sup> Os agentes de suspensão são classificados como primários e secundários. Os agentes de suspensão primários consistem usualmente num ou mais polímeros orgânicos não iónicos solúveis em água, como por exemplo um álcool polivinílico, PVA. Podem ser também usados agentes de suspensão baseados em celulose substituída ou mistura de celulose substituída com PVA. <sup>[30]</sup> Estas substâncias actuam em duas frentes: por um lado, diminuem a tensão interfacial entre o monómero e a água para promover a dispersão das gotas do monómero e por outro, são adsorvidas à superfície das gotas de monómero para produzir uma fina camada que previne a coalescência das gotas de quando estas colidem. <sup>[23],[30]</sup>

O PVA, cuja unidade estrutural se apresenta na Figura 1.21, é produzido a partir da hidrólise parcial do poli(acetato de vinilo). O PVA é fornecido comercialmente com um amplo espectro de actividade superficial, que depende principalmente do grau de hidrólise e do peso molecular, que por sua vez, determinam a acção e o tamanho final da partícula de PVC.

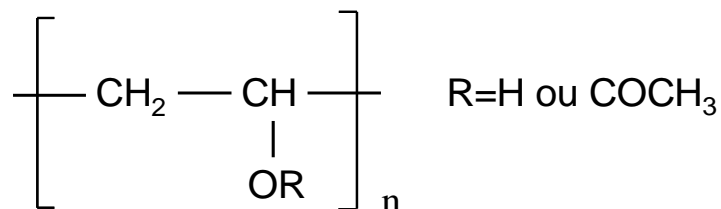
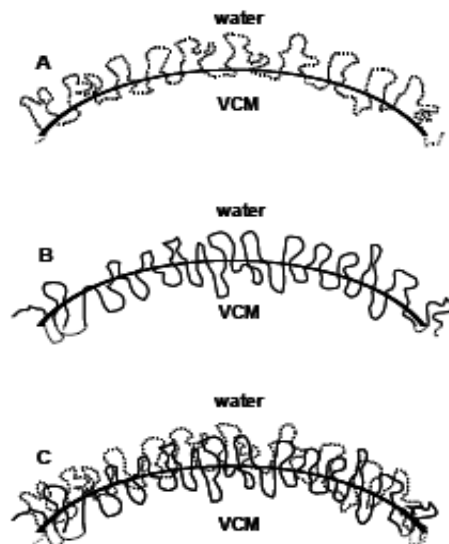


Figura 1.21: Representação da unidade estrutural do PVA.

A porosidade da partícula de PVC é fortemente influenciada pela tensão entre o monómero e a fase aquosa contínua. Sabe-se que os agentes de suspensão primários são adequados para a refinação do tamanho da partícula, mas o seu grau de actividade superficial muitas vezes é insuficiente para controlar a porosidade da partícula. Para tal, são então usados agentes de suspensão secundários, os quais garantem um aumento da porosidade. <sup>[11],[30]</sup> Os agentes de suspensão secundários possuem a capacidade de estabilizar as partículas primárias, contribuindo para maior uniformidade na porosidade e menor tendência para a fusão ou interpenetração das mesmas, o que tem um resultado positivo imediato na capacidade de absorção de plastificantes. São normalmente PVA de baixo grau de hidrólise, praticamente insolúveis em água, e que contribuem para o aumento da porosidade, evitam a interpenetração das partículas primárias, e uniformizam o formato dos grãos. Não influenciam negativamente a estabilidade térmica da resina, além de não promoverem a formação de espuma durante a reacção de polimerização. Na Figura 1.22 está esquematizada a actuação individual e conjunta dos agentes de suspensão primários e secundários.



**Figura 1.22: Posição dos agentes de suspensão na superfície da gota de VCM. A) Agente de suspensão primário; B) Agente de suspensão secundário; C) Combinação dos agentes de suspensão.**

A escolha do sistema dispersante utilizado na polimerização do VCM em suspensão deve ser baseada em agentes que optimizem as propriedades da resina nas condições de agitação e temperatura utilizadas, de modo a obter a melhor combinação entre porosidade e densidade aparente. O gráfico da figura 1.23 mostra a influência do grau de hidrólise do PVA na porosidade e na dimensão média do grão de PVC. <sup>[11]</sup> Enquanto a porosidade do grão diminui linearmente com o grau de hidrólise, o diâmetro médio das partículas de PVC atinge um valor mínimo para um grau de hidrólise de cerca de 72,5%. O tamanho do grão é também influenciado pela concentração do PVA, sendo que, quanto maior a concentração de PVA, menor o tamanho médio das partículas.

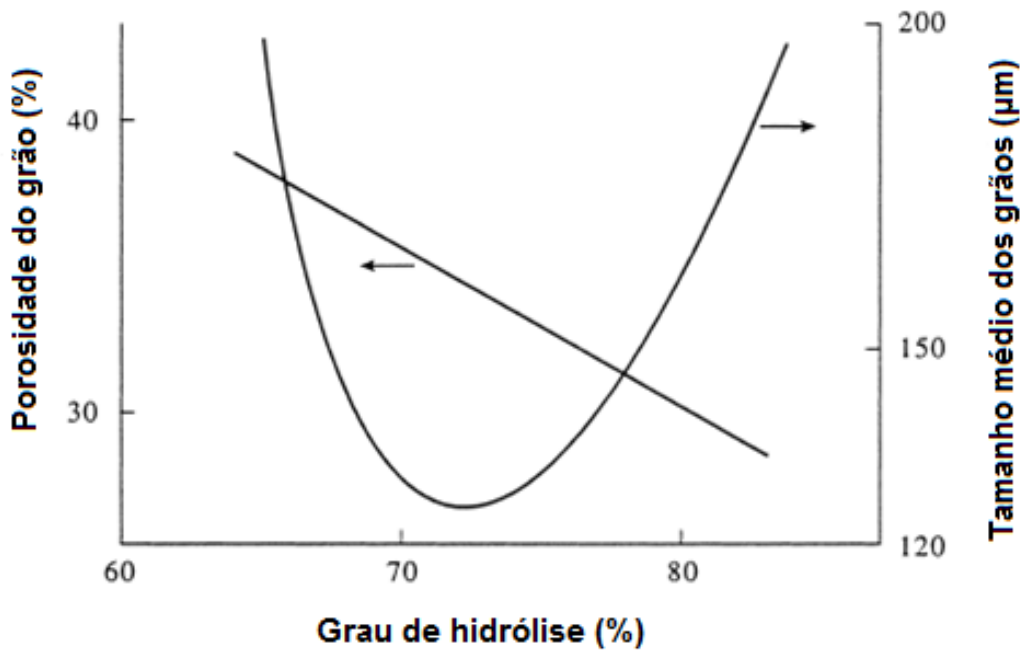


Figura 1.23: Influência do grau de hidrólise do PVA na porosidade e dimensão do grão do PVC.

Conforme anteriormente mencionado, forma-se à volta dos grãos de PVC uma pele protectora, com uma espessura estimada em cerca de 10nm, que alguns autores afirmam ser constituída por um copolímero de PVA-PVC. A espessura desta película em volta dos grãos é influenciada pelo grau de hidrólise do PVA. Nas imagens da Figura 1.24 obtidas num microscópio electrónico de varrimento, com diferentes ampliações, é visível a existência desta membrana em volta do grão. [29]

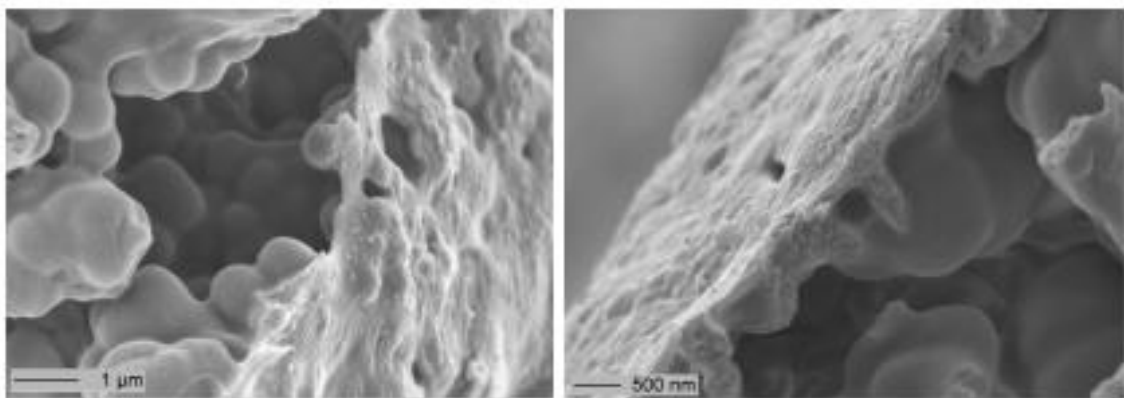


Figura 1.24: Imagens obtidas do microscópio electrónico de varrimento, ilustrando a fina camada de PVA em volta do grão de PVC. [29]

#### **- Iniciadores:**

Ao decomporem por dissociação térmica, dão origem a radicais livres que, reagindo com o monómero de vinílico, irão dar início à reacção de polimerização. Os compostos usados industrialmente podem variar entre o tipo azo, peróxidos do tipo lauroílo ou benzoílo ou peroxidicarbonatos. Os iniciadores seguem uma cinética de decomposição de 1ª ordem de acordo com uma constante característica de cada iniciador. <sup>[22],[23]</sup>

#### **- Temperatura de polimerização:**

Na ausência de outros agentes reactivos, o peso molecular do PVC é quase inteiramente determinado pela temperatura de polimerização. O aumento da temperatura de polimerização tem efeito inverso sobre o peso molecular médio da resina produzida, isto é, quanto maior a temperatura de polimerização, menor o peso molecular da resina obtida. Isso deve-se ao facto da reacção de polimerização ser baseada nos mecanismos de radicais livres, anteriormente mencionados. Maiores temperaturas de polimerização implicam maiores taxas de decomposição dos iniciadores; ou seja, uma maior quantidade de espécies radicalares a atacar o monómero que não reagiu e implica ainda um maior grau de colisão entre radicais, aumentando a taxa de término de cadeia por mecanismos de transferência de radicais. A temperatura de polimerização tem ainda um significativo efeito sobre a porosidade das partículas obtidas, isto é, menores temperaturas de polimerização implicam maiores valores de porosidade da partícula. <sup>[16],[22],[23],[30]</sup>

#### **- Velocidade de agitação:**

A agitação é de extrema importância para o processo de polimerização em suspensão. Em conjunto com os agentes de suspensão, a agitação é responsável pela estabilidade da suspensão formada e pelo controlo do tamanho da partícula da resina obtida. A agitação pode ainda ter influência significativa na porosidade e na densidade aparente do produto final. <sup>[1],[12],[29],[30],[31]</sup>

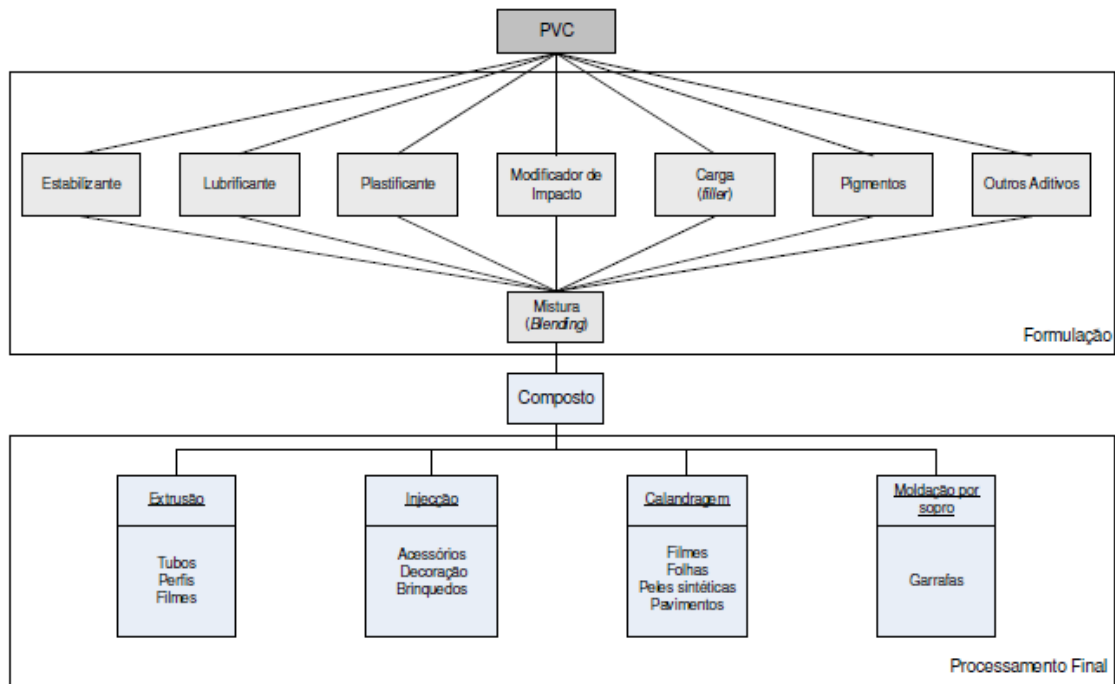
#### **- Conversão:**

Este parâmetro condiciona a definição da morfologia das partículas finais (porosidade versus densidade), bem como a produtividade reaccional. <sup>[22],[30]</sup>

### **1.2.11. Processamento e aplicações do poli(cloreto de vinilo)**

Devido à possibilidade de aditivção do PVC com outros compostos químicos numa etapa pós-polimerização, este acaba por abarcar uma imensa gama de produtos finais. O relativo baixo preço de mercado e um bom desempenho nas aplicações finais, acabam por justificar plenamente o sucesso comercial deste polímero.

O processo de aditivção e mistura de outros compostos é normalmente designado por “formulação” e o polímero formulado, assim resultante, é habitualmente designado por “composto”. <sup>[7]</sup> Na Figura 1.25 vemos representado de forma genérica as etapas de formulação do PVC e de alguns tipos de processamento final.



**Figura 1.25: Representação genérica da formulação de PVC e alguns tipos de processamento final.** <sup>[47]</sup>

Numa formulação base típica de PVC são utilizados os seguintes componentes:

- PVC: polímero base, seleccionado de acordo com o processo de fabrico (suspensão, emulsão, massa, ...) e com o valor-*K*. Normalmente valores -*K* na ordem de 57-60, são usados em aplicações rígidas através de processos de injeção. Ao invés, valores-*K* de 70 ou superiores, são usados em aplicações flexíveis com processos de extrusão. Os valores-*K* médios, na ordem dos 66-68, são dedicados também a produtos rígidos através do processo de extrusão. <sup>[23]</sup>

- Lubrificante: têm como função a melhoria do escoamento durante o processamento do polímero. Podem ser externos ou internos, quando reduzem a fricção das partículas primárias no decorrer do processo de fusão. <sup>[7]</sup>

- Plastificante: conferem flexibilidade ao PVC. Trata-se de compostos com parâmetros de solubilidade semelhante ao polímero, normalmente ésteres com cadeia C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, como por exemplo: ftalatos, adipatos e fosfatos. A escolha do plastificante ou mistura de plastificantes acaba por determinar as características do produto final, tais como: flexibilidade *versus* rigidez, resistência à chama, compatibilidade com utilização final (migração). <sup>[23]</sup> A utilização do plastificante, assim como os mecanismos subjacentes à interacção com o PVC é um dos objectivos deste trabalho.

- Modificador de impacto: destinam-se à melhoria das propriedades finais e ao tipo de acabamento. São normalmente copolímeros do tipo etileno-acetato de vinilo (EVA), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), borrachas acrílicas ou poli(etileno) clorados. Não se conhece inteiramente o mecanismo de interacção com o PVC mas estão perfeitamente identificadas as vantagens na respectiva utilização. <sup>[22]</sup>

- Carga (“*filler*”): têm como objectivo primordial a redução do custo (substituição de polímero), embora possam conduzir a alterações de propriedades mecânicas (rigidez, resistência à abrasão e compressão, estabilidade dimensional). Usualmente são de natureza mineral, como seja o carbonato de cálcio, caulinos ou talco. [23]

- Estabilizantes: tem como função a melhoria da estabilidade térmica do PVC. São substâncias altamente reactivas que, na presença de reacções de eliminação, substituem os grupos clorados instáveis, resultantes dos erros estruturais na macromolécula. Também, desempenham um papel na neutralização do HCl, prevenindo a oxidação e, assim, promovendo a saturação das cadeias. [7]

- Outros aditivos: pigmentos (cor), anti-estáticos, anti-oxidantes, biocidas, agentes de expansão, agentes de anti-brilho, negro de fumo, retardantes de chama, etc. [22],[23]

A etapa de produção do composto é indissociável das propriedades do polímero que foram adquiridas na polimerização, razão pela qual a formulação, no tipo de aditivos e condições processuais, continua a ser fundamental para a aplicação final.

A fase de transformação do composto (polímero e aditivos) no artigo final envolve, quase sempre, a aplicação de calor e tensão de corte num processo designado por “gelificação”, no qual os aglomerados das partículas são destruídos até à sua estrutura elementar (partículas primárias). Ou seja, forma-se um gel homogéneo onde a interacção inter-partícula é praticamente inexistente. Com a aplicação progressiva de calor e tensão de corte, tipicamente entre os 180-210°C, as partículas primárias são também destruídas, dando lugar a uma fase continua razoavelmente homogénea. A partir deste ponto, existe uma elevada interacção molecular que dá origem a um fluxo de características viscoelásticas e permite, assim, a moldagem no artigo final.

Normalmente, as diferentes fases de processamento podem ser estudadas num reómetro especialmente desenhado para o efeito – reómetro de Brandender- no qual são obtidas curvas do binário em função do tempo, como a que se representa na Figura 1.26.

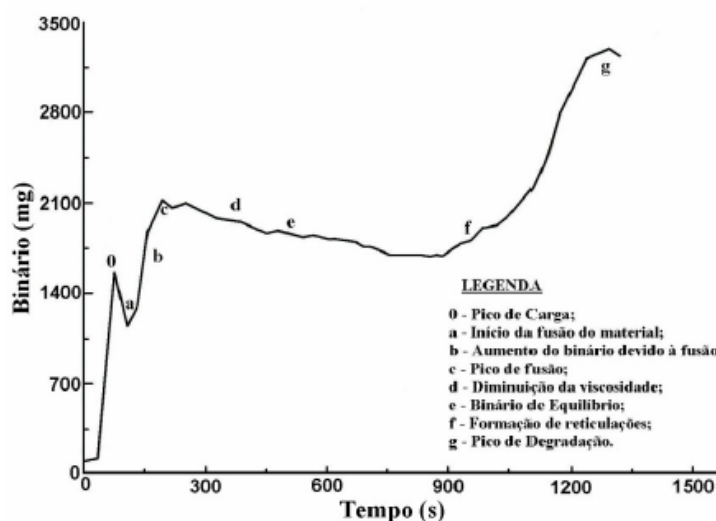


Figura 1.26: Curva típica de processamento de poli(cloreto de vinilo). [9]

## 1.3. Plastificantes

No último século a engenharia de plásticos fez progressos significativos na produção de novas invenções de componentes em diversas indústrias, conseguindo penetrar em mercados anteriormente dominados pelos metais. O aumento continuado do uso dos plásticos, estimado em cerca de 5% ao ano, depende da descoberta de materiais com propriedades únicas e seguras que possam ter um uso eficiente e uma produção economicamente viável. Devido à estrutura praticamente ilimitada dos polímeros e à diversidade de formulações possíveis, o campo de aplicação dos plásticos continua a crescer conjuntamente com a inovação tecnológica.

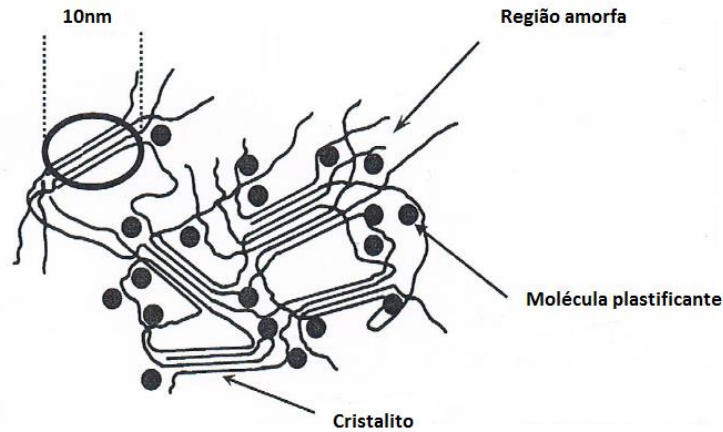
Quer em termos técnicos, quer em termos económicos, os aditivos são cada vez mais uma parte importante dos polímeros industriais. Os plastificantes representam globalmente um terço dos aditivos plásticos presentes no mercado em termos de consumo.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês IUPAC) define um plastificante como uma substância ou material incorporado num material (geralmente um plástico ou elastómero) para aumentar a sua flexibilidade, trabalhabilidade ou distensibilidade. Um plastificante pode reduzir a viscosidade de fusão, baixar temperaturas de uma transição de segunda ordem ou até mesmo o módulo de elasticidade do produto.<sup>[34],[37],[39],[40]</sup> Além disso são substâncias orgânicas inertes e com uma pressão de vapor baixa, usadas sobretudo para aumentar a flexibilidade estrutural. Os plastificantes têm vindo a ser examinados em relação a possíveis riscos que possam provocar quer, em termos ambientais quer em termos de riscos para a saúde humana. Em consequência, e de forma a responder aos diversos desafios da actualidade, foi necessário proceder ao desenvolvimento de novos plastificantes.<sup>[34],[40]</sup>

### 1.3.1. Mecanismos de plastificação

Semon<sup>[10]</sup> descobriu plastificantes externos para o PVC quando tentava aumentar a adesão do polímero ao metal por desidrohalogenação em solventes com alto ponto de ebulição. Alguns destes solventes acabaram por se tornar plastificantes.

A maioria do plastificante reside na parte amorfa do polímero como podemos verificar por análise da Figura 1.27 existindo posteriormente a solvatação das cadeias poliméricas e a quebra das ligações polares (um plastificante altamente activo pode quebrar alguns dos cristalitos menores e imperfeitos). Sendo que muitos dos cristalitos permanecem intactos, a estrutura fundida é uma rede com regiões flexíveis plastificadas, unidas através de cristalitos mais pequenos. Sem cristalinidade a flexibilidade no PVC não poderia existir, e a sua importância para a indústria seria menor. Nas regiões amorfas, a plastificação ocorre devido à interacção entre a parte polar do plastificante e a cadeia do PVC, resultando numa redução das ligações polares.



**Figura 1.27: Representação esquemática da estrutura molecular do PVC flexível.**

O PVC tem uma vasta gama de propriedades mecânicas e os plastificantes podem constituir 15-50% da formulação do PVC. As propriedades podem ser adaptadas às exigências do mercado ao alterar-se o tipo e quantidade de plastificante. Aumentando a concentração de plastificante, aumenta a flexibilidade, diminui a resistência à tracção indo assim reduzir a dureza e a densidade. Apesar de o PVC não se queimar, a adição de plastificante vai aumentar a sua inflamabilidade.

Existem diversas teorias para explicar a plastificação do PVC, sendo que algumas têm ganho mais força que outras.

A teoria da “lubrificação” foi desenvolvida por Kilpatrick, Clark e Houwink entre outros.<sup>[38],[40]</sup> À medida que se fornece calor à mistura (polímero + plastificante), as moléculas de plastificante migram, por difusão, para a estrutura polimérica, provocando um enfraquecimento das interligações polímero-polímero, normalmente forças do tipo de Van der Waals. Como consequência, o plastificante actua na formação de uma estrutura mais flexível, permitindo uma diminuição na temperatura de transição vítrea (Tg).<sup>[10],[38],[40]</sup>

A teoria “gel” de plastificação foi desenvolvida por Aiken entre outros<sup>[40],[41]</sup> e aplica-se a polímeros amorfos. Esta teoria sustenta que as moléculas do polímero têm uma ligação fraca e em intervalos variáveis. A adição de plastificante vai aumentar o movimento aleatório das cadeias de polímeros nas regiões não associadas do polímero. Aiken pensou que as estruturas de gel podiam ser formadas por relações intermoleculares permanentes ou por ligações que se formam e desaparecem de um modo dinâmico pelos plastificantes solvatados, ocorrendo posteriormente a dessolvatação dessas áreas. Esta teoria pressupõe que os plastificantes actuem sobre as ligações dipolo-dipolo e forças van der Waals, atenuando-as e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. A atenuação destas interacções ocorre uma vez que as moléculas de plastificante, ao posicionarem-se entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas. A força de atracção electrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas eléctricas; portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atracção entre as cadeias, flexibilizando o polímero. Noutras palavras, a presença das moléculas do plastificante, no meio das



cadeias poliméricas de PVC, vai promover a quebra das ligações dipolo-dipolo entre estas, criando assim novos dipolos entre o PVC e o plastificante. <sup>[10],[40],[41]</sup>

Na teoria do “volume livre”, este é definido como o espaço microscópico disponível na matriz polimérica. Quando se ultrapassa a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de um polímero, verifica-se, a nível microscópico, um aumento da liberdade molecular, com o conseqüente incremento no volume livre. Nesta fase ao adicionar plastificante, o volume livre entre as moléculas de polímero volta a aumentar, permitindo uma nova “liberdade” molecular, tornando o PVC num material flexível, aproximando-se da denominada borracha convencional.

A teoria cinética da plastificação, vê a associação entre o polímero e o plastificante como transiente e em constante mudança, i.e., forma associações, desaparece, e volta a formar. Alguns plastificantes formam associações com o polímero mais fortes que outras. Para baixas cargas de plastificantes a associação predominante é plastificante-polímero. Para níveis altos de plastificante a associação predominante é plastificante-plastificante.

O modelo matemático de plastificação, desenvolvido por Mauritz e Storey, <sup>[10]</sup> tem como base a tentativa de prever o TGA de um PVC plastificado a partir das temperaturas de transição vítrea do polímero e do plastificante. A eficiência do plastificante para reduzir esta temperatura de transição vítrea é baseada nas características estruturais do plastificante tal como o comprimento da ramificação das cadeias laterais. <sup>[10],[38]</sup>

### **1.3.2. Características essenciais dos plastificantes**

Para que uma substância seja considerada um bom plastificante, ele deve possuir algumas características essenciais, tais como:

- Permanência: está relacionada com a volatilidade, com a resistência à migração e à extracção por água, óleos, solventes, gorduras e combustíveis. É necessário que o plastificante, além de ter uma pressão de vapor baixa, tenha também uma taxa de difusão no polímero baixa. A baixa volatilidade evita que haja a libertação de vapores durante o processamento e melhora também as características a longo prazo do material plastificado, especialmente quando sujeito a altas tensões e temperaturas durante o uso. Nessas condições, há sempre o risco de haver degradação térmica, originando produtos de decomposição com baixa massa molar e vai induzir a degradação do polímero-base. As principais conseqüências deste efeito são, mudança de coloração, formação de superfície pegajosa e odores.

- Compatibilidade: depende da polaridade da molécula do plastificante e da sua configuração molecular; a compatibilidade é função da atracção relativa entre o polímero e o plastificante, podendo ocorrer interacções do tipo dipolo-dipolo ou pontes de hidrogénio entre as moléculas do polímero e do plastificante adicionado. É comum a ocorrência de separação de fases, seja logo após a mistura ou durante o uso do artigo na forma de gotas na superfície da peça, devido à incompatibilidade.

- Eficiência: está relacionada com o poder de solvatação do plastificante, pois quanto maior o poder de solvatação, maior a capacidade de flexibilidade do PVC, ou seja, para se alcançar determinada dureza, quanto maior a sua eficiência ou poder de solvatação, menor será a quantidade de plastificante necessária. <sup>[42],[43]</sup>

### 1.3.3. Interação PVC-plastificantes

Todos os modelos de plastificação do PVC implicam alguma interação química entre o plastificante e o polímero. Os plastificantes devem ser atraídos para os polímeros provocando uma modificação quase tão forte como as outras moléculas do plastificante. Sem este tipo de interações plastificante-polímero, os plastificantes tenderiam para a auto-associação, formando aglomerados cada vez maiores no interior do PVC e podendo eventualmente libertar-se para fora do polímero. Felizmente, cada unidade de repetição na cadeia do polímero de PVC contém uma ligação polarizada de carbono-cloro. Esta característica estrutural torna possível que as partes polares da molécula de um plastificante (e.g., o anel aromático e as ligações de éster num éster de ftalato) interactuem com o polímero através das forças Van der Waals e interações dipolo-dipolo. <sup>[10]</sup> No PVC plastificado, estas interações permitem que os plastificantes nos produtos flexíveis possam solvatar a parte amorfa do polímero mas não a parte cristalina do polímero à qual está fortemente associada. Estas ligações cristalinas entre as moléculas do polímero fazem com que a flexibilidade do PVC seja semelhante às ligações cruzadas nos elastómeros ou às ligações cruzadas nas olefinas termoplásticas. Elas aumentam o módulo de elasticidade do polímero dando assim à sua forma tensa alguma memória para a sua forma original. <sup>[10],[49]</sup>

As interações entre o PVC e o plastificante, começam aquando da sua mistura. O plastificante inicialmente vai envolver as partículas da resina e posteriormente adiciona-se calor externamente (sendo este calor gerado através da fricção que pode resultar da mistura ou então do calor transmitido pelas paredes da misturadora) difundindo-se em solvatos na parte amorfa do polímero de PVC. O calor fornecido é normalmente suficiente para aumentar a temperatura do PVC até à T<sub>g</sub> (aproximadamente 80 °C), apesar de ser insuficiente para conseguir aumentar a temperatura muito para além dos 110 °C. A esta temperatura as resinas podem começar a sinterizar. Quando o plastificante é mal disperso, a parte amorfa do polímero nalguns pontos da mistura não sofre a solvatação, conduzindo à exsudação.

Com o calor adicionado, os plastificantes dissolvem (embora parcialmente) as partes cristalinas do polímero. Dependendo da força de solvatação do plastificante, é necessário normalmente temperaturas de 150-180 °C. Tipicamente, o PVC não é completamente fundido: a resina de suspensão do PVC plastificado, flui por exemplo, através da zona final de uma extrusora em partículas primárias. Estas partículas contêm feixes de cerca de 10 milhões de moléculas do polímero de PVC e com o seu arrefecimento a sua estrutura vai ser estabelecida. As estruturas cristalinas reformulam-se rapidamente no início e continuam até 48 horas; então as estruturas cristalinas estarão presentes no produto final com o mesmo grau com que estavam quando se encontravam na resina do PVC. <sup>[10],[49]</sup>

#### 1.3.4. Medição das interações do PVC-plastificante

Os plastificantes podem ser de dois tipos: primários e secundários. Os plastificantes primários são os aditivos responsáveis por tornar o PVC flexível e são materiais que podem funcionar sem aditivos adicionais. As principais funções dos plastificantes já foram anteriormente descritas. Os plastificantes secundários por si só não são completamente compatíveis com o polímero. Daí que para se tornar compatível estes usam-se somente na presença do plastificante primário.

Alguns métodos experimentais também têm sido usados para avaliar a força de interação do PVC com o plastificante. A espectroscopia de infravermelho (FTIR) é um método que permite medir o deslocamento espectral do grupo carbonilo do plastificante (assumindo que o plastificante é um éster) e da ligação presente na resina de PVC, carbono-cloro. As frequências de absorção do grupo carbonil e da ligação carbono-cloro podem ser deslocadas para frequências com comprimentos de onda mais baixos quando os grupos ésteres interagem com o PVC.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido tem também sido usada para estudar as interações entre o PVC e o plastificante.

Alguns dos métodos experimentais não espectrométricos usados para estudar as interações entre o PVC e o plastificante incluem testes com um reómetro de torque, gelificação a quente, etc..<sup>[10]</sup>

#### 1.3.5. Aplicações dos plastificantes

Nas últimas oito décadas, mais de 20000 compostos foram testados como plastificantes de PVC. Actualmente, são produzidos cerca de 300, dos quais cerca de 100 possuem alguma importância comercial.

A primeira função dos plastificantes é o aumento da flexibilidade e da facilidade de processamento dos polímeros, diminuindo a temperatura de transição de 2ª ordem. Os plastificantes, geralmente de baixo peso molecular, formam ligações secundárias com a cadeia do polímero, contribuindo para um aumento da separação entre as diversas cadeias. Isto significa que os plastificantes reduzem a ligação da cadeia secundária polímero-polímero, fornecendo assim uma maior mobilidade para as macromoléculas, resultando num material mais suave e mais facilmente deformável.

Os plastificantes são incorporados na parte amorfa do polímero, sendo que a estrutura e o tamanho da parte cristalina permanece inalterada.<sup>[10],[39]</sup> Os plastificantes têm como objectivo reduzir: módulo, elasticidade, tracção, resistência, dureza, densidade, viscosidade, temperatura de transição vítrea, capacidade electrostática e resistividade superficial do polímero. Simultaneamente, aumentam a flexibilidade, o alongamento à ruptura, a resistência, a constante dieléctrica e o factor de potência do polímero.

O plastificante ideal deve ter uma compatibilidade elevada com o polímero, ser estável quer em temperaturas altas ou baixas, com uma lubrificação suficiente ao longo de uma ampla faixa de temperaturas, insensível à radiação ultravioleta, resistente à

lixiviação e migração, barato, versátil, e deverá cumprir as regulamentações em termos de segurança e toxicidade. Hoje em dia existe no mercado uma diversidade de plastificantes com uma vasta gama de atributos e aplicações específicas indo de encontro às necessidades das diferentes aplicações.<sup>[34],[39]</sup>

Os plastificantes podem ser classificados como internos ou externos, no caso de ser um plastificante externo este não fica ligado às cadeias do polímero através de ligações primárias e pode ser posteriormente perdido através da evaporação, migração ou extracção. Por outro lado, o plastificante interno é parte inerente da cadeia polimérica e uma parte final do produto. Para ambos os tipos de plastificantes existe sempre uma marca, a dependência da temperatura nas propriedades do material, sendo que é mais pronunciado para os plastificantes internos. Os plastificantes internos, contudo, têm um problema em manter a estabilidade dimensional a altas temperaturas.

Isto já foi dito antes... Podemos dividir os plastificantes em dois tipos: primários e secundários. Os plastificantes primários possuem alta compatibilidade com o PVC e não é necessário serem misturados com outros plastificantes. Enquanto os secundários possuem em média, boa compatibilidade com o PVC e são uma normalmente uma mistura de vários plastificantes primários, visando a obtenção de propriedades específicas, aumentar o desempenho ou reduzindo os custos da formulação.<sup>[34]</sup>

Os polímeros plastificados mais frequentes incluem o PVC, o polivinil butiral (PVB), o álcool polivinílico (PVA), o acrílico, a celulose moldada, as poliamidas e certas copoliamidas. O grau de plastificação dos polímeros é bastante dependente da estrutura química dos plastificantes, incluindo a composição química, peso molecular e os grupos funcionais. Os plastificantes com um peso molecular baixo e um reduzido número de grupos polares conferem normalmente uma flexibilidade e uma plastificação elevadas.

Normalmente os plastificantes são escolhidos atendendo aos seguintes critérios:

- compatibilidade do plastificante com um dado polímero;
- características de processamento;
- propriedades térmicas, eléctricas e mecânicas do produto final;
- resistência à água, químicos, radiação solar, intempéries, sujidade, microorganismos;
- toxicidade;
- relação volume\custo.

### 1.3.6. Introdução aos plastificantes abordados no projecto

#### 1.3.6.1. Ftalatos

Os ftalatos são usados para a produção de diversos artigos no campo da medicina, como por exemplo tubos de transfusões e sacos para o sangue e urina, sendo também utilizados na produção de brinquedos, cortinas de casa de banho, chão de cozinha entre outras aplicações.

Devido a razões termodinâmicas, e por não existir nenhuma ligação covalente entre os ftalatos e o PVC, estes aditivos tendem a migrar para a superfície dos artigos. <sup>[35],[39],[50]</sup> Como consequência desta migração, vai ocorrer uma perda progressiva das propriedades iniciais complementada com uma dispersão dos ftalatos pelo meio ambiente, tornando-se assim um perigo para a saúde humana caso estes artigos sejam usados em aplicações biomédicas ou em brinquedos.

O dioctil ftalato (DOP), também designado por Bis(2-etilhexil) ftalato (DEHP), foi durante anos o plastificante mais utilizado no PVC. A exposição aos ftalatos mostra-nos que existe dano nos tecidos humanos, tais como, hipófise, fígado e testículos. Além disso os produtos metabólicos do DOP são potenciais agentes cancerígenos. Como resultado, foram desenvolvidas diversas abordagens no sentido de reduzir a migração dos plastificantes do PVC flexível para o ambiente. Algumas das estratégias requerem a modificação da superfície dos artigos de PVC através da utilização de peróxidos, azidas, sulfitos ou acrilatos. <sup>[35],[40]</sup> Alguns estudos <sup>[36],[37]</sup> concluem que existem diferenças entre os diversos ftalatos, desde a sua performance, custo e segurança. As autoridades científicas conseguem distinguir uma diferença nas propriedades toxicológicas entre produtos de grande peso molecular e baixo peso molecular. Sendo que a avaliação feita aos ftalatos e respectivas alternativas deverá verificar se tem um risco associado e deve-se usar as mesmas condições padrão de segurança.

A estratégia mais eficaz para resolver os problemas da migração dos plastificantes é a ligação do aditivo por uma ligação covalente à cadeia polimérica. O PVC pode ser modificado quimicamente através da substituição nucleofílica dos átomos de cloro por outros compostos. Os compostos aromáticos com um grupo tiol (-SH) são os mais eficientes nucleófilos. <sup>[35]</sup>

Os três ftalatos utilizados no presente trabalho foram o DIDP<sup>®</sup>, DINP<sup>®</sup> e o DOTP<sup>®</sup>:

##### - *Diisononil ftalato (DINP)*

O DINP é usado essencialmente para melhorar a flexibilidade do PVC em diversos produtos presentes no mercado, sendo actualmente usado como substituto do DOP em diversas aplicações tais como fios e cabos, pisos, mangueiras, entre outras. Estudos de toxicidade <sup>[50]</sup> mostraram que o DINP é, para as concentrações usadas industrialmente, não tóxico.

**- Diisodecil ftalato (DIDP)**

O DIDP é usado sobretudo na indústria transformadora de PVC para produção de cabos eléctricos, interiores de automóveis e pavimentação em PVC. Estudos efectuados não conseguiram provar qualquer relação directa entre a exposição do ser humano ao DIDP e perigosidade para a saúde pública. <sup>[50]</sup>

**- Dioctil tereftalato (DOTP)**

Este plastificante é seguro para o meio ambiente comparado com a maioria dos ortoftalatos. O seu uso na indústria transformadora de PVC é sobretudo em aplicações destinadas à moldagem, revestimento e extrusão. <sup>[51]</sup>

### 1.3.6.2. Adipatos

Os adipatos utilizados neste projecto foram o DIDA<sup>®</sup> e o DOA<sup>®</sup>:

**- Diisodecil adipato (DIDA)**

O DIDA é um plastificante monomérico primário cuja propriedade principal é oferecer uma boa flexibilidade a baixa temperatura devido ao seu ponto de congelamento ser baixo, oferecendo assim uma boa estabilidade para o frio. É utilizado em inúmeras aplicações na indústria transformadora de plástico devido à sua acção de manter flexibilidade do PVC a baixas temperaturas. As aplicações mais importantes são: couro artificial devido ao seu toque de suavidade, película de filme usado na alimentação e adesivos e tintas para baixas temperaturas entre outros. <sup>[52]</sup>

**- Di(2-etilhexil) adipato (DOA)**

O DOA é um plastificante altamente eficiente que transmite uma boa flexibilidade a temperaturas baixas e uma elevada resistência ao impacto. É usada extensivamente em aplicações que tenham contacto com alimentos.

Para além da sua elevada eficiência e contribuição para as propriedades do vinil é quimicamente estável a baixas temperaturas e resistente à descoloração por exposição prolongada ao calor e à luz ultravioleta. A combinação da baixa viscosidade e eficiência fornece uma excelente secagem da mistura e do processamento do PVC com o plastificante. <sup>[53]</sup>

### 1.3.6.3. Trimelitados

Os trimelitados usados neste projecto foram os TM 8-10<sup>®</sup>, TM8<sup>®</sup> e o TMO<sup>®</sup>:

**- 1,2,4-Benzenetricarboxylic acid, mixed decyl and octyl triesters (TM 8-10)**

O TM 8-10 é plastificante quase incolor e um líquido oleoso, sendo livre de matérias estranhas. É um plastificante monomérico ramificado para homopolímeros de vinil. O

uso deste plastificante é indicado para áreas em que o produto final necessita de ter uma volatilidade extremamente baixa. <sup>[53],[56]</sup>

**- *Tri-n-octyl trimelitate (TM8)***

O TM8 é um plastificante, baseado no anidrido trimelítico (TMA) e é usado para cabos que suportem altas temperaturas, folhas de vinil para o interior de carros que atendem a rigorosas especificações em relação ao embaciamento do pára-brisas.

Embora sendo um plastificante baseado em TMA e n-octanol e apesar de ser isómero de um dos trimelitados mais usados: o TOTM (ou TMO), o TM8 oferece uma melhor flexibilidade ao PVC para temperaturas baixas e também uma baixa volatilidade. <sup>[56]</sup>

**- *Tris (2-ethylhexyl) trimelitate (TMO)***

O TMO é um plastificante monomérico primário muito útil em PVC e outros termoplásticos que tenham cloro na sua estrutura química, para que possam suportar uma temperatura de 105°C. Algumas das propriedades deste plastificante são: elevado ponto de ebulição, baixa volatilidade, não potencia a migração, é extremamente resistente aos oxidantes corrosivos em meio aquoso. Em contrapartida é bastante sensível a óleos e hidrocarbonetos. Devido a ter um ponto de ebulição muito alto e um ponto de congelação muito baixo este plastificante aguenta uma ampla gama de temperaturas e uma maior resistência ao envelhecimento.

O TMO é utilizado em inúmeras aplicações na indústria transformadora de plásticos. Por exemplo, devido à sua elevada resistividade eléctrica é utilizado na produção de revestimentos de cabos eléctricos, na indústria automóvel, sendo também um bom plastificante para emulsões acrílicas e tintas. <sup>[52]</sup>

#### **1.3.6.4. Plastificantes Alternativos**

Apesar de a *International Agency of Research on Cancer (IARC)*, órgão científico ligado à Organização Mundial de Saúde, ter classificado o ftalato DOP ou DEHP como espécie não causadora de cancro nos seres vivos, o uso destes plastificantes tem vindo a ser cada vez mais restrito.

Actualmente a investigação tem como objectivo encontrar plastificantes alternativos aos descritos para utilização no campo da medicina assim como encontrar novas aplicações e mercados para os plásticos. Foram já propostas diversas alternativas de novos plastificantes. Apesar de algumas oferecerem uma boa compatibilidade com os polímeros, outras apresentam uma migração lenta e uma tendência para a lixiviação. Contudo existem algumas limitações ao uso dos novos plastificantes. Por exemplo, falta de informação, custos elevados e propriedades mecânicas diferentes das dos plastificantes tradicionais. Daí ser necessário um estudo continuado na busca de novos plastificantes que satisfaçam, quer o mercado, quer as normas de saúde e ambiente. <sup>[34]</sup> Deste grupo de novos plastificantes, estudaram-se neste trabalho o DINCH<sup>®</sup> e o V-ZICLUS<sup>®</sup>:

**- 1,2-Cyclohexane dicarboxylic acid, di-isononyl ester (DINCH)**

O DINCH é um plastificante incolor que foi desenvolvido para uso em aplicações que envolvem o manuseamento humano, isto é, produtos médicos, brinquedos e embalagens alimentares.

O DINCH é também adequado para o uso com PVC e outros polímeros polares, sendo compatível com todos os plastificantes monoméricos usados normalmente com o PVC. Na maioria dos casos apenas uma formulação secundária e um ajuste dos parâmetros de processamento são necessários para processar compostos flexíveis de PVC. Ao comparar-se o DINCH com o DOP e o DINP, aquele plastificante oferece um melhor desempenho a temperaturas baixas e em aplicações contendo plastisóis apresenta uma baixa viscosidade inicial baixa e melhor estabilidade da viscosidade. <sup>[53]</sup>

**- V-ZYCLUS®**

O V-ZYCLUS é um plastificante produzido à base de óleo de soja epoxidado, sendo uma alternativa futura como substituinte do plastificante DOP. Alguns dados <sup>[65]</sup> mostram-nos que o alongamento na ruptura, resistência à tracção e o módulo da tensão são semelhantes aos obtidos por outros compostos. Além disso testes mais recentes, mostraram que o V-ZICLUS oferece uma melhoria no grau de retenção das propriedades mecânicas após acelerar-se o envelhecimento por 7 dias a 100°C, sendo a migração do plastificante oito vezes inferior à do DOP. O plastificante V-ZICLUS é 5 vezes menos volátil e tem perdas consideravelmente menores nos testes padrão de imersão, quando comparado com plastificantes semelhantes.



## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Na tabela 4.1 estão indicadas as resinas de PVC utilizadas neste projecto bem como os respectivos valores-k, situados entre 70 e 80. As oito resinas estudadas são homopolímeros com um grau de polimerização elevado, encontrando-se neste grupo as resinas da marca VICIR, produzidas pela CIREs, sendo as restantes fabricadas por outras empresas do grupo ShinEtsu e por empresas concorrentes.

Tabela 2.1: Resinas de PVC utilizadas durante o projecto e respectivos grades.

Resina	Grade
VICIR S1200	K70
ShinEtsu S7016	K70
Etinox 650	K70
Solvin 670	K70
VICIR S1500	K74
Vinnolit S4080	K74
VICIR S2000	K80
Vinnolit S4099	K99

Nas tabelas 2.2 a 2.5 estão representados todos os plastificantes utilizados neste projecto assim como algumas das suas características.

Tabela 2.2: Características dos ftalatos.

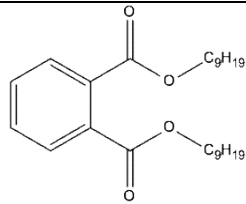
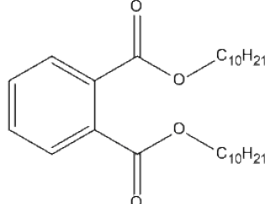
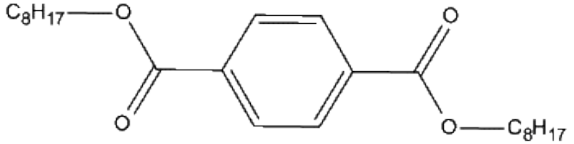
Plastificante	Fórmula Molecular	$\mu$ (23°C) Pa.s	Estrutura Molecular
DINP	$C_{26}H_{42}O_4$	0,078	
DIDP	$C_{28}H_{46}O_4$	0,104	
DOTP	$C_{24}H_{38}O_4$	0,074	

Tabela 2.3: Características dos adipatos.

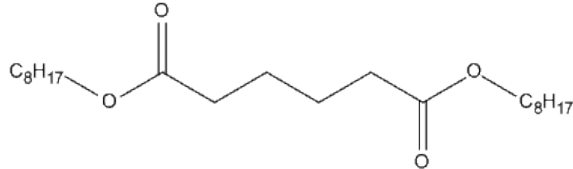
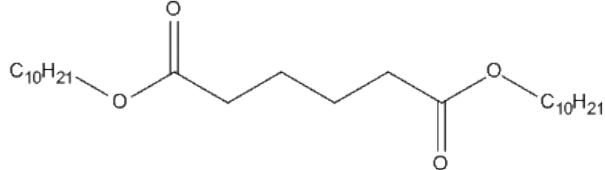
Plastificante	Fórmula Molecular	$\mu$ (23°C) Pa.s	Estrutura Molecular
DOA	$C_{22}H_{42}O_4$	0,012	
DIDA	$C_{26}H_{50}O_4$	0,024	

Tabela 2.4: Características dos trimelitados.

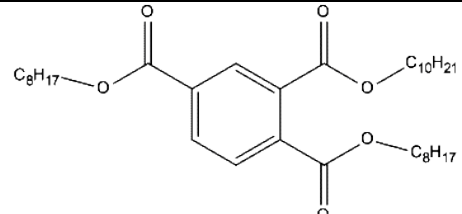
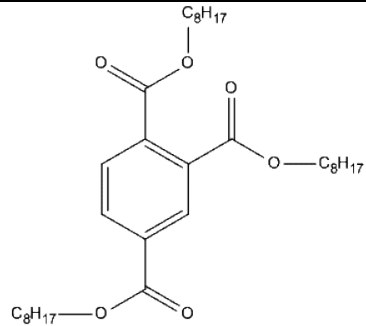
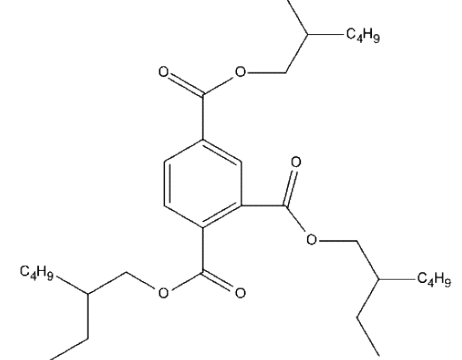
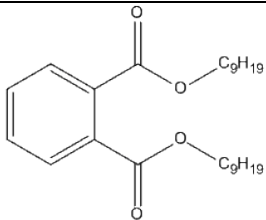
Plastificante	Fórmula Molecular	$\mu$ (23°C) Pa.s	Estrutura Molecular
TM8-10	$C_{41}H_{72}O_6$	0,138	
TM8	$C_{33}H_{54}O_4$	0,103	
TMO	$C_{33}H_{54}O_4$	0,282	

Tabela 2.5: Características de novos plastificantes no mercado.

Plastificante	Fórmula Molecular	$\mu$ (23°C) Pa.s	Estrutura Molecular
DINCH	$C_{26}H_{48}O_4$	0,042	
V-ZICLUS	(*)	0,51	(*) óleo de soja epoxidado [componente principal] + DOA [aditivo]

Todas as resinas e plastificantes foram cedidos pela CIRES e foram usadas sem qualquer purificação adicional.

## 2.2. Métodos

Os ensaios dos métodos de absorção de PVC (quente e à temperatura ambiente) e a reologia, foram sempre feitos em duplicados.

Os diversos equipamentos usados para a execução do presente projecto foram os seguintes, ver tabela 2.6:

Tabela 2.6: Métodos e Equipamentos utilizados no projecto.

Método	Equipamento
Absorção de plastificantes a quente	Reómetro Brabender plasticorder PLE 331 e uma misturadora universal P600
Absorção de plastificante a temperatura ambiente	Centrifugadora Centurion K40
Reologia	Reómetro Stresstech HR
TGA	Analizador termogravimétrico NETZSCH TG209 F3 Tarsus

O Laboratório Analítico e Tecnológico da CIRES está dotado de um vasto conjunto de equipamentos que permitem a caracterização físico-química das amostras de PVC produzidas na instalação industrial. De entre os vários ensaios realizados pelo Laboratório, interessam especificamente para este trabalho os métodos analíticos relacionados com a absorção de plastificantes pelo PVC, que serão descritos em seguida com algum detalhe.

### 2.2.1. Determinação da absorção de plastificante a quente – *dry-up time*

Diferentes tipos de PVC absorvem o plastificante a velocidades diferentes, o que significa que o tempo de mistura varia, assim como as energias térmicas e mecânica necessárias para produzir uma mistura (*blend*) com boas características de escoamento. A capacidade máxima de absorção para produzir uma mistura seca (*dry blend*) é também dependente das características da resina.

Os ensaios de absorção de plastificante a quente são realizados de acordo com o método interno MA.LAB.XX, baseado nas normas DIN 54802 e ISO 4574 e nas recomendações do manual de instruções da *Brabender*. Estes ensaios realizam-se num reómetro Brabender Plasticorder 331, equipado com uma misturadora planetária P600, ilustrados na Figura 2.1. Foi necessário indexar à temperatura do banho termico 93 °C de modo a que a temperatura do óleo à entrada da panela de mistura fosse de 88,5 °C.



Figura 2.1 Brabender Plasticorder PLE 331 equipado com misturadora planetária P600 do lado esquerdo. Lado direito sensor de temperatura à entrada do óleo na misturadora.

Duma forma geral, o processo descreve-se da seguinte forma: uma amostra da resina é misturada num malaxador do tipo planetário do reómetro de torque. Depois de agitada e aquecida é adicionado o plastificante. O princípio de funcionamento destes reómetros baseia-se na medição do binário resultante da resistência que o material oferece à acção de corte dos agitadores, de equipamentos laboratoriais, onde o material é processado em condições perfeitamente controladas e que permitem a simulação de processos industriais.

A capacidade das resinas absorverem plastificantes e produzirem uma mistura seca, em condições de agitação e aquecimento num reómetro de torque, é uma característica das resinas porosas. Esta capacidade é dependente da porosidade das resinas, da sua área superficial, do seu peso molecular, das propriedades físicas do plastificante e das condições de ensaio.

Depois de atingida e estabilizada a temperatura nominal, o PVC é colocado no interior da câmara de mistura, provocando inicialmente um abaixamento da temperatura, para logo de seguida começar a aumentar. A resina é aquecida sob agitação até que se adiciona, de uma forma rápida, o plastificante à temperatura ambiente. Após a adição do plastificante, o binário aumenta rapidamente. Na altura em que o plastificante é adicionado ocorre uma diminuição da temperatura, a qual volta de imediato a subir. Depois da absorção do plastificante o binário diminui rapidamente até ao chamado *dry-point*, em que se considera que o plastificante foi totalmente absorvido pelas partículas de PVC. O tempo de absorção ou *dry-up time* é o tempo  $t$ , que medeia entre o momento de adição de plastificante e o final de absorção. A figura 2.2 dá-nos um exemplo dum gráfico representativo do *dry-up time*.

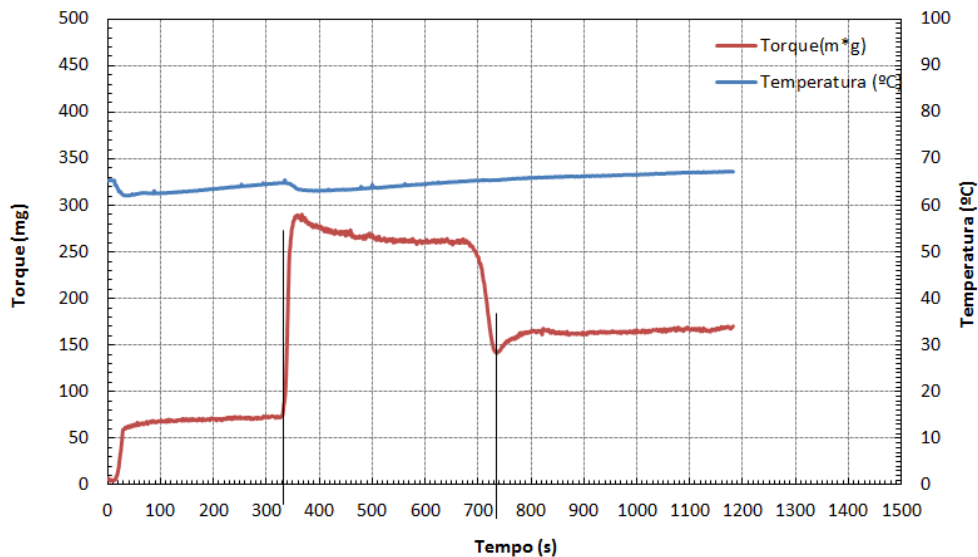


Figura 2.2: Exemplo de um gráfico de *dry-up time* (DUT).

De referir que este método determina apenas a velocidade de absorção do plastificante nas condições de ensaio, não devendo os resultados serem entendidos com o absolutos nem como uma medida directa da porosidade das resinas. <sup>[12],[8]</sup>

### 2.2.2. Absorção de plastificante a frio

Estes ensaios são baseados na norma ASTM D3367-98 e consistem na saturação da resina de PVC com plastificante sendo, posteriormente, retirado o excesso de plastificante não absorvido pelas partículas através da aplicação duma força

centrífuga. A figura 2.3 mostra-nos a centrífugadora onde foram efectuados os ensaios de absorção de plastificante a frio.



**Figura 2.3: Centrífugadora Centurion K40 (lado direito). Cuvetes usadas na centrífugadora (lado esquerdo)**

Neste método, uma amostra de PVC é saturada com plastificante numa cuvette metálica com um pequeno orifício, com uma quantidade de plastificante aproximadamente duas vezes o peso do PVC. De seguida são submetidos ao processo de centrifugação durante um tempo especificado (nos nossos ensaios, 75 minutos). Antes de se introduzir o PVC e o plastificante, é inserido no orifício do nosso tubo metálico uma pequena quantidade de algodão, sendo posteriormente pesado o tubo; o algodão tem como função evitar que os grãos de PVC escapem antes da centrifugação.

De seguida, adiciona-se ao tubo da centrífugadora aproximadamente 10 g de PVC e, por fim, adiciona-se aproximadamente 15 g de plastificante fazendo-se também os respectivos registos. Após as pesagens insere-se o tubo interior de plástico com PVC, resina e algodão no tubo metálico exterior e insere-se na centrífugadora. Após efectuarmos o mesmo procedimento para outros 4 tubos, deixamos a centrifugar por 75 min. Depois de 75 min a centrifugar retiramos os diversos tubos de plástico e pesamos, um a um, o tubo de plástico com o plastificante absorvido por parte do PVC, e calculamos a percentagem total absorvida através da seguinte equação 2.1: <sup>[9], [45]</sup>

$$CPA = \frac{m_1 - (m_2 - m_3)}{m_4} * 100 \quad (2.1)$$

Onde  $m_1$  é massa de plastificante antes da centrifugação,  $m_2$  é a massa de plastificante + massa da resina + massa da cuvette antes da centrifugação,  $m_3$  é a massa do tubo após a centrifugação contendo a resina e o plastificante que foi absorvido, e  $m_4$  é massa da resina antes da centrifugação.

### 2.2.3. Reologia

A palavra reologia é uma palavra originária do grego que significa: *rheo* = deformação + *logia* = estuda. <sup>[59]</sup>

De uma forma geral podemos definir reologia como a ciência que estuda o modo como a matéria flui ou deforma. A deformação num sólido pode ser caracterizada por leis que descrevem a alteração de volume, tamanho ou forma; por outro lado, o escoamento de um fluido, quer no estado gasoso quer no líquido é caracterizado por leis que descrevem a variação contínua da taxa ou do grau de deformação em função da tensão aplicada. <sup>[58],[59]</sup>

Em reologia a classificação entre um material sólido, líquido ou gasoso é determinado pelo número de Deborah, *De*. Este número é uma grandeza adimensional que permite distinguir, em função da sua magnitude, se um determinado material tem um comportamento mais próximo de um líquido ou de um sólido. Esta grandeza pode ser definida pela seguinte equação 2.2:

$$De = \frac{\lambda_r}{t} \quad (2.2)$$

onde  $\lambda_r$  é o tempo necessário para ocorrer algum movimento molecular- tempo de relaxamento,  $t$  o tempo de aplicação da tensão ou deformação, e *De* (numero de Deborah) –é a relação entre as forças elásticas e viscosas que actuam no material.

Pequenos valores de *De* caracterizam materiais que têm tempo para relaxar e, por isso, comportam-se como líquidos. Pelo contrário, os materiais que apresentam um valor elevado do número de *De* estão mais próximos do comportamento de um material sólido. <sup>[58],[59]</sup>

Líquidos com valores menores de  $\lambda_r$  podem comportar-se como sólidos em processos de deformação muito rápidos, em que o  $t \ll \lambda_r$ . Este facto pode ser observado para óleos; por exemplo, quando os motores lubrificados estão parados o material escoo como um fluido viscoso, porque  $t \gg \lambda_r$ , porém, quando estão em movimento o óleo comportar-se-á como um sólido ( $t \ll \lambda_r$ ). <sup>[59]</sup>

No estudo reológico dos plastificantes foi usado um reómetro de torque. As propriedades reológicas dependem dos parâmetros operacionais (por exemplo, temperatura, pressão) e estruturais (por exemplo, massa molar). <sup>[59]</sup> Dos diversos parâmetros que dependem as propriedades reológicas o que foi estudado foi o efeito da temperatura na viscosidade dos plastificantes, visto que segundo a norma ASTM D2396-94 é importante controlar a temperatura do plastificante antes de o adicionar à resina na misturadora. O tempo da mistura do PVC com o plastificante, pode variar até 5.4 s por cada grau Celsius de diferença na temperatura do plastificante. <sup>[8]</sup> O efeito da temperatura provoca alterações na viscosidade dos materiais. De uma forma geral, o aumento da temperatura promoverá um aumento na movimentação molecular fazendo com que haja uma diminuição da viscosidade do material. <sup>[58],[59],[8]</sup>

Nos testes rotacionais a amostra é colocada entre dois pratos paralelos sendo-lhe aplicada uma força controlada. Os pratos estão separados por uma certa altura  $h$ ,

muito inferior às dimensões dos pratos. Quando a força  $F$  é aplicada, paralela ao prato superior (prato móvel) a porção de fluido em contacto com esse prato vai adquirir uma velocidade  $v$ , enquanto a porção de fluido em contacto com o prato inferior (prato fixo) não se move, existindo portanto um gradiente de velocidades na amostra. (figura 2.4)

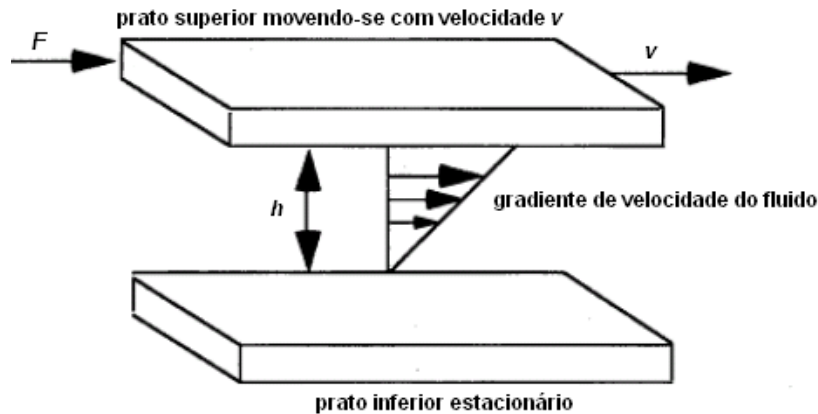


Figura 2.4: Representação da velocidade de corte para pratos paralelos. <sup>[33]</sup>

Se o espaçamento entre os dois pratos for muito pequeno o perfil de velocidades é linear e, portanto, o gradiente é constante. <sup>[33]</sup> Este gradiente é a velocidade de corte (*shear rate*) ( $\dot{\gamma}$ ), que define o quão rápido o material flui; i.e., a resposta intrínseca do material à força aplicada. A força actuante sobre a amostra que provoca o escoamento é denominado de tensão de corte (*shear stress*) ( $\sigma$ ), e define-se como sendo a força necessária para manter o prato superior em movimento à velocidade  $v$  dividida pela área do prato. Assim sendo a velocidade e a tensão de corte estão relacionadas por uma constante de proporcionalidade,

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade, ou seja a medida da resistência do fluido ao escoamento, equação 2.4,

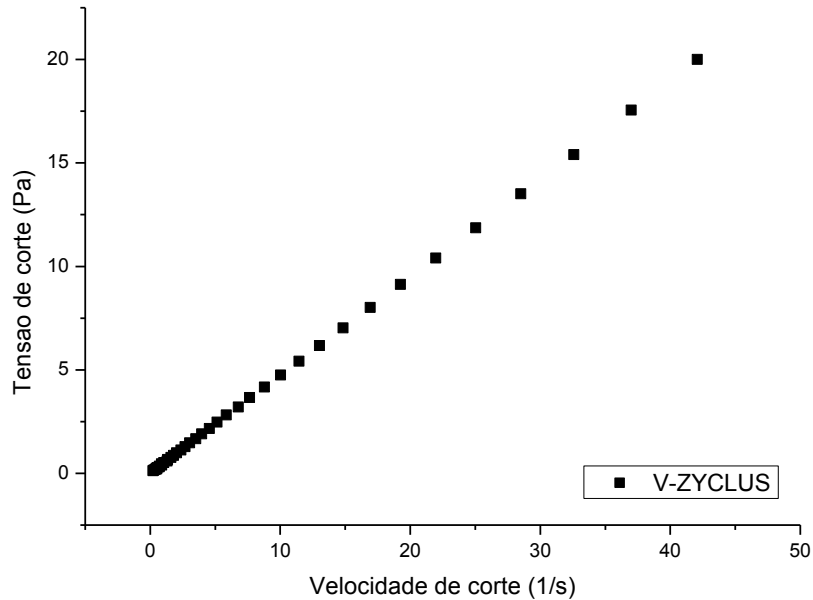
$$\eta = \frac{\text{Tensão de corte}}{\text{Velocidade de corte}} \text{ (Pa.s)} \quad (2.4)$$

Se a viscosidade de mantiver constante com o aumento da velocidade de corte estamos na presença de um fluido Newtoniano. A água e a glicerina são dois exemplos de fluidos Newtonianos, com viscosidades de 1 mPa.s e cerca de 1 Pa.s respectivamente, mantendo-se constante com a variação da velocidade de corte. <sup>[33]</sup> Caso a viscosidade se altere com a variação da velocidade de corte, estamos na presença de um fluido não-Newtoniano como é o caso de soluções coloidais concentradas e soluções de polímero.

Os fluidos não-Newtonianos podem ter um comportamento do tipo pseudo-plástico ou dilatante. No primeiro caso a viscosidade diminui com o aumento da velocidade de corte - isto deve-se a uma quebra na estrutura provocada pelo aumento das forças de

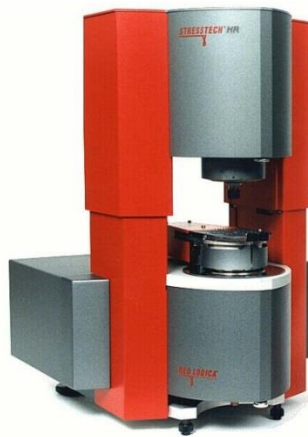


corte que leva ao enfraquecimento das interações existentes entre as diversas moléculas em solução fazendo com que comecem a actuar como moléculas individuais. As amostras de plastificantes utilizadas possuem um comportamento Newtoniano, além da consulta da ficha técnica de cada um dos plastificantes foi efectuado a análise gráfica para cada um deles, como podemos observar na figura 2.5. (em anexo encontram-se alguns exemplos, figura A.1 a figura A.3, a comprovar o comportamento dos plastificantes é Newtoniano)



**Figura 2.5: Representação gráfica de um exemplo de comportamento Newtoniano do plastificante V-ZYCLUS**

Os testes reológicos foram efectuados num reómetro Reologica StressTech (figura 2.6), usando a geometria cone e prato, C25/2 (cone de 25 mm de diâmetro com dois graus de inclinação), com o controlo de temperatura efectuado pelo sistema de banho de água.



**Figura 2.6: Reómetro Reologica StressTech.**

#### 2.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

Termogravimetria é uma técnica térmica onde a massa da amostra é registada em função da temperatura ou do tempo. São frequentemente usados três modos distintos em termogravimetria:

- Termogravimetria isotérmica, na qual a massa da amostra é registada em função do tempo, a temperatura constante;

- Termogravimetria quasi-isotérmica, na qual uma amostra é aquecida até massa constante, numa série de patamares de temperatura;

- Termogravimetria dinâmica, onde a amostra é aquecida com um programa de temperatura predeterminado preferencialmente linear;

Nem todos os eventos térmicos provocam alteração na massa da amostra (por exemplo, fusão, cristalização ou transição vítrea), mas existem algumas exceções importantes que incluem dessorção, absorção, sublimação, vaporização, oxidação, redução e decomposição. A termogravimetria é usada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica dos materiais sob variadas condições e para examinar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra. <sup>[60],[61],[62]</sup>

A degradação de polímeros é um fenómeno complexo e apesar de haver diversas pesquisas realizadas acerca do mesmo, muitos dos aspectos ainda não são suficientemente claros. <sup>[66]</sup> Sabe-se que têm sempre diferentes estabilidades térmicas, e portanto a impressão digital qualitativa proporcionada pela TG na faixa de temperatura desejada, a sua extensão e a cinética da decomposição irá proporcionar um meio rápido de análise para distinguir um polímero de outro sendo somente necessária uma quantidade muito reduzida (1-20 mg) de material. Os ensaios são normalmente realizados sob condições em que a temperatura vai aumentando linearmente ao longo do tempo ou então a amostra é colocada, em condições isotérmicas, a uma temperatura elevada; outros perfis de temperatura mais sofisticados são usados para uma análise da composicional e cinética. Os processos em que não se verifica uma alteração da massa de amostra não são detectados pelo TG. <sup>[62],[21]</sup>

As curvas TG são normalmente representadas com a variação de massa ( $\Delta m$ ) expressa em percentagem no eixo vertical e a temperatura (T) ou tempo (t) no eixo horizontal. <sup>[61]</sup> Na figura 2.7 podemos observar um gráfico típico de TGA para o polímero de PVC:

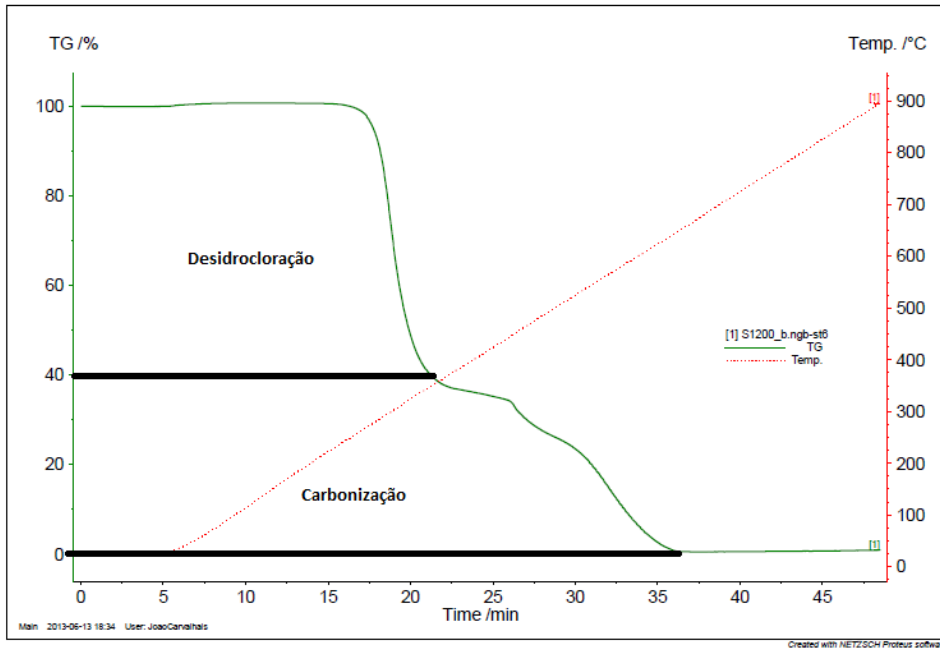


Figura 2.7: Curva típica de TGA para PVC.

Na primeira fase ocorre a desidrocloração do PVC, ocorrendo a formação de ligações duplas, enquanto na segunda fase irá ocorrer a carbonização das estruturas formadas durante a primeira fase. <sup>[21]</sup>

Os ensaios foram efectuados no equipamento TG 209 F3 Tarsus<sup>®</sup>, da NETZSCH (figura 2.8). Para os ensaios com PVC, foram pesados entre 5 e 7 mg do composto e fez-se um varrimento de temperaturas de 30 °C a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Para as misturas de PVC com plastificantes, o varrimento de temperatura foi de 30 °C a 800 °C e a taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Figura 2.8: TG 209 F3 Tarsus<sup>®</sup>, da NETZSCH.

O tratamento de dados foi efectuado através do programa NETZSCH Proteus<sup>®</sup> versão 6.0, além da determinação da opção de cálculo da perda de massa, através da primeira derivada obtemos a temperatura de degradação do material como podemos observar na figura 2.9.

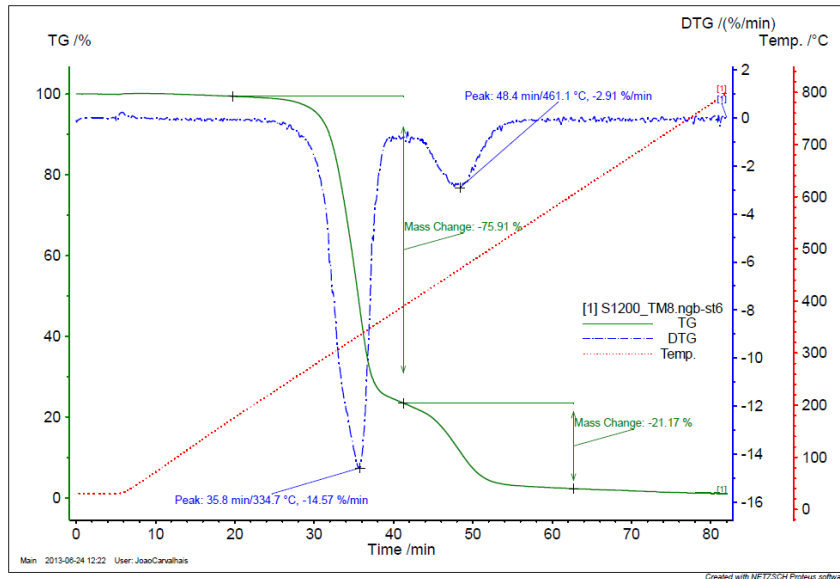


Figura 2.9: Exemplo do cálculo da perda de massa e da temperatura de degradação da amostra num TGA.

Através da opção *onset* no programa Proteus<sup>®</sup> podemos obter a informação da temperatura inicial da degradação do material como podemos observar na figura 2.10.

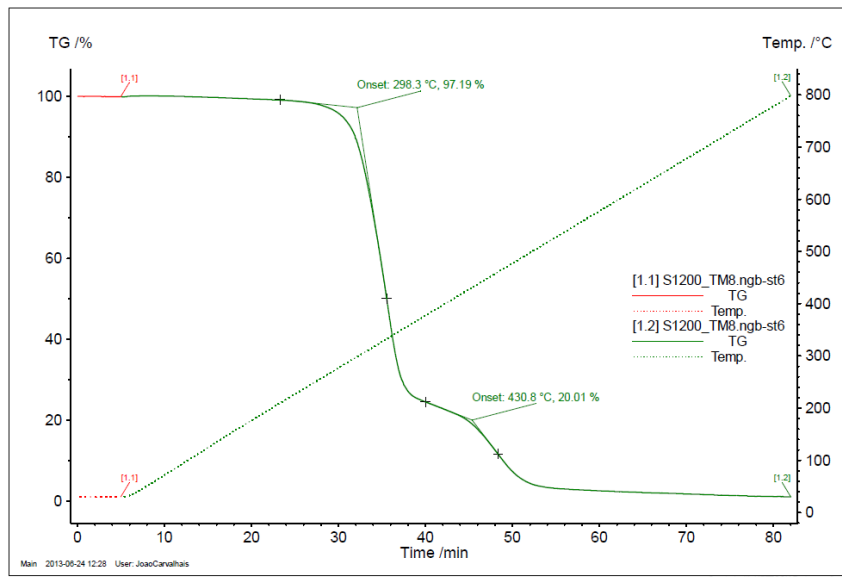


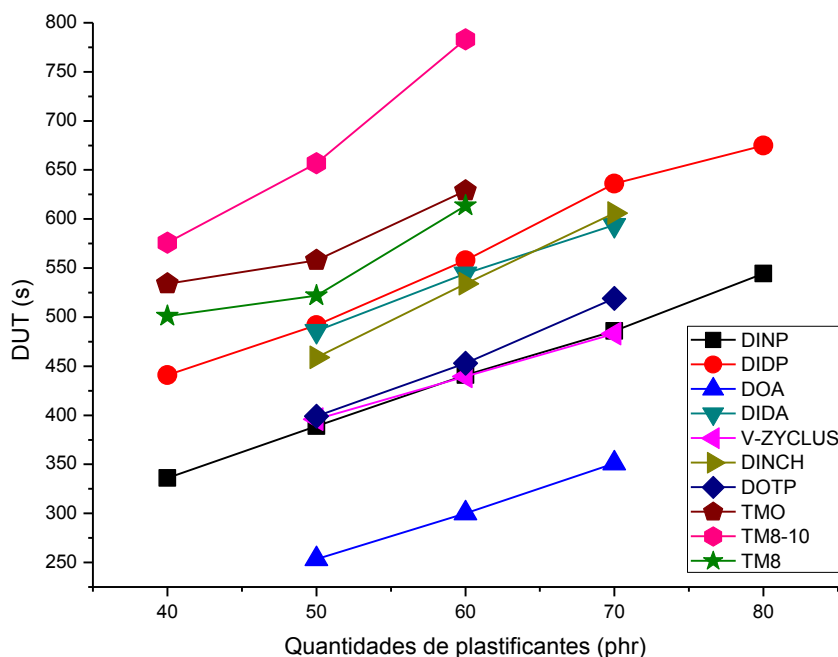
Figura 2.10: Exemplo do cálculo da temperatura inicial de degradação da amostra num TGA.

### 3. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados do comportamento de absorção de resinas de PVC com diferentes plastificantes através dos métodos descritos no capítulo anterior. Este capítulo divide-se em duas partes: a primeira parte corresponde aos resultados obtidos na CIRES, e a segunda parte corresponde aos resultados obtidos no Departamento de Química da FCTUC. Por outra palavras, na primeira parte, iremos analisar os resultados obtidos através do *dry-up time* e absorção de plastificantes a frio, baseados nas normas ASTM D2396-94 e ASTM D3367-98 respectivamente, enquanto na segunda parte iremos analisar os resultados obtidos no estudo reológico dos plastificantes e no estudo termogravimétrico efectuado às resinas e à mistura de resina com plastificante.

#### 3.1. Resultados da absorção de plastificante a quente

Na Figura 3.1 está representado os valores de *dry up time* da resina de PVC S1200, obtidos no equipamento Brabender Plasticorder PLE and planetary Mixer P600, para diferentes quantidades (phr) de diversos plastificantes. (ver anexo-tabela A.1)



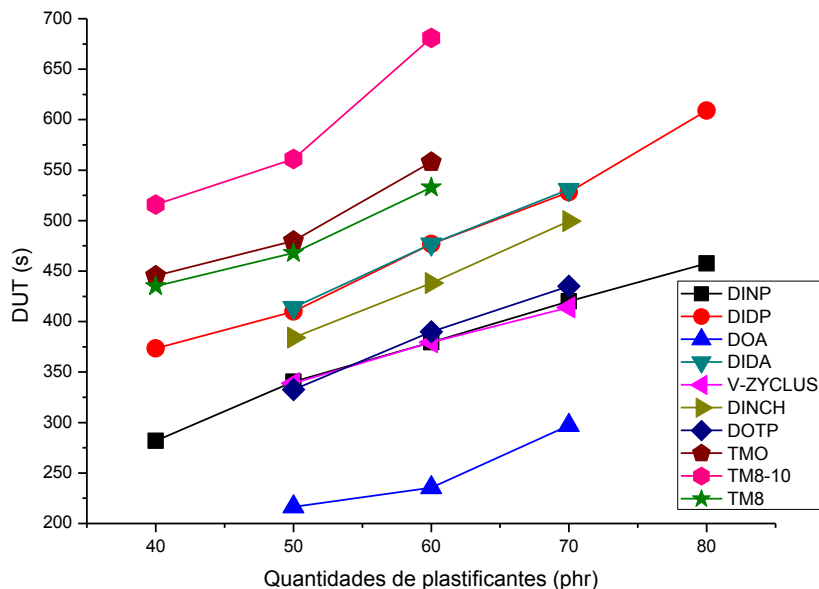
**Figura 3.1: Valores de DUT da resina S1200 para diferentes quantidades de plastificantes. As linhas contínuas servem apenas de guia na junção de pontos experimentais para um mesmo sistema.**

Observando a figura 3.1, verificamos que ao aumentar a quantidade de plastificante (phr), o tempo que o PVC demora a absorver o plastificante (definido como *dry-up time*)

(DUT)) também aumenta de forma linear (ou quase-linear). Os trimelitados (TM8-10, TMO e TM8), independente da quantidade de plastificante usada, demoram mais tempo a ser absorvidos pela resina S1200. Em contraponto, com o plastificante DOA observa-se que os valores de DUT são os mais baixos, havendo por isso uma maior rapidez na absorção do plastificante por parte da resina S1200.

Usando os 50 phr de plastificante como ponto de referência, ao comparar o tempo de absorção da resina S1200 para os diferentes plastificantes, observa-se que o plastificante que demora mais tempo a ser absorvido é o TM8-10 e o que demora menos tempo é o DOA. Além disso, os tempos de absorção obtidos com os plastificantes DINP, V-ZYCLUS e DOTP são muito próximos e são os mais baixos a seguir ao DOA.

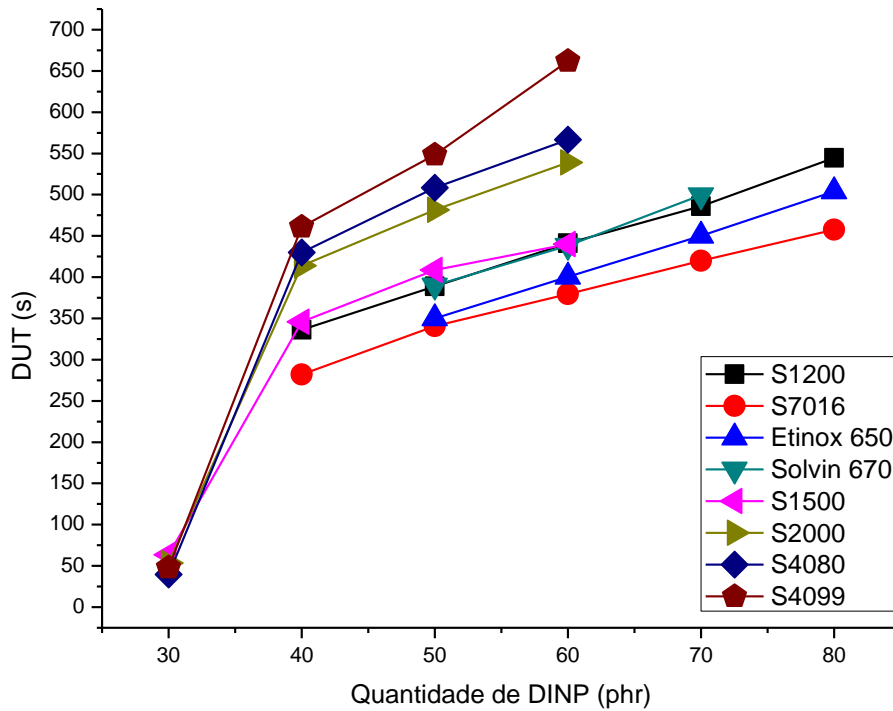
Usando outra resina de PVC - a S7016 - efectuou-se um procedimento experimental similar com os mesmos plastificantes e as mesmas quantidades usadas com a resina S1200. Os valores de DUT em função da concentração de S7016, na presença de diferentes plastificantes, estão expressos na Figura 3.2. (ver anexo-tabela A.1)



**Figura 3.2: Valores de DUT da resina S7016 para diferentes quantidades de plastificantes. As linhas contínuas servem apenas de guia na junção de pontos experimentais para um mesmo sistema.**

Observa-se que a resina S7016 tem o mesmo comportamento da resina S1200 relativamente aos plastificantes em estudo, i.e., os trimelitados continuam a apresentar valores de DUT mais altos, enquanto o DOA conduz aos valores mais baixos para as diferentes quantidades de plastificante. Para uma incorporação de 50 phr, o TM8-10 continua a ser o plastificante que demora mais tempo a ser absorvido pelo PVC, enquanto o DOA o que demora menos tempo.

De seguida, fez-se um comparativo dos DUT de diversas resinas com diferentes valores-K, usando o plastificante DINP (figura 3.3). (ver anexo-tabela A.1)

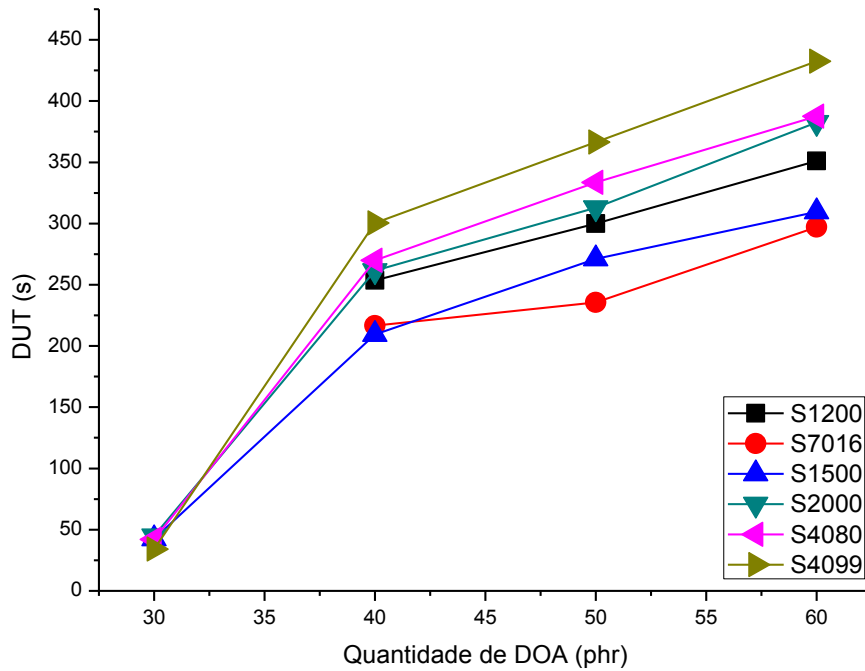


**Figura 3.3: Valores de DUT das resinas para diferentes quantidades de plastificante DINP na mistura. As linhas contínuas servem apenas de guia na junção de pontos experimentais para um mesmo sistema.**

Da Figura 3.3 podemos observar que, de um modo geral, as resinas com valor- $K$  superior apresentam um *dry-up time* também superior. Em termos globais, a S7016 é a resina com melhor desempenho, uma vez que demora menos tempo a absorver o plastificante, independentemente da quantidade do mesmo.

Para um valor fixo de 50 phr de plastificante, de entre as resinas com alto valor- $K$  (> 70), a que demora mais tempo a absorver o DINP é a S4099 e a que demora menos tempo a absorver o DINP é a S1500. Para as resinas com valor- $K$  ~70, a Solvin 670 e a S1200 apresentam valores de DUT muito semelhantes, mas demoram mais tempo a absorver o plastificante do que as resinas concorrentes.

Com o plastificante DOA, foram testadas apenas 6 resinas. Na figura 3.4 são apresentados os valores de DUT em função da quantidade de DOA, para diferentes resinas. (ver anexo-tabela A.1)



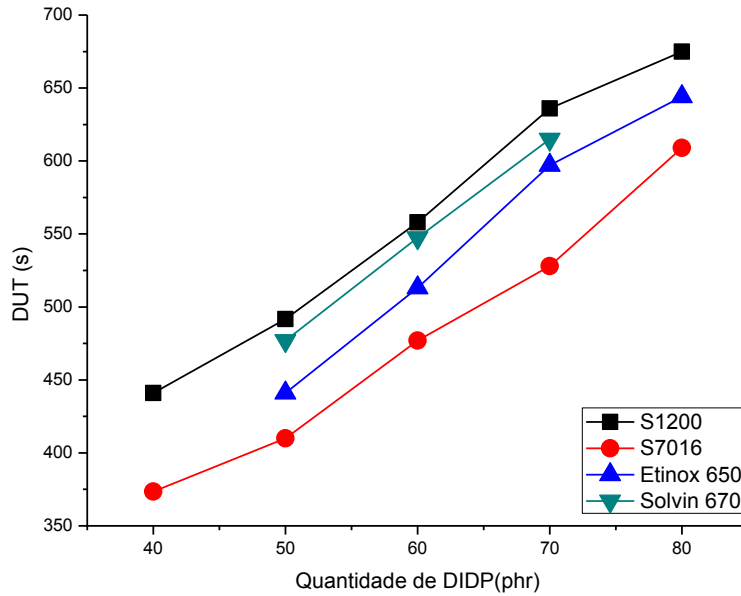
**Figura 3.4: Valores de DUT das resinas para diferentes quantidades de DOA na mistura. As linhas contínuas servem apenas de guia na junção de pontos experimentais para um mesmo sistema.**

Comparando os resultados obtidos com DOA e DINP (Figura 3.3) a 50 phr, podemos assinalar uma diferença significativa: a resina S1500 demora menos tempo a absorver o plastificante do que a resina S1200.

No global, comparando a absorção dos plastificantes com diferentes quantidades (em phr), verifica-se que nas resinas com maior valor-K, a que tem maior DUT é a resina S4099, enquanto a que tem menor DUT é a S1500. Nas resinas com o valor-K mais baixo, a S7016 tem um valor de DUT cerca de 21.5 % (a 50 phr) inferior ao S1200.

O estudo do plastificante DIDP foi apenas efectuado com as resinas de valor-K 70, e os resultados obtidos estão registados na figura 3.5. (ver anexo-tabela A.1)





**Figura 3.5: Valores de DUT das resinas para diferentes quantidades de DIDP na mistura. As linhas contínuas servem apenas de guia na junção de pontos experimentais para um mesmo sistema.**

De entre as 4 resinas estudadas, a S1200 é aquela que apresenta valores mais altos de DUT para os diferentes teores de incorporação de DIDP, enquanto a S7016 é a que absorve mais rapidamente o plastificante. Uma vez mais se observa que a resina S1200 é aquela que apresenta os valores de DUT mais altos.

### 3.2. Resultados da absorção de plastificante a frio

AP é uma medida indirecta da porosidade interna das partículas de PVC. A porosidade interna é dada pela equação 3.1. <sup>[12]</sup>

$$Porosidade\ interna = \frac{volume\ poros}{volume\ das\ particulas} \quad (3.1)$$

O cálculo da AP é dado pela equação 3.2. <sup>[12]</sup>

$$AP = \frac{m_{(plastificante\ absorvido)}}{massa\ da\ particula} \quad (3.2)$$

Os valores da percentagem de plastificante absorvido à temperatura ambiente por cada uma das resinas foram obtidos através da utilização da centrífuga Centurion K40, apresentada na tabela 3.1.

**Tabela 3.1: Valores da Absorção dos plastificantes a frio pelas resinas.**

Resinas	Plastificantes									
	DINP	DIDP	DOA	DIDA	V-ZYCLUS	DINCH	DOTP	TMO	TM8-10	TM8
S1200	37,6	37,8	33,3	38,4	42,3	35,2	37,7	40,9	38,8	33,5
S7016	38,4	38,1	33,8	38,8	42,9	35,8	38,1	41,6	39,0	33,8
Solvin 670	37,3	37,4								
Etinox 650	37,1	38,0								
S1500	39,4		35,8							
S4080	37,3		32,4							
S2000	40,1		34,0							
S4099	36,0		31,6							

A tabela 3.1 mostra que percentagem de plastificante absorvido varia de resina para resina e, para a mesma resina, varia com o plastificante.(ver anexo - Figura A.1)

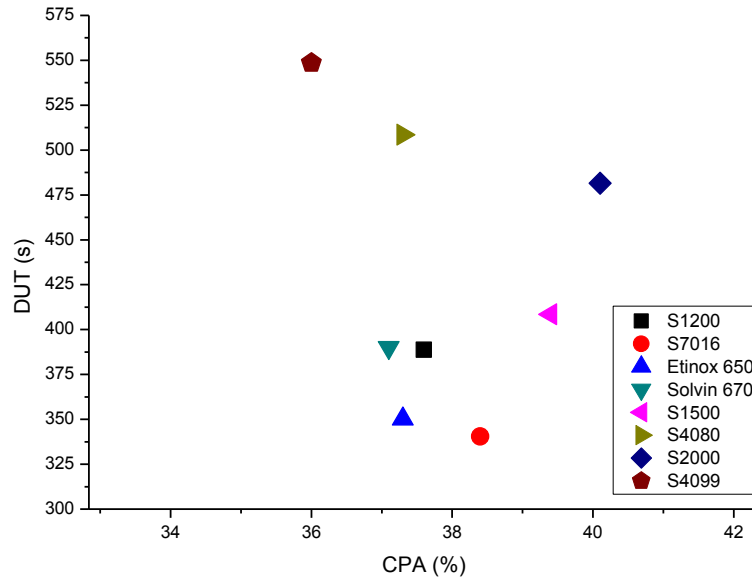
Com o DINP, a resina que absorve mais plastificante é a S2000, seguida da S1500. De entre as resinas de alto valor-K, a S4099 é a que tem menor percentagem de plastificante absorvido. Nas resinas com valor-K 70, a que absorve maior percentagem de plastificante é a S7016 enquanto a que absorve menor percentagem é a Etinox 650.

Em relação aos valores absorvidos com o DOA por parte das resinas, os resultados são diferentes, a resina com maior percentagem de plastificante absorvido foi a S1500 seguida da S2000, continuando a ser a S4099 a que absorve o plastificante em menor quantidade.

Para o DIDP, só se usaram resinas com valor-K 70; nestas condições a resina com maior percentagem de DIDP absorvido é a S7016, seguida da Etinox 650 com uma percentagem muito próxima, enquanto que a Solvin 670 absorveu uma menor percentagem de DIDP..

Fez-se também um estudo global com as resinas S7016 e S1200 para se estudar a percentagem de absorção dos diversos plastificantes por parte destas. Verifica-se que a resina S7016 é a que tem maior percentagem de plastificante absorvido em todos os plastificantes, e o comportamento de ambas as resinas é igual para as diversas percentagens de plastificantes absorvidos. O V-ZYCLUS foi o plastificante que obteve maior percentagem de absorção por parte das resinas enquanto o DOA teve a menor percentagem de absorção por ambas as resinas.

Por fim tentou-se observar a possível existência de uma relação entre os valores obtidos na absorção de plastificante pelo método quente com a absorção de plastificante pelo método frio para as diversas resinas em estudo, e para tal usou-se os valores obtidos com o plastificante DINP (Figura 3.6).



**Figura 3.6: Relação entre os valores DUT das resinas de PVC e a percentagem de absorção de plastificante para o plastificante DINP.**

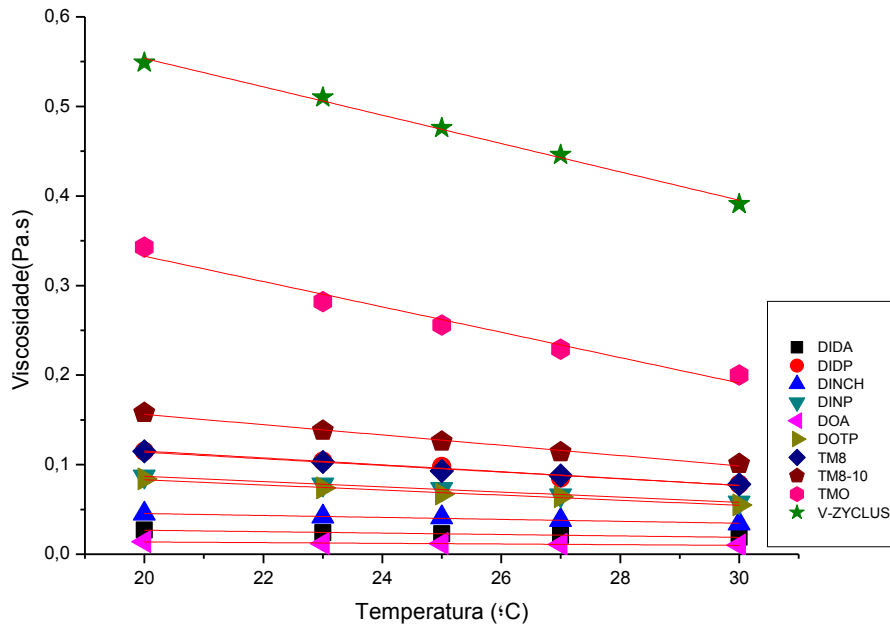
Observando a figura 3.6, observa-se que não existe uma relação directa entre a porosidade da resina e o tempo de absorção.

### 3.3. Estudo reológico dos plastificantes

Este estudo teve como objectivo compreender de que forma a viscosidade dos plastificantes pode influenciar a absorção de plastificante obtida através dos dois métodos utilizados na CIRES.

Segundo as indicações da norma ASTM D2396-94, é recomendável o controlo da temperatura a que o plastificante é adicionado ao PVC, uma vez que para o DINP, o tempo de absorção pode aumentar até 5,4 s por cada grau Celsius a menos na temperatura de adição do plastificante.

O estudo efectuado consistiu na determinação da variação da viscosidade dos vários plastificantes num reómetro Stresstech HR, no intervalo de temperaturas de 20 °C a 30 °C. Os resultados obtidos foram tratados através do programa OriginPro®, e podem ser observados na figura 3.7. (ver anexo – tabela A.3)



**Figura 3.7: Viscosidade dos diferentes plastificantes no intervalo de temperatura [20,30]°C.**

À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade de todos os plastificantes tende a diminuir. No intervalo de temperaturas considerado, o plastificante com maior viscosidade é o V-ZYCLUS seguido do TMO, enquanto o plastificante com a viscosidade mais baixa é o DOA seguido do DIDA. Adicionalmente, o V-ZYCLUS e o TMO são os plastificantes que apresentam uma maior variação da viscosidade com a temperatura.

A partir do programa Origin<sup>®</sup>, traçaram-se as respectivas rectas de ajuste para cada um dos plastificantes (figura 3.7), e obtiveram-se as respectivas equações de recta e o coeficiente de correlação (R) indicados na tabela 3.2. **(ver anexo – figura A.3)**

**Tabela 3.2: Rectas de ajuste e respectivos coeficientes de correlação.**

Plastificante	Equação da recta		R
	$y_0$ (Pa.s)	$m$ / (Pa.s.°C <sup>-1</sup> )	
DIDP	0,19212	- 0,00384	0,976
DINCH	0,06716	- 0,00109	0,970
DINP	0,14524	- 0,00291	0,998
DOA	0,02128	- 0,00038	0,931
DOTP	0,13992	- 0,00284	0,985
TM8	0,18807	- 0,00371	0,986
TM 8-10	0,27093	- 0,00574	0,989
TMO	0,61588	- 0,01416	0,966
V-ZYCLUS	0,87009	- 0,01583	0,994
DIDA	0,04263	- 0,00079	0,989

$y_0$ : ordenada da origem;  $m$ : declive.

Apesar de a norma ASTM D2396-94 usar como referencia o plastificante DINP em relação à variação de 5,4 s na absorção do plastificante por cada grau de diferença da temperatura no método DUT, através das equações de recta dos diversos plastificantes obtidos na figura 3.7, pode-se fazer uma previsão da variação do tempo conforme o plastificante a ser utilizado durante o método, através da expressão 3.1.

$$\frac{y}{y'} \quad (3.1)$$

Em que  $y$  e  $y'$  são os declives das rectas do plastificante DINP e do plastificante a ser comparado, respectivamente. Por outras palavras, para valores de  $y/y' < 1$  a variação do tempo na absorção do plastificante por cada grau Celsius na temperatura inicial do plastificante será superior ou igual a 5,4 s, enquanto para  $y/y' \geq 1$  o valor será menor ou igual a 5,4 s. Os valores obtidos estão resumidos na tabela 3.3.

**Tabela 3.3: Valores de  $y/y'$  para cada um dos plastificantes em estudo.**

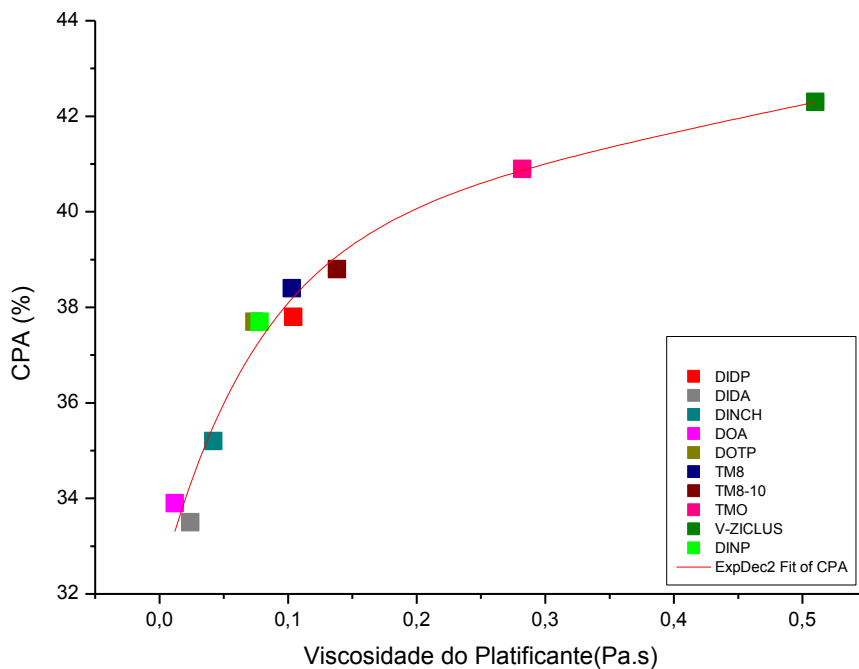
Plastificante	$y/y'$
DINP	1,00
DIDP	0,76
DOA	6,84
DIDA	3,41
V-ZYCLUS	0,17
DINCH	2,17
DOTP	1,04
TMO	0,24
TM8-10	0,54
TM8	0,77

Através dos resultados apresentados na tabela XX, os plastificantes DOA, DIDA, DINCH, DOTP terão uma variação no DUT de 5,4 s ou menos por cada grau de diferença da temperatura inicial do plastificante no método DUT. Ao contrário destes os plastificantes DIDP, V-ZYCLUS, TMO, TM8-10 e TM8, que apresentam um valor  $y/y' < 1$  a variação no DUT poderá ser superior a 5,4 s por cada grau Celsius de

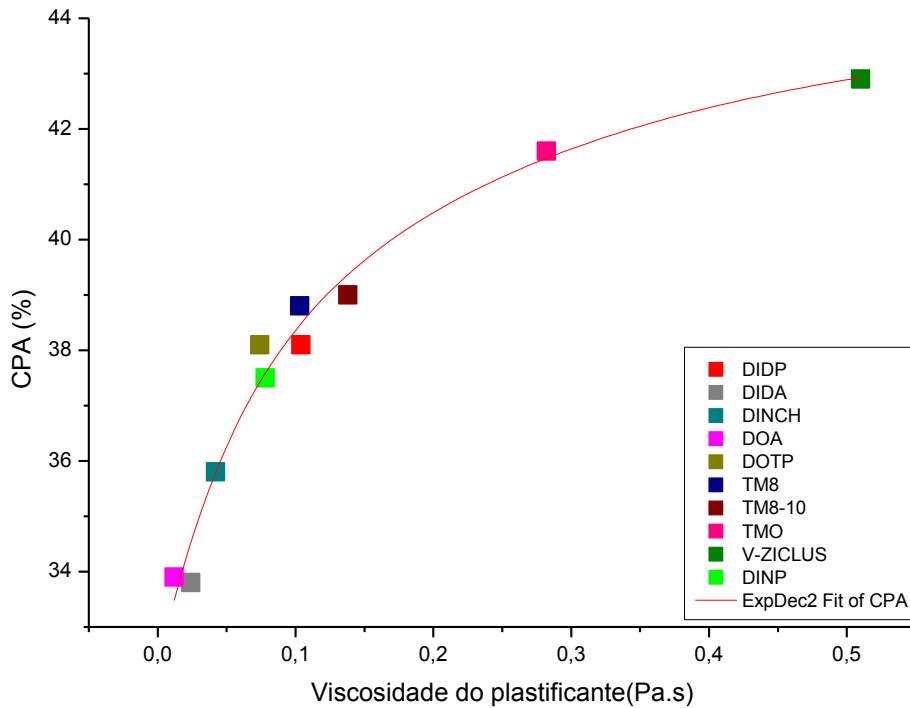
diferença na temperatura inicial do plastificante; dentro destes últimos o V-ZYCLUS e o TMO são os que apresentam valores mais baixos, o que significa que é necessário um maior controle da temperatura dos plastificantes antes de serem submetidos aos ensaios de DUT.

Nos ensaios efectuados com o DINP (Figura 3.3), a temperatura inicial do plastificante não variou mais do que 2 °C (entre 21 e 23 °C), o que significa que a variação máxima do DUT devida a esta diferença não seria superior a 11s. Em termos do DUT obtido para as diferentes resinas com 50 phr de plastificante, esta diferença máxima de 11 s representaria uma variação entre 1 e 2%.

Foi-se também verificar se havia alguma relação entre a viscosidade do plastificante e a percentagem de absorção do mesmo à temperatura ambiente (23 °C). Assim, nas figuras 3.8 e 3.9 estão representadas a percentagem de absorção de plastificante em função da viscosidade, para resinas S1200 e S7016.



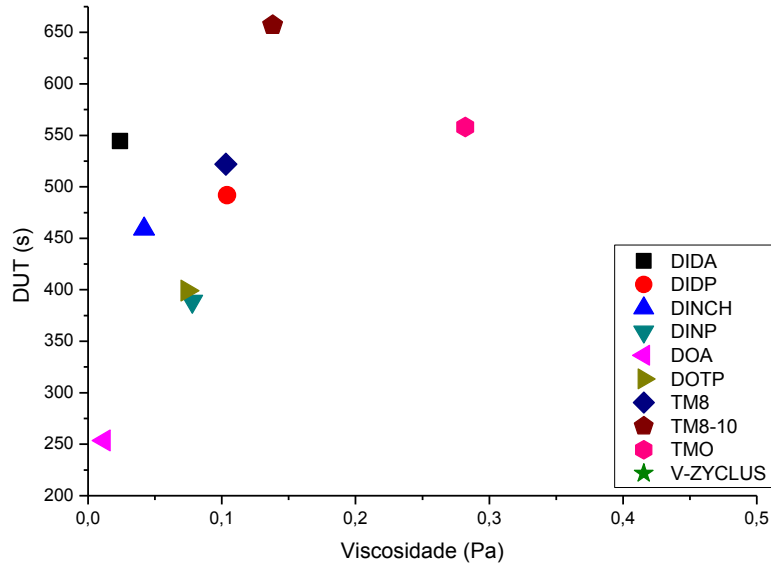
**Figura 3.8: Relação entre a percentagem de absorção de plastificante a frio com a viscosidade dos plastificantes (a 23 °C) para a resina S1200.**



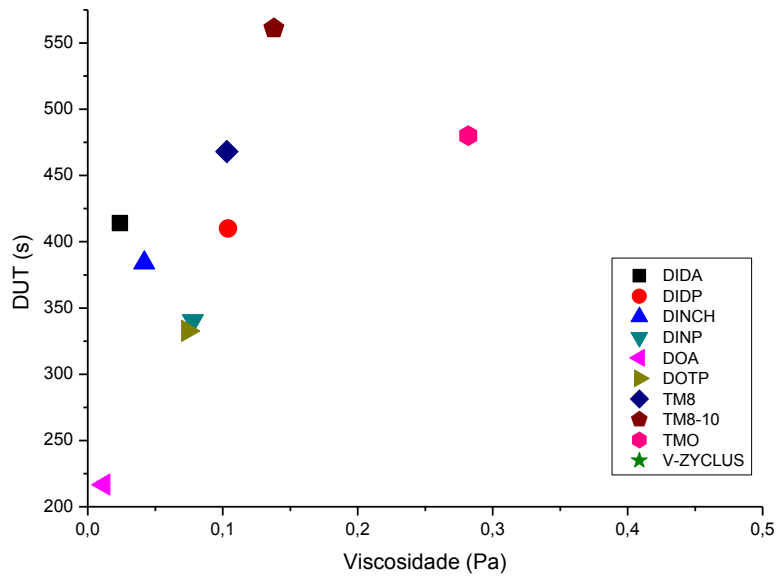
**Figura 3.9: Relação entre a porcentagem de absorção de plastificante a frio com a viscosidade dos plastificantes (a 23 °C) para a resina S7016.**

Como podemos observar, em ambas as resinas existe uma correlação ( $R = 0,95$  para a resina S1200;  $R = 0,96$  para a resina S7016) entre a viscosidade dos plastificantes e a porcentagem de absorção dos mesmos. A uma menor viscosidade do plastificante corresponde uma menor porcentagem de absorção pelo PVC. No entanto, é de realçar que a tendência para um aumento da viscosidade é atingir um patamar da porcentagem de absorção pelo PVC; i.e., acima dum determinado valor da viscosidade a porcentagem de absorção não varia significativamente.

Por fim verificou-se se existia alguma relação entre os valores obtidos através do método DUT e a viscosidade dos plastificantes. Assim nas figuras 3.10 e 3.11 estão representadas as relações entre os valores obtidos no DUT e a viscosidade dos plastificantes para as resinas S1200 e S7016.



**Figura 3.10: Relação entre os valores DUT com a viscosidade dos plastificantes (a 23 °C) para a resina S1200.**



**Figura 3.11: Relação entre os valores DUT com a viscosidade dos plastificantes (a 23 °C) para a resina S1200.**

Ao contrário da relação entre a percentagem de absorção de plastificante em função da viscosidade, não existe uma correlação entre os valores obtidos no método DUT e a viscosidade dos plastificantes.



### 3.4. Estudo do TGA das resinas de PVC e da mistura do PVC com o plastificante

O estudo da degradação térmica por termogravimetria (TGA), foi dividido em três partes: na primeira parte fez-se um estudo termogravimétrico para as diferentes resinas de PVC utilizadas durante o estágio na CIRES; na segunda parte foi efectuado um estudo comparativo das diferentes misturas de resina S1200 com diversos plastificantes; e, por fim, analisaram-se diversas misturas de resinas de PVC com o plastificante DINP.

Sabendo que a degradação do PVC acontece em duas fases: uma primeira fase em que vai acontecer a desidrocloração e a segunda fase em que acontece a carbonização das estruturas formadas na fase anterior <sup>[21]</sup>, fez-se um estudo termogravimétrico de forma a verificar quais as diferenças entre as resinas de PVC presentes no estudo. Após a realização dos ensaios, usou-se o programa NETZSCH Proteus<sup>®</sup> para o tratamento dos dados experimentais obtidos. Usando a opção de cálculo da primeira derivada no programa Proteus, obteve-se a temperatura de degradação do polímero de PVC nas duas curvas de degradação ( $T_1$  e  $T_2$ ), enquanto através da opção *onset* obtiveram-se as temperaturas iniciais de degradação ( $T_{i,1}$  e  $T_{i,2}$ ) de cada uma das curvas. Por fim calcularam-se as percentagens de perda de massa que ocorreram para cada uma das amostras ( $m_1$  e  $m_2$ ). Os valores obtidos estão presentes na tabela 3.4. (ver anexo – tabela A.4)

**Tabela 3.4: Valores de temperatura de degradação, temperatura inicial de degradação e percentagem de perda de massa para cada uma das resinas de PVC.**

Resinas	Temperatura inicial de degradação		Temperatura de degradação		Percentagem de perda de massa	
	$T_{i,1}$ (°C)	$T_{i,2}$ (°C)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$m_1$ (%)	$m_2$ (%)
<b>S1200</b>	281,8	448,4	298,8	560,2	63,43	36,53
<b>Solvin 670</b>	283,5	486,8	300,8	597,4	63,31	36,53
<b>Etinox 650</b>	290,1	447,0	293,9	574,9	63,64	36,20
<b>S7016</b>	283,1	477,3	297,8	574,6	63,57	36,80
<b>S4080</b>	289,1	442,2	291,9	578,6	64,23	37,31
<b>S4099</b>	286,6	448,1	302,2	580,6	64,09	35,45
<b>S1500</b>	281,2	446,5	299,0	577,5	63,54	36,55
<b>S2000</b>	287,5	479,4	294,0	575,0	63,36	36,36

Através da tabela 3.4, observa-se que, para a temperatura inicial de degradação do polímero os valores são próximos, oscilando entre 281,2 °C (PVC S1500) e os 290,1 °C (PVC Etinox 650), na fase da carbonização as temperaturas de degradação do polímero já mostram uma oscilação maior entre as diversas resinas de PVC. Verifica-se também que embora a degradação inicial ocorra a menor temperatura para a amostra S1500, a menor temperatura de degradação para 50 % da perda de massa, na primeira transição, ocorre para a amostra S4080. A carbonização inicia-se a uma temperatura mais baixa nas resinas de PVC, S1200, Etinox 650, S4080, S4099 e S1500, que em relação às outras 3 resinas (Solvin 670, S7016 e S2000).

Os valores obtidos para a temperatura de degradação das resinas de PVC, mostram-nos que a diferença é pouco significativa entre elas, para a primeira curva onde ocorre desidrocloração, os valores oscilam entre os 291,9 °C do PVC S4080 e os 302,2 °C do PVC S4099, para a segunda curva na qual acontece a carbonização os valores da temperatura de degradação também são relativamente próximos excepto para o PVC S1200 e a Solvin 670 que apresentam uma diferença significativa em relação às outras resinas, enquanto o PVC S1200 a carbonização acontece a uma temperatura mais baixa (560,2 °C); já o PVC Solvin 670 só começa a carbonização aos 597,4 °C; para as outras resinas os valores oscilam entre 574,6 °C (PVC S7016) e os 580,6 °C (PVC S4099).

Os valores obtidos nas percentagens de perda de massa nas duas fases do TGA, não apresentam diferenças significativas, para a primeira curva a percentagem de perda de massa é na ordem dos 63% e para a segunda curva a percentagem de perda de massa é na ordem dos 36%, de acordo com os dados descritos na literatura para amostras similares (64, 19% para a primeira curva e 27,99 % para a segunda curva).<sup>[21]</sup>

Posteriormente fez-se um estudo do comportamento termogravimétrico para a mistura da resina de PVC, S1200, com os plastificantes utilizados durante o projecto. Foram novamente calculados através do programa Proteus a temperatura temperatura inicial de degradação, a temperatura de degradação máxima, a e a percentagem de perda de massa para cada uma das misturas de resina de PVC (S1200) com plastificante. (ver anexo – tabela A.5)

**Tabela 3.5: Valores de temperatura de degradação, temperatura inicial de degradação e percentagem de perda de massa para cada uma das misturas de PVC S1200 com os plastificantes.**

Resina + plastificante	Temperatura inicial de degradação		Temperatura de degradação		Percentagem de perda de massa	
	T <sub>i,1</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	m <sub>1</sub> (%)	M <sub>2</sub> (%)
<b>S1200</b>	281,8	448,4	298,8	560,2	63,43	36,53
<b>S1200 + DIDA</b>	275,9	425,0	299,1	454,7	75,92	19,63
<b>S1200 + DIDP</b>	274,2	443,3	293,2	549,4	75,87	26,77
<b>S1200 + DINCH</b>	269,7	426,7	297,3	458,1	76,13	19,84
<b>S1200 + DINP</b>	272,5	481,3	293,2	549,4	75,32	27,33
<b>S1200 + DOA</b>	278,1	471,9	284,0	546,5	72,99	27,29
<b>S1200 + DOTP</b>	274,8	425,4	297,9	464,7	76,50	21,71
<b>S1200 + TM8</b>	293,0	430,9	334,7	461,1	75,31	21,33
<b>S1200 + TM 8-10</b>	288,0	434,2	335,9	499,4	73,58	21,88
<b>S1200 + TMO</b>	289,9	426,6	308,3	460,5	76,47	20,86
<b>S1200 + V-ZYCLUS</b>	280,8	439,2	291,6	440,9	69,51	28,00

Obs: os valores para o S1200 foram repetidos da Tabela 3.3 para melhor análise da tabela.

Através da tabela 3.5 e tendo como base os valores presentes na tabela 3.4 para a resina de PVC S1200 (T<sub>i1</sub> = 281,8 °C e T<sub>i2</sub> = 448,4 °C) observa-se que algumas misturas de resina de PVC S1200 com trimelitados (TM8, TM8-10 e TMO) e também com o V-ZYCLUS retardam a degradação do PVC; i.e., é necessário atingir uma

temperatura superior para que o início da degradação ocorra. Este comportamento pode ser justificado por uma melhor compatibilidade entre o plastificante e o PVC S1200, pois em geral os plastificantes tendem a diminuir o grau de ordem da estrutura polimérica, diminuindo, assim, a temperatura de degradação. Os outros plastificantes em estudo, pelo contrário, diminuem a temperatura necessária para ocorrer a degradação do PVC. Para a fase da carbonização, a temperatura necessária para a degradação do PVC da mistura é relativamente mais baixa que em relação à degradação da resina PVC S1200, excepto nas misturas com os plastificantes DINP, DIDP e DOA em que é necessário uma temperatura superior para degradar-se o PVC presente na mesma.

Para as temperaturas de degradação da mistura com PVC os valores para a primeira curva mostram-nos que as misturas com os trimelitados necessitam de mais temperatura para ocorrer a degradação do PVC, enquanto a mistura com o DOA é a que necessita de menor temperatura para ocorrer a degradação do PVC. Para a fase da carbonização, a mistura com o V-ZYCLUS é onde a carbonização ocorre a uma temperatura mais baixa, enquanto as misturas contendo os plastificantes DIDP (549,4 °C) e DINP (549,4 °C) necessitam de mais temperatura. Comparando com o valor obtido para a resina S1200, ( $T_2 = 560,2$  °C), verifica-se que é necessário mais temperatura para ocorrer a carbonização do PVC, à excepção da mistura com V-ZYCLUS.

Em relação à percentagem de perda de massa, e comparando com os valores obtidos para a resina S1200 ( $m_1 = 63,43\%$  e  $m_2 = 36,53\%$ ), verifica-se que na mistura de S1200 com plastificante, a perda de massa de PVC é superior durante a desidrocloração. Na fase da carbonização a percentagem de massa perdida da mistura de S1200 com plastificante vai ser menor que a da resina S1200. A mistura de S1200 com V-ZYCLUS é onde a percentagem de perda de massa de PVC é mais baixa na fase de desidrocloração (69,51%), enquanto a mistura de S1200 com DOTP é onde se verifica a maior percentagem de perda de massa (76,50%) na fase da carbonização. A mistura com menor perda de massa é S1200 com DIDA (19,63%) e a maior percentagem é a da mistura S1200 com V-ZYCLUS.

Por fim, efectuou-se um estudo termogravimétrico para amostras contendo as resinas utilizadas no estudo e o plastificante DINP, de modo a observar se existem diferenças significativas entre os TGAs obtidos somente para as resinas e os obtidos das resinas com DINP (Tabela 3.6). **(ver anexo – tabela A.6)**

**Tabela 3.6: Valores de temperatura de degradação, temperatura inicial de degradação e percentagem de perda de massa para cada uma das misturas de PVC com o plastificante DINP.**

Resinas + DINP	Temperatura inicial de degradação		Temperatura de degradação		Percentagem de perda de massa	
	T <sub>i,1</sub> (°C)	T <sub>i,2</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	m <sub>1</sub> (%)	M <sub>2</sub> (%)
<b>S1200 + DINP</b>	274,9	481,4	293,8	547,5	72,80	27,96
<b>Solvin 670 + DINP</b>	279,4	498,9	293,6	543,7	73,87	26,90
<b>Etinox 650 + DINP</b>	286,2	479,4	291,5	546,6	73,49	26,51
<b>S7016 + DINP</b>	277,9	491,0	292,7	542,5	74,74	27,41
<b>S4080 + DINP</b>	272,2	466,5	296,3	549,0	73,97	27,00
<b>S4099 + DINP</b>	268,9	506,4	294,3	545,8	74,29	26,86
<b>S1500 + DINP</b>	274,8	498,0	295,3	577,5	73,90	26,76
<b>S2000 + DINP</b>	274,7	429,0	295,4	551,8	73,68	26,68

Observando os diversos valores da tabela 3.6, verificamos que, ao contrário dos valores obtidos na tabela 3.5, as oscilações entre as misturas das várias resinas com DINP não sofrem grandes oscilações. Na temperatura de degradação da resina de PVC presente na mistura vemos que os valores obtidos na curva da desidrocloração estão muito próximos nas diversas misturas havendo uma oscilação que não ultrapassa os 5 °C, para a fase da carbonização tirando a mistura de PVC, S1500 com DINP que necessita de uma temperatura superior, a degradação do PVC nas outras misturas ocorre praticamente na mesma faixa de temperatura.

Na percentagem de perda de massa, os valores obtidos para as diversas misturas de PVC com DINP estão muito próximos uns dos outros, quer para a fase da desidrocloração, quer para a fase de carbonização.

Quanto à temperatura inicial de degradação do PVC nas diversas misturas, a mistura de S4099 com DINP é a que necessita de menos temperatura para iniciar a degradação (268,9 °C) enquanto a mistura de Etinox 650 com DINP é a que necessita de mais temperatura para ocorrer a degradação (286,2 °C).

## 4. Conclusão

Existem diversos factores a ter em conta aquando da escolha de determinado plastificante: aplicabilidade, relação custo-benefício, cumprimento de legislação de segurança e ambiente, entre outros factores. No entanto, do ponto de vista industrial é necessário perceber o comportamento de absorção de plastificante por parte das diversas resinas de PVC. Para isso foram utilizadas duas diferentes metodologias: o *dry-up time (DUT)* e a absorção à temperatura ambiente (CPA). Após esses estudos, efectuou-se um estudo complementar com duas outras técnicas: uma mais vocacionada para os plastificantes - estudo reológico dos plastificantes; e outra mais virada para as misturas de PVC com plastificantes provenientes dos *DUT* e também com as resinas de PVC - análise termogravimétrica.

Um dos factores importantes nos resultados reológicos é que se deve ter uma especial atenção à temperatura do plastificante antes de se proceder aos dois métodos utilizados na CIREs, uma vez que a viscosidade do plastificante é uma variável importante para o método CPA, enquanto a temperatura inicial do plastificante é uma variável importante nos ensaios DUT.

Na termogravimetria, os termogramas das resinas de PVC e das resinas de PVC com DINP mostram-nos que a estrutura química das resinas é similar, e o factor de diferenciação entre elas poderá ser a estrutura espacial, pois os valores para ambas as análises apresentarem sempre diferenças muito baixas. Em relação aos termogramas da mistura da resina de PVC S1200 com os plastificantes podemos constatar que existem plastificantes que aumentam a resistência da resina de PVC para altas temperaturas, como é o caso dos trimelitados e o V-ZYCLUS enquanto os outros plastificantes estudados em geral diminuem a resistência da resina de PVC a altas temperaturas.

Em termos gerais, os trimelitados são dos que demoram mais tempo a ser absorvidos no método DUT, que têm maior percentagem absorvida por parte das resinas no método CPA, uma viscosidade elevada e aumentam a resistência das resinas de PVC para altas temperaturas. O DOA, em contraponto, é o que demora menos a ser absorvido no método DUT, que tem menos percentagem absorvida por parte da resina de PVC, uma viscosidade muito baixa e diminui a resistência da resina de PVC para altas temperaturas.

O plastificante V-ZYCLUS apresenta alguns pontos interessantes apesar da alta viscosidade, e da percentagem absorvida por parte das resinas ser também a mais elevada no CPA, no método DUT apresenta um valor médio igual a outros plastificantes com viscosidades mais baixas, sendo também um plastificante que aumenta a resistência da resina de PVC para altas temperaturas.

O resto dos plastificantes têm comportamentos muito semelhantes, devendo a escolha cair sempre nos factores que já enumerámos, sobretudo na aplicabilidade e custo dos mesmos.

Em relação às resinas de PVC, a resina S7016 em comparação com as outras resinas com o mesmo valor-K 70 é a que apresenta melhor desempenho nos diversos parâmetros em estudo (DUT e CPA). Nas resinas com elevado valor-k, a S2000, de uma forma geral, obtém melhores desempenhos.

## 5. Bibliografia

- [1] Alger, Mark S. M., *Polymer Science Dictionary*. 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier Science Published LTD, **1990**.
- [2] Stevens, Malcolm P., *Polymer Chemistry An Introduction*. 3<sup>rd</sup> Edition, Oxford University Press, **1999**.
- [3] Rodolfo Jr, A., Nunes, L. R. e Ormanji, W., *Tecnologia do PVC – Revista e Ampliada*. 2<sup>a</sup> Edição, Braskem, **2006**.
- [4] Tomás, A., *Polimerização de Cloreto de Vinilo em fase dispersa: Desenvolvimento e caracterização de novos produtos e Otimização do Processo*. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, **2009**.
- [5] Marten, F. L., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 3<sup>rd</sup> Edition, Kroschwitz, J. I., Edition John Wiley & Sons, Inc., **2003**, vol. 8; pp. 437-475.
- [6] Burgess, R. H., *Manufacture and Processing of PVC*. Burgess, R. H., Edition Applied Science Publishers Ltd, **1982**, pp. 1- 26.
- [7] Wikes, Charles E., Summers, James W., Daniels, Charles A. (Eds.), *PVC Handbook*. Edition Hanser Gardner Publication, Inc., **2005**
- [8] *Standard Test Methods for Powder-Mix Time of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Resins Using a Torque Rheometer*. ASTM D2396 – **94** (Reapproved **2004**).
- [9] *Standard Test Method for Plasticizer Sorption of Poly(vinyl Chloride) Resins Under Applied Centrifugal Force*. ASTM D3367 – **98**.
- [10] Daniels, H. Paul, *A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction*. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, **2009**, vol. 15, pp. 219-223.
- [11] Emura, T. e Saeki, Y, *Technical Progress for PVC Production*. *Progress in Polymer Science*, **2002**, vol. 27, pp. 2055-2131
- [12] *Manual Integração CIRES*. Documento Interno. Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, **2006**.
- [13] Endo, K., *Synthesis and Structure of Poly(vinyl chloride)*. *Progress in Polymer Science*, **2002**, vol. 27, pp. 2021-2054.
- [14] Burgess, R. H., *Manufacture and Process of PVC*. 1<sup>st</sup> Edition, Applied Science Publishers LTD, **1982**.
- [15] Smith, E. M., *The Biography of Dr Waldo Lonsbury Semon – Inventor of Plasticized Polyvinyl Chloride*. Geon Company, **1993**.

- [16] Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Wodd, P. E., e Woods, D. R., *Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Mechanism, Kinetics and Modeling*. *Polymer* **1990**, vol. 32(3), pp. 537-555.
- [17] Hamielec, A. E., Gomez – Vailard, R. e Marten, F. L., *Diffusion-controlled Free Radical Polymerization. Effect on Polymerization Rate and Molecular Properties of Polyvinyl Chloride*. *Journal of Macromolecular Science, Part A-Pure and Applied Chemistry* **1982**, vol. 17(6), pp. 1005-1020.
- [18] Kisparissides, G., Daskalakis, C., Achilias, D. S. e Sidiropoulos, E., *Dynamic Simulation of a Industrial Poly(vinyl chloride) Bath Suspension Polymerization Reactors*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1997**, vol. 36(4), pp. 1253-1267.
- [19] Starnes, W. H., *Structural Defects in Poly(vinyl chloride)*. *Wiley InterScience*, **2005**, vol. 43(12), pp. 2451-2467.
- [20] Matyjaszewski, Krzysztof, Davis, Thomas P., *Handbook of Radical Polymerization*. *John Wiley & Sons, Inc., Hoboken*, **2003**.
- [21] Jimenez, A., Torre, T., Kenny, J. M., *Thermal degradation of poly(vinyl chloride) plastisols based on low migration polymeric plasticizers*. *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, vol. 73, pp. 447-453.
- [22] Burgess, R. H., *Manufacture and Processing of PVC, 1<sup>st</sup> Edition*, *Applied Science Publishers, LTD*, **1982**.
- [23] Mark, Herman F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 3<sup>rd</sup> Edition, *John Wiley & Sons*, **2003**, vol. 8.
- [24] Butters, G. *Particulate Nature of PVC – Formation, Structure and Processing*. *Applied Science Publishers, LTD*, **1982**.
- [25] Battista, O. A., *Fundamentals of High Polymers*. *Reinhold Publishing*, **1958**.
- [26] Fikentcher, H. J., *K value*. *Cellulosechemie*, **1932**, vol. 13, pp. 58-64.
- [27] Pinto, J. P. e Giudici, R., *Optimization of a Cocktail of Initiators for Suspension Polymerization of Vinyl Chloride in Bath Reactors*. *Chemical Engineering Science*, **2001**, vol. 56, pp. 1021-1028.
- [28] Silva, D., *Controlo Preditivo Não-linear de Processos Químicos – Aplicação a Sistemas de Polimerização Descontínuos*. *Tese Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra*, **2005**.
- [29] Pawels, K. F. D., *New Aspects of The Suspension Polymerization of Vinyl Chloride in Relation to the Low Thermal Stability of Poly(vinyl chloride)*. *PhD Thesis University of Groningen*, **2004**.
- [30] Bao, Y. Z. e Brooks, B. W., *Influences of some polymerization conditions on particle properties of suspension Poly(vinyl chloride) Resin*. *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, vol. 85, pp. 1544-1552.



- [31] Costa, A. C. A. A., *Caracterização Morfológica e Estudo do Comportamento de Resinas de PVC de Suspensão. Relatório de Estágio, Companhia Industrial de Resinas Sintéticas*, **1996**.
- [32] Brien, S., *Vinyl Industry Update and Overview of Global Business Climate*. World Vinyl Forum, **2007**.
- [33] Motyka, A. L., *An Introduction to Rheology with an Emphasis on Application to Dispersions*. *Journal of Chemical Education* **1996**, vol 73 (4), 374-null.
- [34] Rahman, Mustafizur, Brazel, S. Christopher, *The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges*. *Prog. Polym. Sci*, **2004**, 29, 1223-1248.
- [35] Reinecke, Helmut, Navarro, Rodrigo, Perez, Monica and Gómez, Myriam, *Safer polyvinylchloride with zero phthalate migration*. *Society of Plastics Engineers*, 10.1002/spepro.003028.
- [36] Godwin, Dr Allen, *Uses of Phthalates and Other Plasticizers*. *EPA's DfE Kickoff Meeting*, **2011**.
- [37] Krauskopf, Leonard G.. *How About Alternatives to Phthalate Plasticizers?*. *Journal of Vinyl Additive Technology*, **2003**, Vol.9, No.4.
- [38] Sears, J. K. & Darby, J. R.. *The technology of Plasticizers*. Wiley-Interscience, **1982**, pp. 37-77.
- [39] Biermann, Ursula, Jungbauer, Anton and Metzger, Jurgen O., *Esters of maleinized fatty compounds as plasticizers*. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, **2012**, vol. 114, pp. 49-54.
- [40] Zawadzki, Sofia F., Pedrozo, Tiago H. e Ramos, Luiz P., *Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em Composições de PVC*. *Polímeros: Ciencia e Tecnologia*, **2009**, vol. 19, nº4, pp. 263-270.
- [41] Wickson, E. J. *Handbook of polyvinyl Chloride Formulating*. 2<sup>nd</sup> ed, John Wiley & Sons, 1993.
- [42] Rabello, S.. *Aditivação de Polímeros*, Artiber Editora, **2000**.
- [43] Elicegui, A, Del Val, J. J., Millán, J., Mijangos, C.. *A and  $\beta$  Relaxation Process Internally Plasticized Poly(vinyl Chloride)*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1998**, 235, pp. 623-627.
- [44] Defife, James R., *The Determination of PVC Resin Porosity and its Correlation with Compounding and Processing*. *Journal of Vinyl Technology*, **1980**, Vol.2, No.2.
- [45] Wheeler, Maurice E., *Particle/plasticizer Relationship During Dry Blending*. *Journal of Vinyl Technology*, **1980**, vol.2, No.4.
- [46] *Vinyl2010*. Revista *Vinil 2010* Acedido em: 20, 03, **2012** em: [www.vinyl2010.org](http://www.vinyl2010.org).
- [48] Marshal, R. A., *Effect of Crystallinity on PVC Physical Properties*. *Journal of Vinyl Technology*, **1994**, vol. 16, No.1.

- [49] Gilbert, M., *Flexibles: Properties and Performance*. Department of Materials. Loughborough University.
- [50] Shierow, Linda-Jo and Lee, Margaret Mikyung., *Phthalates in Plastics and Possible Human Health Effects*. Congressional Research Service, **2008**.
- [51] Eastman. *Fichas técnicas de plastificantes*.(DIDP, DINP, DOA, DINCH) Acedido em: 16, 05, **2012** em: [www.eastman.com](http://www.eastman.com)
- [52] Traquisa. *Fichas técnicas de plastificantes (TMO;DIDA)*. Acedido em: 18, 05, **2012** em: [www.traquisa.com](http://www.traquisa.com)
- [53] Basf. *Fichas técnicas de plastificantes (DOA; DOTP; DINCH)*. Acedido em: 19,05, **2012** em: [www.plasticizers.basf.com](http://www.plasticizers.basf.com)
- [54] Lima, Cristina, *Polímeros e Materiais Poliméricas, Manual do Professor, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*.
- [55] Paiva, Maria da Conceição, *Introdução aos Polímeros. Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, 2006*.
- [56] Polynt. *Fichas técnicas de plastificantes (TM8; TM8-10; TMO)*. Acedido em: 22,05, **2012** em: [www.polynt.it](http://www.polynt.it)
- [57] Exxonmobilchemical. *Fichas técnicas de plastificantes (DINP)*. Acedido em: 15,05, **2012** em: [www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/productsservices/jayflex-plasticizers.aspx](http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/productsservices/jayflex-plasticizers.aspx)
- [58] Goodwin, Jim W., Hughes, Roy W., *Rheology for Chemists An Introduction. 2<sup>nd</sup> ed., RSC Publishin, 2008*.
- [59] Bretas, R. E. S., D'Ávila, M. A., *Reologia de Polímeros Fundidos. EDUFSCar, 2000*.
- [60] Hatakeyama, T., Quinn, F. X., *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science. 2<sup>nd</sup> ed., John Willey & Sons, 1999*.
- [61] Earnest, Charles M., *Compositional Analysis by Thermogravimetry*. ASTM, 1988.
- [62] Price, Duncan M., Hourston, Douglas J. and Dumont, Fabrice, *Thermogravimetry of Polymers in Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Willey & Sons, **2000**, pp. 8094-8105.
- [63] Varteco. *Fichas técnicas de plastificante (V-ZYCLUS)*. Acedido em: 22,06, **2012** em: [www.varteco.com.ar](http://www.varteco.com.ar)

## Apêndice

### 1. Tabelas dos valores obtidos na absorção de plastificantes a quente - dry-up time

Tabela A.1: Valor de DUT das resinas de PVC DINP, DIDP, DOA e DOTP para diferentes quantidades de plastificantes

Plastificante	phr	Resinas							
		S1500	S2000	S4080	S4099	S1200	S7016	Solvin 670	Etinox 650
DINP	40	346	414	430	461	336	282		
	50	408,5	481,5	508,5	548,5	388,8	340,5	390	350,1
	60	440	539	566,5	662	441	379,5	438	400,5
	70					486	420	499,5	450
	80					544,5	544,5		504
DIDP	40					441	373,5		
	50					491,73	410	441	477
	60					558	477	513	547,5
	70					636	528	587	615
	80					675	609	644,1	
DOA	30	42,5	45	42	34				
	40	209,5	261,5	270	300,5	253,5	216,6		
	50	271	313	333,5	366,5	300	235,5		
	60	309,5	382,5	387,5	432,5	351	297		
DOTP	50					399	332,7		
	60					453	390		
	70					519	435		

Tabela A.2: Valor de DUT das resinas de PVC DINCH, V-ZYCLUS, TMO, TM8 e TM 8-10 para diferentes quantidades de plastificantes

Plastificante	phr	Resinas							
		S1500	S2000	S4080	S4099	S1200	S7016	Solvin 670	Etinox 650
DINCH	50					459	384		
	60					534	438		
	70					606	499,5		
V-ZYCLUS	50					396	339		
	60					439,5	379,5		
	70					483	414		
TM 8-10	40					576	516		
	50					657	561		
	60					783	681		
TMO	40					534	445,5		
	50					558	480		
	60					628,8	558		
TM8	40					501	435		
	50					522	468		
	60					613	532,8		

## 2. Tabela dos valores obtidos na absorção de plastificantes a frio

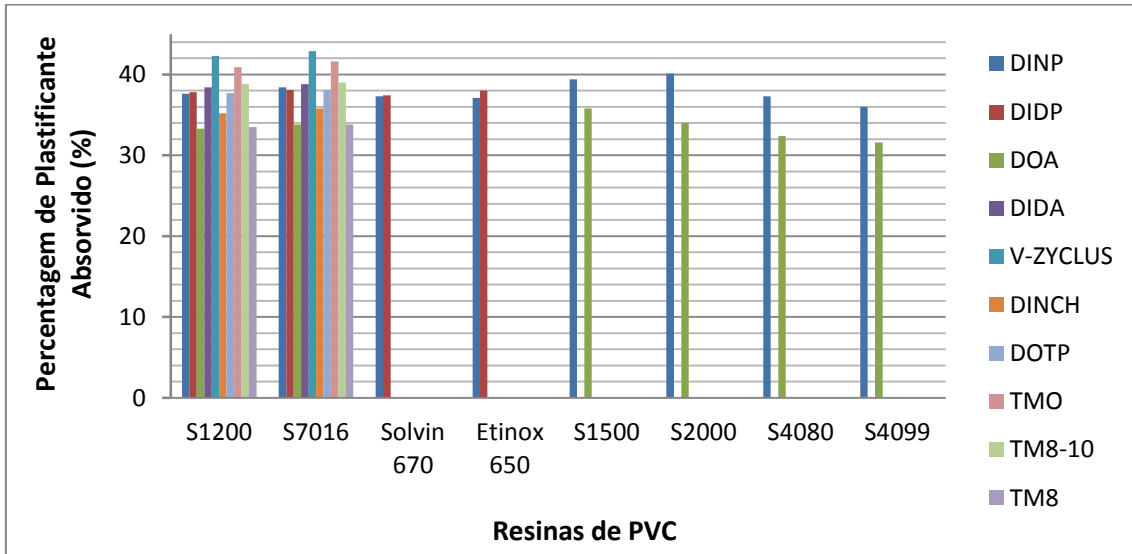


Figura A.1: Absorção de plastificantes pelo método frio pelas várias resinas.

## 3. Valores obtidos no estudo reológico com os plastificantes e representação gráfica de alguns plastificantes.

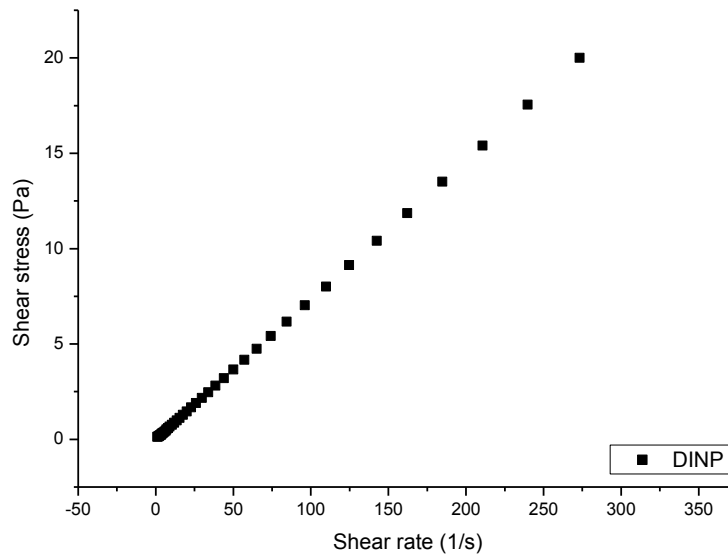
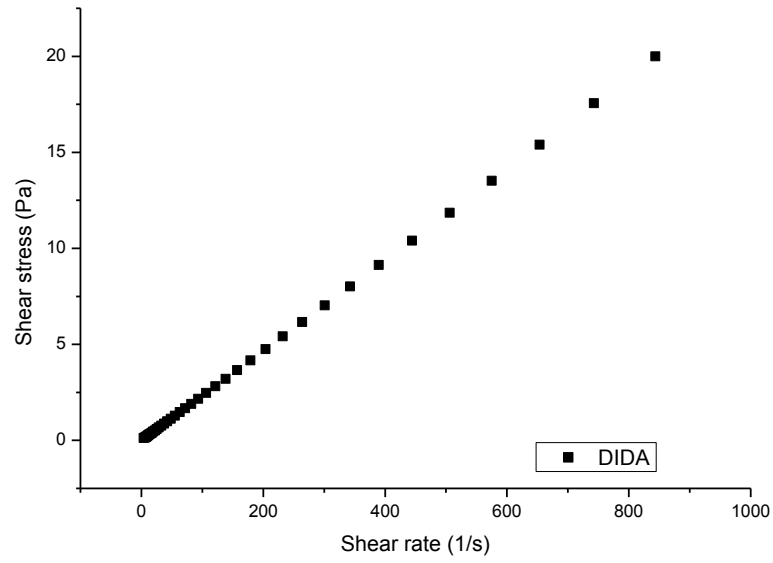
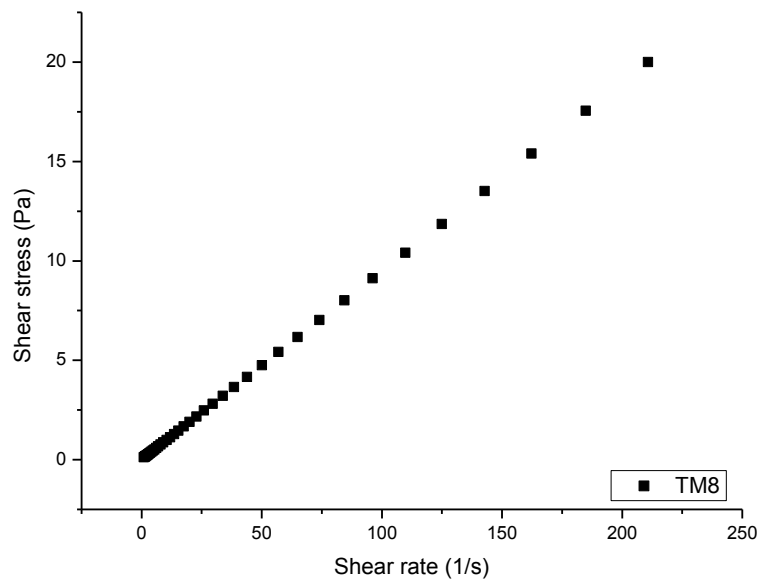


Figura A.1: Representação gráfica do comportamento Newtoniano do plastificante DINP a 25 °C.



**Figura A.2: Representação gráfica do comportamento Newtoniano do plastificante DIDA a 25 °C.**



**Figura A.3: Representação gráfica do comportamento Newtoniano do plastificante TM8 a 25 °C.**

Tabela A.3: Viscosidades dos plastificantes no intervalo de temperatura [20,30] °C.

Temperatura (°C)	Viscosidade (Pa.s)									
	DIDA	DIDP	DINCH	DINP	DOA	DOTP	TM8	TM8-10	TMO	V-ZYCLUS
20	0,027	0,115	0,045	0,087	0,014	0,084	0,115	0,158	0,343	0,549
23	0,024	0,104	0,042	0,078	0,012	0,074	0,103	0,138	0,282	0,510
25	0,023	0,098	0,041	0,073	0,012	0,067	0,093	0,126	0,256	0,476
27	0,021	0,085	0,038	0,066	0,011	0,064	0,088	0,114	0,229	0,446
30	0,019	0,078	0,034	0,058	0,010	0,055	0,078	0,101	0,200	0,391

#### 4. Gráficos obtidos no estudo termogravimétrico de resinas e da mistura de resina com plastificante

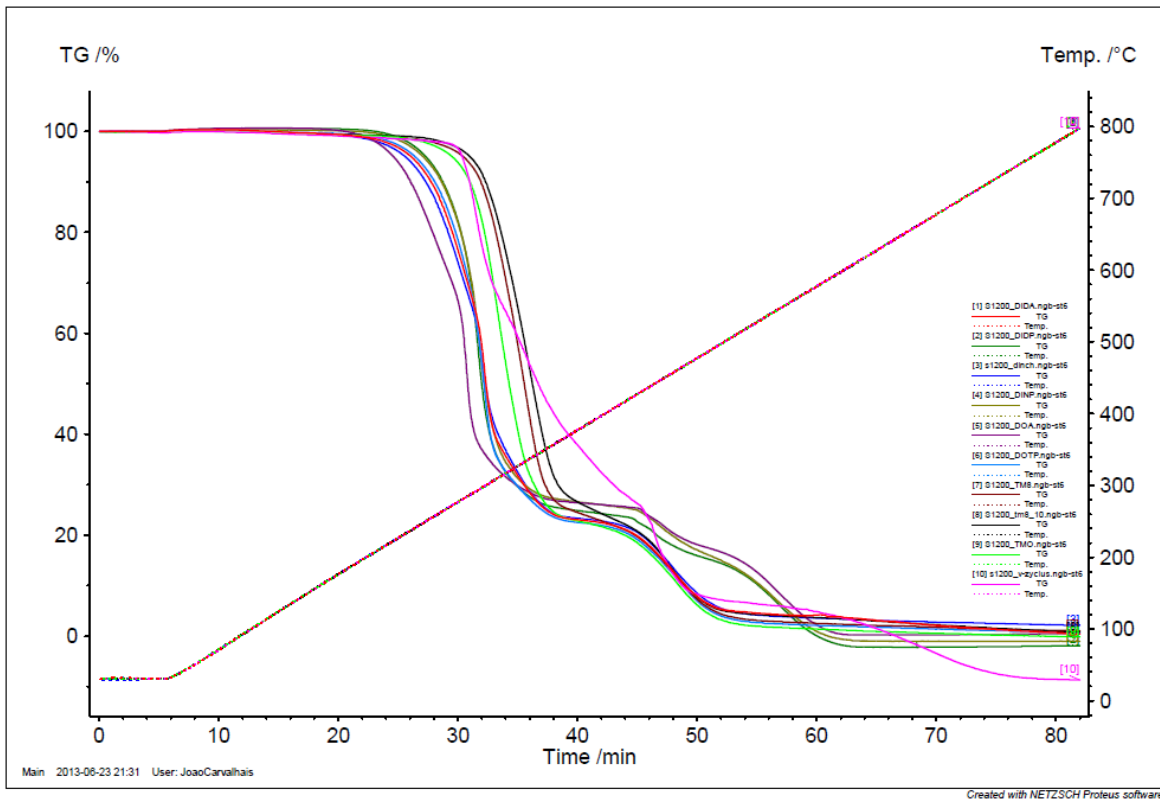


Figura A.4 TGA da resina S1200 com os diversos plastificantes em estudo.

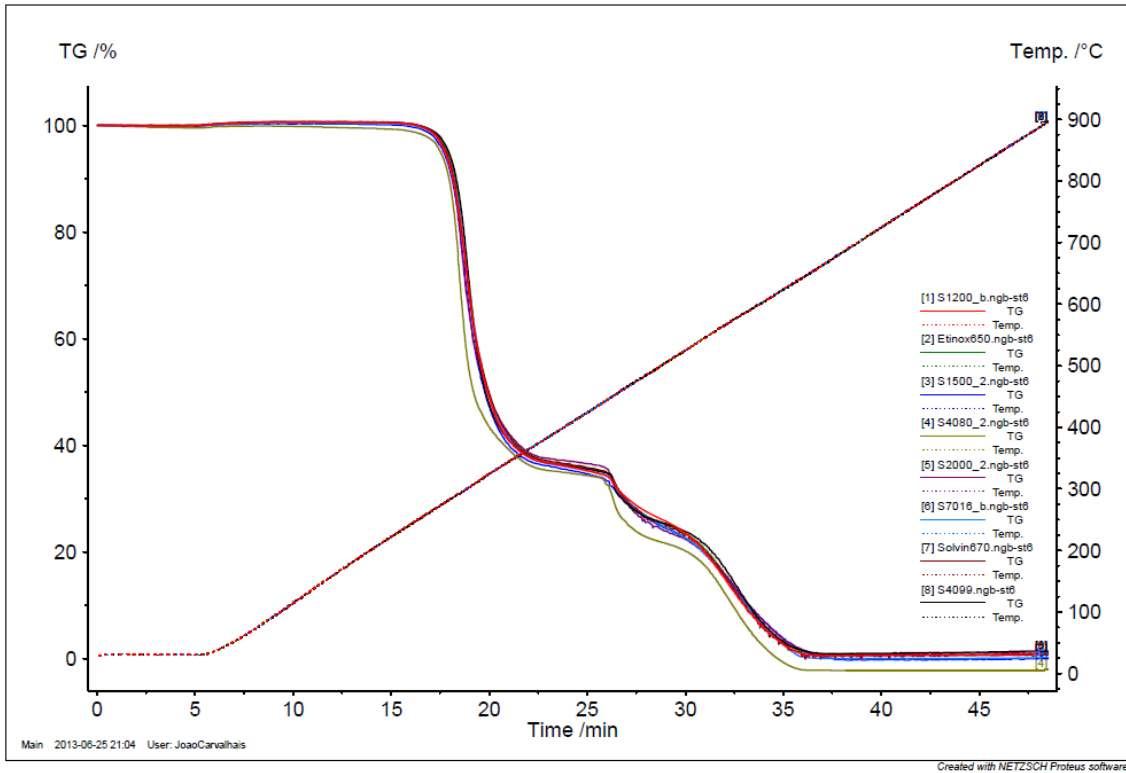


Figura A.5: TGA das resinas de PVC

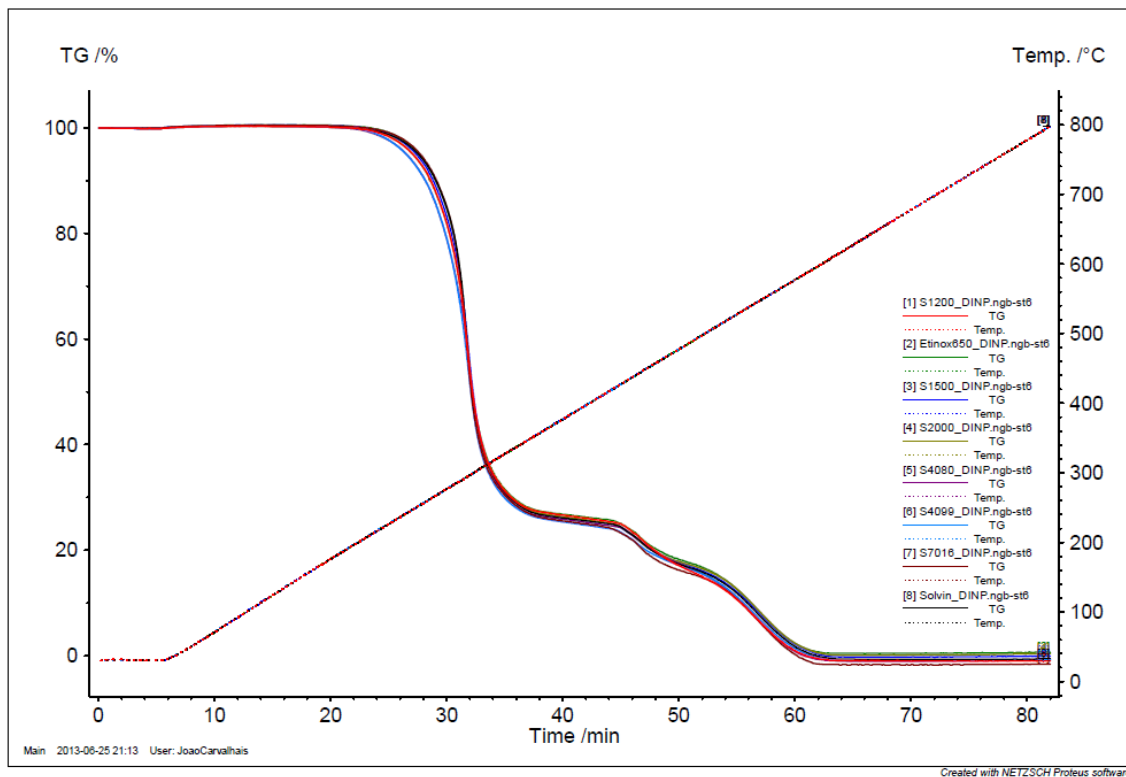


Figura A.6: TGA da mistura das resinas de PVC com o plastificante DINP