

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Rodrigo Souza Banegas

**ESTUDOS EM FILMES FORMADOS POR PVC E AGENTES
PLASTIFICANTES: ESTABILIDADE, MORFOLOGIA,
PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS.**

Dissertação submetida a Universidade
Federal de Santa Catarina como parte
do requisito para obtenção do Grau de
Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi

Florianópolis

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

B215e Banegas, Rodrigo Souza
Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes
[dissertação] : estabilidade, morfologia, propriedades
térmicas e mecânicas / Rodrigo Souza Banegas ; orientador,
Valdir Soldi. - Florianópolis, SC, 2011.
85 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa
de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Cloreto de polivinila - Aditivos. 3. Filmes
plásticos - Propriedades térmicas. I. Soldi, Valdir. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Rodrigo Souza Banegas

**ESTUDOS EM FILMES FORMADOS POR PVC E AGENTES
PLASTIFICANTES: ESTABILIDADE, MORFOLOGIA,
PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 20 de junho de 2011.

Prof. Dr. Almir Spinelli,
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof., Dr. Valdir Soldi,
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Pedro Barreto,
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Luis Augusto Madureira,
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra,
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho aos meus pais Arlete e Jorge, que sempre me apoiaram com carinho e palavras. A minha avó Clara Feltrin de Souza, que sempre acreditou no meu potencial e sempre me confortou com palavras, carinho e muito amor. Ao meu irmão Gustavo pelo afeto.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida.

Ao professor Valdir Soldi, pela orientação e por ceder o espaço físico para realização do trabalho.

À Marly pela ajuda na interpretação das análises.

Aos membros da banca examinadora.

Aos amigos do POLIMAT, pela amizade e por se mostraram prestativos, dedicando tempo às discussões deste trabalho.

A Clarice, que contribui de uma forma especial para a realização deste trabalho.

Aos demais amigos e parentes que de alguma forma contribuíram à minha pessoa.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Em meio à dificuldade esta a oportunidade"

(Albert Einstein)

RESUMO

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes de PVC, um polímero sintético, com diferentes agentes plastificantes e em diferentes proporções, visando encontrar um substituto para plastificantes como os ftalatos. Os plastificantes utilizados foram o Ftalato de etil-hexila (DOP), Adipato de etil-hexila (DEA), Adipato de di-estiralila (DEA) e um óleo fornecido pela empresa SMG polímeros com nome comercial de OLVEX 51, sendo este último de origem vegetal. Os filmes foram caracterizados quanto às suas propriedades térmicas (através de análise termogravimétrica – TGA), estruturais (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR) e morfológicas (microscopia eletrônica de varredura - MEV.) As propriedades mecânicas (tensão de ruptura – TR –, porcentagem de alongação –%E – e módulo de Young – MY) também foram investigadas, assim como ensaios de liberação do plastificante em simulador de alimento gorduroso com temperatura constante e controlada de 25°C. A análise de MEV revelou superfícies lisas, homogêneas e isentas de poros para todos os filmes processados, sugerindo uma miscibilidade entre a matriz polimérica e os plastificantes. A adição de maiores concentrações dos plastificantes no filme provocou uma diminuição na estabilidade térmica (TGA), na temperatura de transição vítrea, na tensão de ruptura e no módulo de Young, acompanhada de um aumento na alongação. Foi observado que em filmes obtidos por extrusão as propriedades mecânicas foram mais significativas do que nos filmes obtidos por *casting*. Na análise de liberação dos plastificantes, foi observado que todos os plastificantes migram para o simulador de alimentos gordurosos, e os resultados demonstram que os adipatos apresentam maior interação com o solvente que os ftalatos e o óleo de origem vegetal. Características como a baixa migração do plastificante em “alimentos gordurosos” e a alta porcentagem de alongação sugerem que OLVEX 51 (óleo de origem vegetal) pode tanto substituir os adipatos, como ftalatos no processo de plastificação do PVC..

Palavras-chave: PVC, Plastificantes, Propriedades.

ABSTRACT

The aim of this work was to develop and characterize PVC films, a synthetic polymer, with different plasticizers agents and in different compositions, in order to found a substitute for phthalates. According to recent research works, phthalates were considered toxic materials, therefore harmful to human. The plasticizers used were di-ethyl-hexyl-phthalate (DEHP), di-ethyl-hexyl-adipate (DEHA), di-estiralile-adipate (DEA) and an natural oil named OLVEX 51. The films were characterized in terms of the thermal stability (using thermogravimetric analysis), structural characteristics (via infrared spectroscopy) and morphology (by scanning electron microscopy - SEM). Mechanical properties, such as, tensile strength, elongation and Young's modulus, were also investigated, as well as, the release of the plasticizers in greasy food simulator. The analysis by SEM showed smooth and homogeneous surfaces, absence of pores for the processed films, suggesting miscibility between the polymer matrix and plasticizers. The addition of higher concentrations of plasticizers in the films decreased the thermal stability, the glass transition temperature, the tensile strength and Young modulus, accompanied by an increase in the elongation. It was observed that for extruded films, the mechanical properties were significant lighter than films obtained by casting. In the analysis of release of plasticizers, it was observed that all the plasticizers migrate into fatty food simulator, and the results showed that adipates have greater interaction with the solvent than phthalates and vegetable oil. Features such as low migration of plasticizer from "fatty foods" and high percent elongation suggests that the natural OLVEX 51 can substitute either adipates, as phthalates in the plasticization process of PVC.

Keywords: PVC, Plasticizer, Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Decomposição do Iniciador.....	32
Figura 2 – Formação do radical ao monômero.....	32
Figura 3 – Formação das cadeias poliméricas.....	32
Figura 4 – Estrutura monomérica do PVC.....	33
Figura 5 – Interação das cadeias poliméricas do PVC.....	35
Figura 6 – Diminuição das cargas eletrônicas do PVC pela ação do plastificante.....	36
Figura 7 – Estrutura geral dos ftalatos.....	36
Figura 8 – Estrutura do Ftalato de di(2-etil hexila).....	37
Figura 9 – Estrutura geral dos adipatos.....	39
Figura 10 – Estrutura do adipato de di-estiralila (DEA).....	40
Figura 11 – Estrutura do adipato de di(2-etil hexila) (DOA).....	40
Figura 12 – Exemplo de cromatograma.....	44
Figura 13 – Cromatografia por camada delgada.....	44
Figura 14 – Cromatografia por coluna.....	45
Figura 15 – Esquema do processo de cromatografia gasosa.....	46
Figura 16 – Espectro de FTIR de PVC.....	51
Figura 17 – Espectro de FTIR dos plastificantes (A) DEA; (B) DOA; (C) DOP; (D) Olvex 51.....	53
Figura 18 – Espectro de Infravermelho das formulações de PVC. (A) PVC puro; (B) PVC + 30% DEA; (C) PVC + 30% DOA; (D) PVC + 30% DOP; (E) PVC + 30% Olvex 51.....	55
Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura para filmes de PVC: (A) puro, (B) PVC com 30% de DEA, (C) PVC com 30% de DOA, (D) PVC com 30% de DOP e (E) PVC com 30% de OLVEEX 51.....	59
Figura 20 – Termogramas das formulações do PVC pó casting.....	60
Figura 21 – Termogramas obtidos pela decomposição do PVC. Filme de PVC sem tratamento térmico (A); Filme PVC com tratamento térmico (B); PVC em pó (C). () % perda de massa e (----) DTG.....	62
Figura 22 – Seqüência de degradação e eliminação de HCl do PVC.....	63
Figura 23 – Exemplos de cloros lábeis em cadeias de PVC.....	64
Figura 24 – Termogramas obtidos dos plastificantes. () % perda de massa e (----) DTG.....	67
Figura 25 – Termogramas (DTG) obtidos pela decomposição dos filmes de PVC plastificados.....	70
Figura 26 – Comportamento das curvas de Tensão x Deformação para filmes de PVC. (A) PVC puro; (B) PVC + 30% OLVEEX 51/Casting; (C) PVC + 30% Olvex 51/Extrusão.....	73

Figura 27 – Resultado da tensão de ruptura para as misturas de PVC/30% plastificante.....	75
Figura 28 – Resultado da porcentagem de elongação para as misturas de PVC/30% plastificante.....	76
Figura 29 – Resultado do Módulo de Young para as misturas de PVC/30% plastificante.....	76
Figura 30 – Resultados da máxima migração dos plastificantes.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação das Bandas do Espectro de FTIR do PVC.....	24
Tabela 2 - Identificação das principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho para os plastificantes.....	26
Tabela 3 - Dados termogravimétricos de filmes de PVC puro.....	31
Tabela 4 - Dados termogravimétricos dos plastificantes puros.....	32
Tabela 5 - Parâmetros termogravimétricos de filmes de PVC plastificados.....	34
Tabela 6 - Propriedade mecânica dos filmes formados pelo processo de <i>casting</i> e extrusão.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC – Calorimetria diferencial de varredura
DTG – Derivada da curva termogravimétrica
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MY – Módulo de Young
%E – Porcentagem de Máxima Elongação
 T_g – Temperatura de transição vítrea
TGA – Análise termogravimétrica
 T_{max} – Temperatura de máxima velocidade de degradação
TR – Tensão de Ruptura
DOP – Ftalato de Di-octila
DEHP – Ftalato de Di-Etil-Hexila
DEA – Adipato de Di-estiralila
DOA – Adipato de Di-octila
DEHA – Adipato de Di-etil-hexila
PVC – Poli-cloreto de vinila
MVC – Monômero do cloreto de vinila
IARC – International Agency for Research on Cancer
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CETEA – Centro de Tecnologia de Embalagens
CCD – Cromatografia por Camada Delgada
CG – Cromatografia Gasosa
TPU – Termoplástico Poliuretano
DIDP – Ftalato de Di-isodecila
OVM – Óleo Vegetal de Mamona
OVME – Óleo Vegetal de Mamona Epoxidado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	28
2.1 OBJETIVO GERAL	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 PVC: UM BREVE HISTÓRICO	31
3.2 SÍNTESE DO PVC.....	31
3.3 O PVC NA ATUALIDADE	33
3.4 PLASTIFICANTES.....	34
3.4.1 Ftalatos.....	36
3.4.2 Adipatos.....	39
3.4.3 Olvex 51®	42
3.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	43
3.5.1 Cromatografia	43
3.5.2 Cromatografia Gasosa	45
3.6 ENSAIO DE MIGRAÇÃO DE ALIMENTOS EM MATERIAIS PLÁSTICOS.....	46
4 PARTE EXPERIMENTAL	48
4.1 MATERIAIS E REAGENTES	48
4.2 MÉTODOS	48
4.2.1 Preparação dos Filmes.....	48
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	48
4.3.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	48
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
4.4 ANÁLISE TÉRMICA.....	49
4.4.1 Análise Termogravimétrica	49
4.5 ENSAIOS MECÂNICOS	49
4.6 ENSAIO DE CONTROLE DE LIBERAÇÃO DE PLASTIFICANTE	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	51
5.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	56
5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	59
5.4 ENSAIOS MECÂNICOS	71
5.5 ENSAIO DE MIGRAÇÃO DO PLASTIFICANTE	77

6 VIABILIDADE DO USO DO OLVEX 51® COMO PLASTIFICANTE DO PVC	78
7 CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

As necessidades de se adequar os produtos do setor econômico e social isentos de toxicidade tornam crescentes as buscas por novas tecnologias e pela descoberta de novos materiais que se enquadrem nas propriedades desejadas. Devido à grande preocupação com a poluição em nosso planeta, materiais em fase de desenvolvimento devem possuir o menor risco de toxicidade possível, não sendo prejudiciais aos seres humanos e ao meio ambiente. Neste contexto, entre os mais variados materiais e suas mais diversas aplicações, os materiais poliméricos e a associação destes com aditivos tem sido alvo de pesquisas e permanente controle quanto aos riscos tanto para a saúde humana como para o meio ambiente.

O poli-cloreto de vinila (PVC) é o segundo termoplástico de maior consumo mundial e é um dos polímeros sintéticos com maior escala de produção. Em 2006 houve uma produção de aproximadamente 35,5 milhões de toneladas [1], sendo previsto uma produção de 43,6 milhões de toneladas para 2012 [2]. No Brasil o consumo do PVC também aumentou com o passar dos anos e segundo a Siresp o PVC é o terceiro termoplástico de maior consumo no Brasil. Os dados demonstram que em 2007 houve uma produção de 855,0 mil toneladas e já em 2008 esse valor ultrapassou um milhão de toneladas [3].

O PVC, entre os materiais plásticos, é considerado o mais versátil e pode ter suas propriedades alteradas através da adição de substâncias conhecidas como aditivos. Os aditivos, geralmente são compostos de baixa massa molar que através de interações moleculares possuem a capacidade de modificar as propriedades físicas do PVC de acordo com o interesse e a aplicação desejada, fornecendo um material extremamente rígido ou flexível, opaco ou transparente, colorido ou translúcido, preparado para suportar altas temperaturas, entre outras características [4 - 6]. Os aditivos que mais se destacam na indústria do PVC são os plastificantes, que são responsáveis por proporcionar uma maior flexibilidade e maior ductibilidade aos compostos poliméricos. O processo de plastificação do PVC ainda tem como base plastificantes derivados de ftalatos, e entre as principais aplicações destaca-se o seu uso na área médica (fabricação de cateteres e mangueiras de hemodiálise), na área alimentícia (como filmes para recobrimento de alimentos), em peças automobilísticas, roupas e brinquedos [7,8]. O ftalato de di-octila (DOP) é o plastificante de maior consumo pelas empresas de plastificação do PVC, porém estudos recentes demonstraram que este e outros derivados de ftalatos apresentam

toxicidade [9], sendo necessária a sua substituição. A legislação europeia tem estabelecido limites para a presença de ftalatos em PVC utilizados em diferentes aplicações, visando preservar tanto a saúde humana como o meio ambiente. Para citar dois exemplos, a comunidade europeia tem criado legislação específica para o controle de ftalatos em brinquedos e em componentes para calçados, dois produtos que sabidamente tem o PVC como polímero base. Este intenso controle inclui tanto as empresas fabricantes na própria Europa, como em relação a todos os produtos dessa natureza importados de outros países por membros da comunidade europeia. No Brasil há uma grande preocupação com embalagens e coberturas para alimentos que ainda tem o PVC como uma das matérias primas base. Neste contexto, os adipatos e principalmente os óleos de origem vegetal, tem recebido grande atenção de inúmeros pesquisadores e das indústrias que de uma forma ou outra tem o PVC inserido no processo de fabricação de diferentes produtos direcionados ao nosso uso diário.

O principal interesse desse estudo está voltado à avaliação comparativa das propriedades que determinam as características plastificantes de ftalatos (DOP), adipatos (DOA, DEA) e óleo vegetal (Olvex 51) em PVC e especialmente avaliar a possibilidade de utilizar o Olvex 51 como plastificante para o PVC

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente estudo visa avaliar e viabilizar substituintes para o DOP e outros derivados de ftalatos utilizados na plastificação do PVC.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar os efeitos de diferentes plastificantes nas propriedades dos filmes formados através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Avaliar a estabilidade térmica dos filmes através de Análise Termogravimétrica (TGA).
- Estudar a migração dos plastificantes em sistemas que simulam embalagens para alimentos.

- Definir em função das propriedades estudadas a viabilidade de utilização do Olvex 51 (óleo vegetal) como agente plastificante para o PVC.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PVC: Um breve Histórico

Os estudos com PVC iniciaram-se em meados de 1835, quando Justus von Liebig descobriu o suposto monômero cloreto de vinila (MVC), um gás à temperatura ambiente com ponto de ebulição igual a -13,8°C. A descoberta foi publicada por Victor Regnault, um aluno de Liebig, em 1839, relatando a ocorrência de um pó branco após a exposição à luz solar de ampolas seladas preenchidas com MVC, o qual se pensava tratar de poli – cloreto de vinila (PVC), no entanto estudos indicaram tratar-se do poli – cloreto de vinilideno [10].

Em 1912, Fritz Klatte descobriu na Alemanha um procedimento para a produção do PVC. Klatte sintetizou o cloreto de vinila por intermédio da rota do acetileno, que consiste na reação deste gás com ácido clorídrico. Neste período também foi descoberta a polimerização do cloreto de vinila via radicais livres por meio de iniciadores do tipo peróxidos orgânicos. O PVC possui uma grande instabilidade térmica e este fator contribuiu para o declínio da produção na Alemanha, pois o país ficou limitado no desenvolvimento e na construção de equipamentos para processar o polímero [10].

O caminho estava aberto para que novas empresas desenvolvessem uma maneira diferente de sintetizar o PVC ou buscassem alternativas para modificar suas propriedades. Neste contexto, W. Semon, nos Estados Unidos, descobriu que com adição de aditivos era possível processar e tornar o PVC flexível, desta forma, iniciou-se uma busca por materiais que modificassem as propriedades físicas do PVC. A baixa estabilidade térmica foi finalmente superada pelo desenvolvimento de compostos organometálicos e sais baseados em metais (chumbo, cádmio, bário, zinco, cálcio e estanho), os quais possuem propriedades de estabilizantes.

Com isso, a produção comercial do PVC voltou a existir. Os americanos iniciaram a produção nos anos 20, os alemães começaram a produzir o PVC nos anos 30, enquanto a produção britânica teve início nos anos 40. No Brasil, a produção comercial do PVC teve início em 1954 com a associação da B. F. Goodrich (EUA) e as Indústrias Químicas Matarazzo [11].

3.2 Síntese do PVC

A produção do PVC consiste na polimerização do MCV (monômero do cloreto de vinila), podendo ser realizada em suspensão

(que se refere a 80% da produção mundial), por emulsão ou micro-suspensão (10% - 15% da produção) e por técnicas como polimerização em massa e em solução (5% da produção) [10,12].

O mecanismo de síntese do PVC ocorre por polimerizações em cadeia via radicais livres em três estágios distintos: iniciação, propagação e terminação. A iniciação é responsável pela decomposição do iniciador (Figura 1), gerando radicais livres, que reagem com a dupla ligação existente no monômero MVC (Figura 2).



Figura 1 – Decomposição do Iniciador

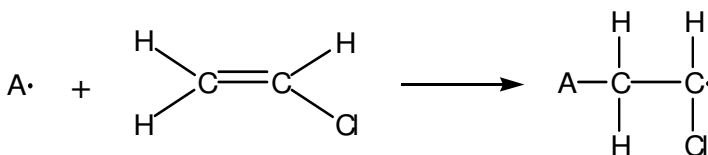


Figura 2 – Formação do radical ao monômero

No segundo estágio (propagação), o radical monomérico formado reage com uma nova molécula do monômero, e assim sucessivamente. O resultado desta reação é a formação das cadeias poliméricas (macro-radicais) (Figura 3).

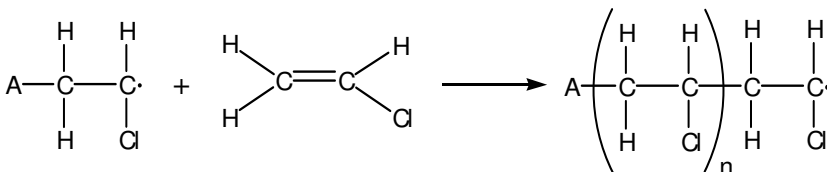


Figura 3 – Formação das cadeias poliméricas

No último estágio (terminação) ocorre à estabilização dos macro-radicais e a formação do polímero.

O processo de polimerização em suspensão é extremamente exotérmico. O MCV é disperso na forma de gotas (30 – 150 μm) em meio a uma fase aquosa, sob agitação, e na presença de um colóide protetor. Um iniciador (catalisador) solúvel no monômero é adicionado, o que promove a reação de polimerização dentro das gotas através de um mecanismo via radicais livres.

O processo de emulsão é semelhante ao de suspensão. Neste processo o MVC liquefeito é disperso na forma de gotas menores (01 – 1 μm) em meio a uma fase aquosa sob agitação e na presença de um agente emulsificante (sais de sódio e amônio de álcoois sulfatados, sulfonatos de alquila e ácidos graxos). Um iniciador solúvel em água é adicionado de maneira que a reação de polimerização seja promovida no monômero emulsificado através de um mecanismo em cadeia via radicais livres. A principal diferença do processo de emulsão para o de micro-suspensão está no catalisador utilizado. No processo de micro-emulsão, o catalisador deve ser solúvel no monômero e todo o monômero deve ser emulsificado.

O processo de polimerização em solução para o PVC é muito limitado, sendo utilizado principalmente na produção de alguns copolímeros vinílicos. Neste processo, o monômero e o iniciador devem ser solúveis no mesmo solvente (normalmente é empregado o n-butano). Uma vez que o iniciador é adicionado ocorre a promoção da reação de polimerização via radicais livres. Após essa etapa, a resina é seca por meio de evaporação do solvente [13].

Um dos processos mais antigos e diferentes dos demais é o de polimerização em massa. O processo é simples: o MVC é polimerizado através da adição de um iniciador (geralmente peróxido de benzóila) em aquecimento durante um grande período (17 horas e temperatura de 68°C). O produto formado possui um alto grau de pureza, porém tal processo está em desuso, pois é limitado pelo controle da reação e do tamanho das partículas formadas [10,13].

3.3 O PVC na atualidade

Hoje o PVC é o segundo maior termoplástico consumido no mundo, sendo um polímero de uso comum devido à sua grande versatilidade em termos de aplicações. Sua unidade monomérica é constituída por um átomo de cloro e dois carbonos (Figura 4).

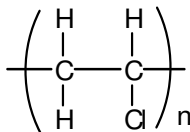


Figura 4 – Estrutura monomérica do PVC

O emprego de aditivos possibilita uma vasta aplicação do material, devido às mudanças nas suas propriedades físico-químicas e

morfológicas. As propriedades do PVC podem variar desde um polímero rígido com baixa estabilidade térmica até um polímero flexível com alta estabilidade térmica. O PVC puro em temperatura ambiente apresenta uma estrutura rígida e termicamente instável, no entanto esta propriedade pode ser modificada pela presença de alguns aditivos como os estabilizantes térmicos (compostos à base de chumbo, estanho, bário, cálcio ou zinco) [12]. Dos aditivos incorporados pelo PVC, os plastificantes se destacam por proporcionar características flexíveis ao polímero. Estudos estão sendo realizados para diminuir o impacto ambiental do descarte destes materiais [14 – 15]. Em vista disso a modificação estrutural destes polímeros pode ser uma alternativa viável.

3.4 Plastificantes

Plastificantes são moléculas relativamente pequenas e de baixa massa molar. Estas espécies químicas são adicionadas aos materiais poliméricos com intenção de melhorar, principalmente, a flexibilidade e a maleabilidade de materiais rígidos, assim como a aplicabilidade desse material. Função semelhante é obtida pelos lubrificantes, os quais estão intimamente relacionados à sua composição química e com a sua interação pela estrutura química do polímero. Tanto os lubrificantes quanto os plastificantes reduzem as forças de atração entre as moléculas da cadeia polimérica, permitindo que elas deslizem umas sobre as outras. A principal diferença entre estas duas substâncias reside nas cadeias de carbono de um e de outro. Enquanto os lubrificantes possuem no mínimo 12 carbonos, os plastificantes de alta compatibilidade contam com cerca de 8 carbonos.

Mesmo alterando as propriedades físico-químicas da matriz polimérica, os plastificantes não alteram a estrutura do material. Uma das características necessárias é que esta molécula seja solúvel e compatível com o polímero [14], já que a flexibilidade de materiais rígidos é alcançada pela ação dos plastificantes dentro das cadeias poliméricas. No PVC, esta ação pode ser explicada por duas teorias: teoria do gel e a teoria da lubrificação [15].

A teoria do gel foi desenvolvida por *Aiken* e colaboradores [16]. De acordo com o trabalho publicado, a teoria se baseia nas forças de interações existentes entre o plastificante e o polímero. Os plastificantes atuam diminuindo as interações do tipo dipolo-dipolo ou forças de *Van der Waals*, o que, conseqüentemente, reduz a rigidez do polímero. Estas interações são atenuadas uma vez que a molécula do plastificante se posiciona entre as cadeias do PVC. O plastificante ao penetrar entre as

cadeias da matriz polimérica aumenta a distância entre elas, portanto há um maior distanciamento intermolecular e um enfraquecimento da força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero [15, 17].

A teoria da lubrificação foi desenvolvida a partir do trabalho de Kirkpatrick [18]. Discutida por Nass e Heiberger [19], consiste na diminuição da resistência do polímero à deformação pela diminuição do atrito intermolecular. As cadeias do polímero não plastificado não se movem livremente devido às irregularidades da superfície. Desta maneira, o plastificante atua como um lubrificante molecular, que possibilita a movimentação livre de uma cadeia sobre as outras quando uma força é aplicada [10, 15, 18, 19].

A Figura X demonstra as cadeias poliméricas do PVC sem ação do plastificante e a Figura X representa a ação do plastificante atenuando as atrações eletrostáticas.

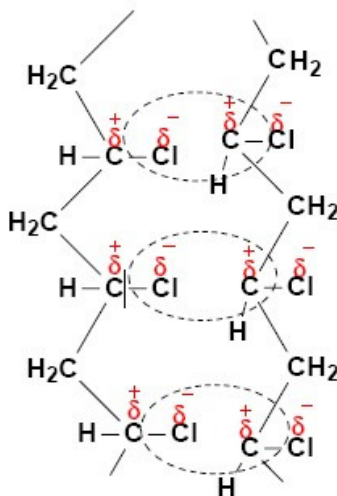


Figura 5 – Interação das cadeias poliméricas do PVC.

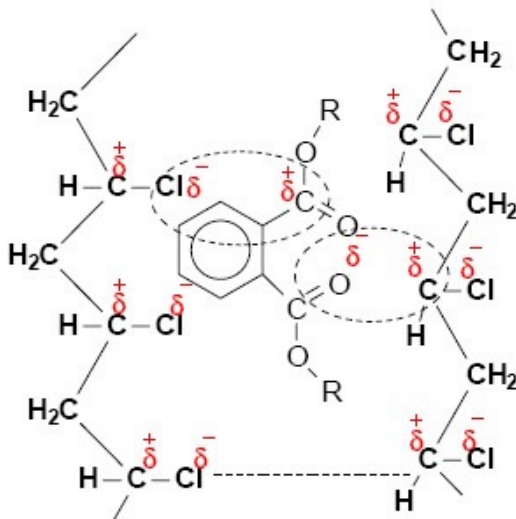


Figura 6 – Diminuição das cargas eletrônicas do PVC pela ação do plastificante.

Os principais plastificantes para o PVC são na sua maioria os ésteres. É possível encontrar outros plastificantes como citratos, ácidos adípicos, fosfóricos, graxos, trimetílicos ou azelático. Também existem plastificantes de origem natural, porém estes são produzidos pela epoxidação de óleos vegetais (milho, soja e mamona) ou de ésteres insaturados [20 – 22].

3.4.1 Ftalatos

Ftalatos são compostos líquidos, incolores, inodoros e derivados do ácido 1,2-benzeno dicarboxílico, sendo conhecidos como ésteres de ácido ftálicos. Sua estrutura consiste em um anel aromático ligado a dois grupamentos éster na posição orto. A estrutura geral dos ftalatos esta representada pela Figura 5.

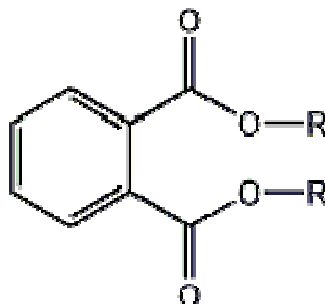


Figura 7 – Estrutura geral dos ftalatos.

Estes compostos foram sintetizados pela primeira vez no final do século XIX, mas só foram empregados no mercado de materiais no início do século XX. Industrialmente, os ftalatos são utilizados como tinta de emulsão, em pisos vinílicos, corantes, biocidas, tintas industriais, cosméticos, lubrificantes, retardantes de chama, modificadores de impacto, cargas e estabilizantes. Alguns ftalatos como o dimetil ftalato (DMP) e o dibutil ftalato (DBP) estão sendo amplamente usados como repelentes para insetos. Mesmo com uma vasta aplicabilidade, a produção destes materiais aumentou significativamente quando o ftalato de di-etil-hexila (DEHP), também conhecido como ftalato de di-octila (DOP), foi testado com grande sucesso como plastificante para o PVC [23 - 24].

O DOP (Figura 6) é o plastificante mais utilizado para alterar as propriedades físicas do PVC. Possui excelente compatibilidade com a matriz polimérica, boa eficiência e baixa migração em solventes polares (como a água). Devido ao DOP atender a estas necessidades, este material é utilizado em diversos produtos do cotidiano, tais como: roupas, cosméticos, embalagens de alimentos, dispositivos médicos, brinquedos de crianças, mobília, utensílios domésticos e peças automobilísticas [25, 26].

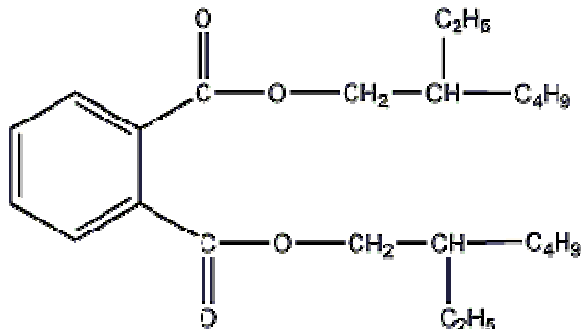


Figura 8 – Estrutura do Ftalato de di(2-etil hexila).

Em função da ausência de ligações químicas primárias entre a estrutura do DOP e do PVC, estes materiais podem migrar ou evaporar para a atmosfera. Pesquisas indicam a presença deste plastificante em diferentes meios, como esgotos, águas residuais, leite materno e até alimentos (especialmente os gordurosos), desse modo o processo de migração dos ftalatos está provocando efeitos negativos à saúde humana e ao meio ambiente. Estudos recentes têm demonstrado que a absorção

do DOP pode causar efeitos hepatóxicos, mutagênicos e carcinogênicos [26, 27].

A toxicidade de certos ftalatos, em especial a do DOP, foi investigada a partir de testes feitos em roedores, verificando-se que as conseqüências da intoxicação eram mais perceptíveis em espécies do sexo masculino. A exposição do DOP no organismo de machos prejudica o comportamento sexual, atuando no sistema endócrino (desregulação de hormônios) e nas células de sertoli. Os efeitos observados são a má formação do órgão reprodutor e anomalias do trato reprodutivo, o que leva à diminuição dos testículos, à redução do número de espermatozóides e diminuição da fertilidade. Estudos realizados em fêmeas de roedores demonstraram que ocorreu uma disfunção nos ovários, morte, anomalias do esqueleto de fetos e, no período de amamentação, perda de massa significativa da prole [27 -30].

O trabalho de Dine e colaboradores, comparou a concentração de DOP antes e após a passagem de sangue pelos aparatos do equipamento de diálise de 11 pacientes em tratamento. Os autores observaram um aumento significativo na concentração de DOP após a sessão de hemodiálise no sangue [31].

Na pesquisa desenvolvida por Pan e colaboradores [32], a análise de sangue e urina de um grupo de trabalhadores do sexo masculino exposto ao DOP revelou uma concentração muito menor no nível de testosterona em relação a um grupo de trabalhadores que não estavam expostos ao DOP.

Em estudos realizados entre 2005 e 2006 por Lottrup e colaboradores [33], foi associado à presença de resíduos de ftalatos no leite materno e no sangue dos bebês após amamentação, com a incidência de criptorquidismo e a diminuição da bio-disponibilidade de testosterona livre em crianças do sexo masculino.

Também foi demonstrado por *Latini* e colaboradores que a exposição ao DOP durante a gravidez de seres humanos diminui o tempo gestacional e o tamanho do bebê [34].

Devido aos fatores toxicológicos atribuídos aos ftalatos, existe uma grande preocupação pelo controle direto destas substâncias ao meio ambiente e aos seres vivos pelos órgãos responsáveis. Na Europa foi implantada a legislação de 14 de Dezembro de 2005 que restringe a utilização do DOP em concentrações superiores a 0,1% em massa de material plastificado em brinquedos e artigos de puericultura e proíbe seu uso em cosméticos, em razão de sua toxicidade a reprodução, e em aplicações de uso único, tais como selos, boné ou juntas. Ainda, de acordo com a legislação, o DOP pode ser utilizado em materiais que não

tenham contato com alimentos gordurosos, desde que, não exceda o limite de migração da substância (SML) que é de $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de alimento [35].

No Brasil, em Janeiro de 2007, o Ministério da Economia e da Inovação, por meio do Decreto-Lei N° 10/2007 também limitou o uso do DOP, com as mesmas restrições da Comunidade Européia [36].

Dessa forma, é visível a necessidade de busca de novos materiais que possuam propriedades semelhantes ao DOP, atendendo as necessidades industriais e comerciais, mas que não possuam o mesmo nível de toxicidade. Neste contexto estudos recentes destacam as pesquisas envolvendo uma outra classe de substâncias, os adipatos.

3.4.2 Adipatos

Adipatos são compostos líquidos com aspecto viscoso, incolores e insolúveis em água. Na indústria, possuem um grande potencial de uso como lubrificantes, pois apresentam excelentes propriedades físico-químicas, como uma baixa volatilidade, boa estabilidade térmica e biodegradabilidade. Os adipatos pertencem a uma classe de substâncias derivadas do ácido adípico, com estrutura geral representada na Figura 7.

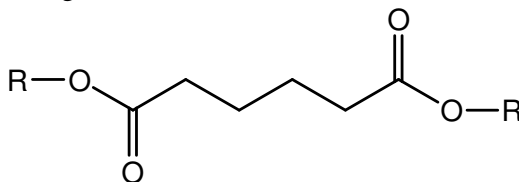


Figura 9 – Estrutura geral dos adipatos.

Segundo Berg e Otero [37], os ftalatos são compostos que estão ligados a problemas cancerígenos e devem ser substituídos por compostos mais inofensivos como os adipatos, os quais pertencem a uma classe de materiais que respeitam o meio ambiente. Neste aspecto o adipato de di-etil-hexila (DEHA), também chamado de adipato de dioctila (DOA) e o adipato de di-estiralila (DEA) destacam-se, pois preenchem as necessidades da indústria do PVC.

Até o presente momento existem poucas pesquisas sobre o DEA (FIGURA 8). O DEA apresenta dois anéis aromáticos em sua estrutura, o que lhe confere um caráter volumoso com uma estrutura de alto impedimento estérico e grande tensão angular. De acordo com a

literatura, estas características diminuem o efeito de plastificação, o que possivelmente não seja atrativo para a indústria do PVC plastificado.

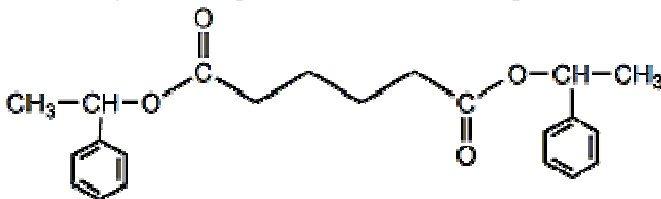


Figura 10 – Estrutura do adipato de di-estirilila (DEA).

O DOA (FIGURA 9) possui ótima ação plastificante e não apresenta os mesmos efeitos toxicológicos dos ftalatos.

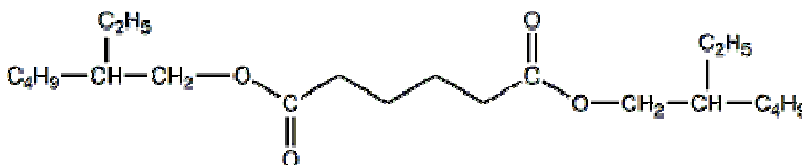


Figura 11 – Estrutura do adipato de di(2-etil hexila) (DOA).

Berg e Otero citam em seu trabalho que o DOA pode ser obtido através da reação de esterificação do 2-etil-hexanol com o ácido adípico catalisado em meio ácido [37].

No estudo de Sejidov e colaboradores, os autores afirmam que ésteres podem ser sintetizados a partir dos respectivos anidridos e um monoálcool. O DOP é sintetizado através da reação do anidrido ftálico e o 2-etil-hexanol catalisado por meio ácido. Os autores concluem o trabalho afirmando que o DOA é sintetizado de forma análoga ao DOP, através da reação do anidrido adípico e o 2-etil-hexanol em meio ácido [38].

Gryglewicz destaca que alguns produtos farmacêuticos são sintetizados através de processos biocatalíticos, sendo importante a utilização de enzimas como catalisadores em reações orgânicas. No trabalho, o autor sintetiza o DOA a partir do ácido adípico e o 2-etil-hexanol utilizando a lipase como um biocatalisador [39].

Em 2000, a International Agency for Research on Cancer (IARC) classificou o DOA como uma substância pertencente ao grupo 3, um grupo de substância sem potencial carcinogênico para humanos. Em 2007 o mesmo órgão publicou uma nota complementando que o DOA pode induzir tumores hepáticos em camundongos fêmeas, porém

ainda não há nenhum dado comprovando os mesmos sintomas em seres humanos [40].

No mesmo ano a revista *Plástico Moderno* publicou um artigo on-line citando que a União Européia e a Argentina proibiram o uso de ftalatos em brinquedos destinados às crianças. Dessa forma, a mesma atitude é esperada pelos órgãos responsáveis do Brasil e, com isso, algumas empresas como a Estrela[®] iniciaram a substituição do DOP pelo DOA, pois este é material menos prejudicial [41].

A ANVISA, seguindo a tendência dos órgãos internacionais e se precavendo da toxicidade do DOP, em 19 de maio de 1999 publicou a resolução 105, a qual estabelece limites na concentração deste ftalato como aditivo para materiais plásticos destinados a embalagem e equipamentos em contato com alimentos, porém não fazem menção aos níveis de DOA. Em 19 de junho de 2001 o mesmo órgão publicou a resolução 123, que restringe o uso do DOP em materiais que sejam destinados a estocagem de alimentos gordurosos e preocupam-se em estabelecer limites na concentração do DOA como aditivos para materiais plásticos [42 – 43].

Observa-se que existe um grande interesse industrial e acadêmico de estudos destinados a aplicação, propriedades e toxicidade do DOA. Devido ao grande potencial de substituição do DOP pelo DOA, na literatura são encontrados diversos estudos comparativos sobre os possíveis efeitos tóxicos dos plastificantes.

Fukujima e colaboradores estudaram em ratos os efeitos causados pelo DOP e pelo DOA sobre a tioacetamida, uma hepatoxina que causa cirrose hepática em tratamento a longo prazo. Os resultados da pesquisa revelaram que o DOP apresentou toxicidade testicular e retardo de crescimento dos animais, já o DOA não mostrou vestígios de toxicidade e apresentou retardo no crescimento apenas quando a dieta dos animais apresentava doses elevadas da substância [44].

Num estudo mais completo, Nabae e colaboradores investigaram a toxicidade do DOP e DOA nos órgãos reprodutores de ratos sob as mesmas condições de disfunção renal induzida pelo ácido fólico. Os testes foram realizados analisando a massa corpórea, quantidade de esperma, testículos, epidídimos, disfunção renal e próstata. O DOP e o DOA diminuem a massa corpórea de ratos, porém os efeitos do DOA são observados quando a dose da substância é muito elevada. O número de esperma decaiu significativamente quando a dieta apresentou DOP e o mesmo não foi observado com a presença de DOA. Nos testículos e no epidídimo o DOA não apresentou nenhum dano e o DOP causou danos ao tecido testicular, perda da morfologia

espermatogênica e vacuolização das células de Sertoli. O DOP também apresentou efeitos quanto à disfunção renal, ao aumento do rim e na quantidade de urina. Nenhum efeito significativo foi observado na próstata. O autor concluiu a pesquisa afirmando que o DOP é o único agente tóxico em grande parte pela retenção do seu metabólito no sangue [45].

Parece claro que os adipatos são fortes candidatos para substituição dos ftalatos, já que os resultados, aparentemente, demonstram que o DOP é altamente tóxico.

3.4.3 Olvex 51[®]

O OLVEEX 51[®] é um plastificante primário produzido pelo grupo SGS polímeros. É um plastificante de origem vegetal e possui características olefínicas. O principal objetivo da empresa é substituir os plastificantes à base de ftalatos, no PVC, especialmente nos materiais direcionados aos mercados de produtos alimentícios, brinquedos e artigos médicos.

De acordo com laudos técnicos realizados por empresas terceirizadas apresentados pelo fabricante, o OLVEEX 51[®] é um plastificante biodegradável e não apresenta risco à saúde humana e ao meio ambiente.

A empresa Pró-Ambiente determinou o percentual de biodegradabilidade do OLVEEX 51[®] em presença de microorganismos em meio nutricional. O consumo de oxigênio bacteriano foi medido durante 13 dias, até o período em quem não houve mais consumo de oxigênio, e a partir dessa análise foi possível concluir que a amostra de OLVEEX 51 apresentou 91,3% de biodegradabilidade. A mesma instituição realizou teste de toxicidade através das análises de dose letal mediana (DL50) em ratos e toxicidade dermal em coelho. A análise de DL50 constatou ausência de mortes das cobaias e apresentou DL50 superior a 2.510,0 mg/Kg de peso corporal de ratos, o que permitiu que a amostra fosse classificada como “praticamente atóxica”. Em coelhos, a amostra de OLVEEX 51 apresentou uma toxicidade dermal superior a 4.800 mg/Kg, sendo classificada como de baixo risco de toxicidade [46-48].

O centro de tecnologia de embalagens (CETEA), representando o *Instituto de Tecnologia de Alimentos* do governo do Estado de São Paulo realizou ensaios de migração de amostras de filmes de PVC plastificados com OLVEEX 51. O método de avaliação foi realizado

segundo o prescrito na Resolução nº 105 de 19 de maio de 1999, publicada pela ANVISA. O Instituto concluiu os ensaios afirmando que o OLVEX 51 atende ao limite especificado na resolução nº105/99 para contato prolongado a temperaturas de até 40° C com alimentos e bebidas dos tipos I, II, IV e com alimentos e bebidas oleosos ou gordurosos (alimentos do tipo II A e B e alimentos gordurosos do tipo IV) [49].

Através das análises já realizadas, pode-se concluir que o OLVEX 51 é um composto que, assim como o DOA, atende as necessidades da indústria de plástico, sendo, portanto um composto promissor para a plastificação do PVC.

3.5 Técnicas Analíticas

3.5.1 Cromatografia

A cromatografia é um método físico que permite a separação de componentes de uma mistura. São conjuntos de técnicas de separações dinâmicas com intuito de promover a distribuição de um conjunto de analitos em duas fases (uma fase móvel e outra estacionária). A separação dos analitos em uma mistura está intimamente ligada com a interação que eles possuem com as duas fases.

Em todas as separações cromatográficas, a amostra é colocada em contato com uma fase móvel (líquido, gás ou fluido supercrítico) e após entra em contato com a fase fixa. O processo consiste em fluir a fase móvel através de uma fase imiscível, fase estacionária, de maneira que os componentes da mistura interajam com ambas as fases. Os compostos que possuem maior interação com a fase estacionária permanecem mais tempo em contato com ela e demoram mais tempo para fluir com a fase móvel. Dessa forma, os componentes que interagem mais fracamente com a fase fixa acabam fluindo mais rapidamente e chegam primeiro ao final do percurso, onde, junto à saída, encontra-se um detector, que mede o sinal do analito. O resultado dos sinais obtidos é chamado de cromatograma (Figura 10), cuja área de cada pico é proporcional a quantidade do analito [50, 51].

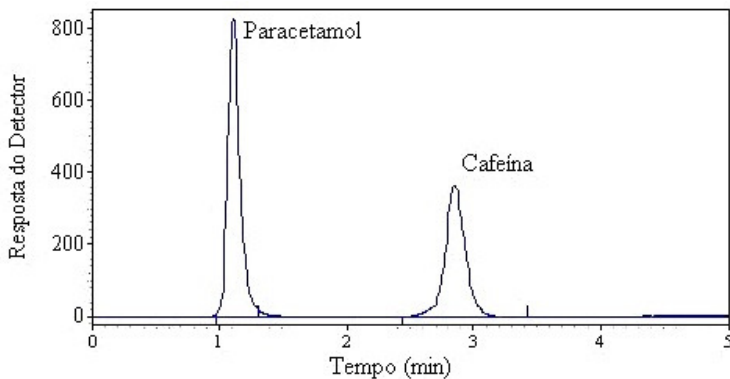


Figura 12 – Exemplo de cromatograma

A cromatografia mais básica e conhecida é a cromatografia por camada delgada (CCD), que se trata de uma técnica de adsorção líquido – sólido. A separação ocorre pela diferença de afinidade dos componentes de uma mistura pela fase estacionária. A Figura 11 é um exemplo de um cromatograma obtido por CCD no qual se pode observar a diferença de afinidade das substâncias 1 e 2 pela fase estacionária, sendo a substância 1 mais retida que a 2 [52].

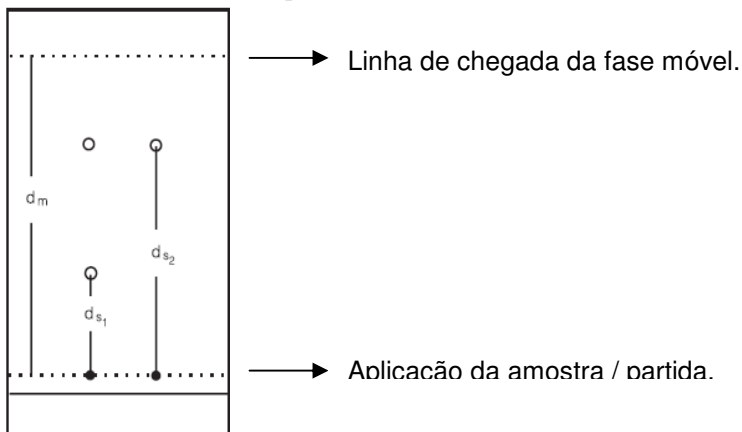


Figura 13 – Cromatografia por camada delgada

Por ser um método simples, rápido, visual e econômico, a CCD é a técnica predominantemente escolhida para o acompanhamento de reações orgânicas. Outra técnica muito utilizada em tais reações, porém

com o intuito de purificação, é a cromatografia por coluna. Nesta técnica uma coluna é recheada com um adsorvente sólido, a amostra é diluída num solvente, percorrendo a fase estacionária (coluna). A figura 12 representa a técnica de cromatografia por coluna.

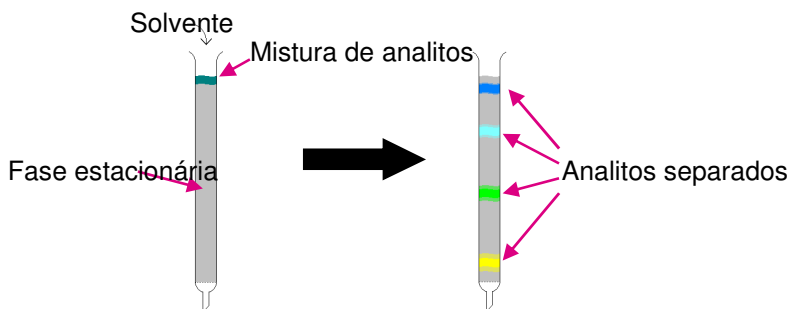


Figura 14 – Cromatografia por coluna.

A escolha da polaridade da fase estacionária é um dos parâmetros mais importantes da técnica para seleção da coluna. A escolha desta fase é baseada no princípio geral em que “semelhante dissolve semelhante”. Logo uma coluna polar é utilizada para separar compostos polares, enquanto que uma coluna apolar é utilizada pra separar compostos apolares [50, 51].

Outra peculiaridade da técnica está na escolha do detector, que deve possuir sempre a maior sensibilidade com os analitos presentes na amostra para que os resultados sejam eficientes. Os detectores habituais são de condutividade térmica, de nitrogênio fósforo, por ionização em chama, captura de elétron, fotométrico de chama e espectro de massa.

3.5.2 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma das técnicas mais utilizadas em análises quantitativas e qualitativas. Sua principal característica é a fase móvel ser um gás de arraste, enquanto que sua fase estacionária pode ser sólida ou líquida. A função do gás de arraste é apenas transportar a amostra e, por isso, deve ser quimicamente inerte. O gás de arraste comumente utilizado é o Hélio, porém também podem ser empregados nas análises o argônio, nitrogênio e hidrogênio. Ao realizar uma análise cromatográfica, a amostra contendo o analito, ao ser injetada no

cromatógrafo, é rapidamente vaporizada, tornando possível o seu transporte pela fase móvel através da fase estacionária [50,51].

A figura 13 representa um esquema do processo de cromatografia gasosa, na qual a amostra é injetada numa câmara de injeção pelo qual o gás de arraste percorre a câmara levando consigo a amostra pela fase estacionária (coluna) até o detector [53].

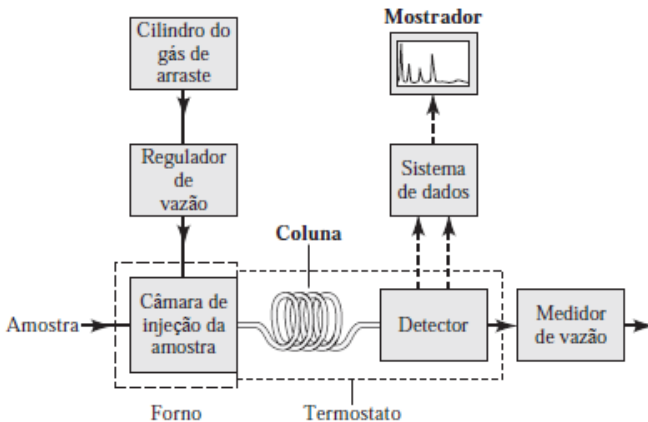


Figura 15 – Esquema do processo de cromatografia gasosa.

3.6 Ensaio de migração de alimentos em materiais plásticos

As embalagens de alimentos têm como principais funções conter, informar e proteger o produto de contaminações externas e estocar alimentos. Porém, a própria embalagem está sujeita a transferir substâncias da sua própria composição para o alimento acondicionado.

A fim de controlar os limites de algumas substâncias com suma importância à saúde humana, órgãos governamentais, através de legislação apropriada, são responsáveis por estabelecer níveis e limites da migração destes compostos de forma a não afetar a saúde do consumidor.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o principal órgão brasileiro responsável por proteger e promover a saúde da população. Os regulamentos referentes aos níveis de migração dos plastificantes encontrados em embalagem de alimentos estão descritos na resolução 105 de 19 de maio de 1999, a qual também descreve que se deve recorrer a outras legislações como a da Comunidade da União Européia para possíveis complementações que possam ser necessárias.

São utilizadas como referências da Comunidade da União Européia as Diretivas 2005/79 de 18 de agosto de 2005 e 2002 / 72 de 6 de agosto de 2002, relativa aos materiais e objetos plásticos destinados a entrar em contato com produtos alimentícios; a Diretiva 82 / 711 de 18 de outubro de 1982, que estabelece as normas necessárias para a verificação da migração dos constituintes dos materiais e objetos de matéria plástica que entram em contato com os produtos alimentícios; e a Diretiva 85 / 572 de 19 de dezembro de 1985, que determina a lista de simuladores que devem ser utilizados para controlar a migração dos componentes dos materiais e objetos de material plástico destinados a entrar em contato com produtos alimentícios. As correlações tempo e temperatura a serem utilizadas nos ensaios de migração também são descritas nas legislações.

No Brasil estas legislações podem ocorrer com uma pequena diferença nos valores, definições e nos ensaios de análises dos materiais.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Regentes

PVC cedido pela TIGRE[®] com MM $\approx 150.000 \text{ g mol}^{-1}$ (valor determinado pelo fabricante). Os plastificantes utilizados foram: Ftalato de Di-octila (DOP), Adipato de Di-octila (DOA), Adipato de Di-estirilila (DEA), cedidos pela RODHIA[®] e OLVEX 51[®] cedido pela SGS polímeros[®]. O THF (solvente) utilizado da marca Nuclear e Vetec foi adquirido. Todos os materiais foram utilizados como recebidos.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação dos Filmes

Os filmes de PVC foram preparados por dois métodos distintos:

a) Método de *casting*: as soluções foram preparadas com concentração de 3% (m/v) pela dissolução do polímero puro utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente, sob agitação constante de 6 horas. Nos filmes plastificados, foram adicionadas quantidades pré-estabelecidas do agente plastificante durante o processo de dissolução do polímero. Após 6 horas as soluções foram espalhadas em placas de teflon e a evaporação do solvente foi feita em capela com temperatura constante de 40°C. Após a obtenção dos filmes, estes foram armazenados em dessecadores para posterior análise.

b) Método de extrusão: primeiramente, o PVC foi adicionado em um misturador e fez-se a mistura mecânica (formulações). O polímero permaneceu em agitação até a temperatura de 60°C, quando foram adicionados o estabilizante *Naftosafe DXC 1198* (Sal orgânico a base de Ca/Zn) e os plastificantes, permanecendo em agitação até atingir os 100°C. Em seguida a mistura foi resfriada e adicionada ao compartimento de entrada da extrusora. Acompanhou-se a formação do filme com velocidade constante, sendo a rotação de 110 rpm, a temperatura de processamento foi de 150°C no forno e 155°C na matriz. Os filmes obtidos foram armazenados em dessecadores para posterior análise.

4.3 Caracterização dos Filmes

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para avaliar as possíveis interações do

plastificante com o polímero. Para a análise de FTIR os filmes de PVC puro e plastificado foram preparados na concentração de 0,2%. As análises foram realizadas num equipamento Shimadzu (Mod. Prestige 21).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise das micrografias das superfícies dos filmes foi feita para todas as composições e proporções. As amostras foram fixadas e cobertas por uma fina camada de ouro e posteriormente observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

4.4 Análise Térmica

4.4.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é um processo que envolve a medida de variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Utilizada para avaliar a estabilidade térmica de todos os materiais poliméricos em estudo, além do efeito devido à adição dos agentes plastificantes. Para as medidas de análise térmica foi utilizado um analisador termogravimétrico (TGA) modelo TGA-50 da Shimadzu[®]. As medidas foram realizadas na taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, da temperatura ambiente até 600°C.

4.5 Ensaios Mecânicos

Esta técnica foi utilizada para determinar a tensão de ruptura, alongação na ruptura e módulo de elasticidade (módulo de Young) dos filmes de PVC pelo método de tração. Os ensaios foram realizados na máquina de Ensaio Universal (EMIC-DL-500[®]). As amostras foram recortadas e acondicionadas em ambiente com umidade relativa controlada por sete dias antes da medida. Os ensaios mecânicos foram realizados com base na norma ASTM D882-02 para filmes poliméricos.

4.6 Ensaio de controle de liberação de plastificante

A análise de migração de plastificantes foi baseada na portaria nº 105 da ANVISA, que avalia a migração total de aditivos presentes em embalagens de PVC. Para esta análise utilizou-se o solvente n-heptano como simulante de alimento gorduroso. A análise do teor de plastificante migrado foi determinada por cromatografia gasosa, realizada em um cromatógrafo a gás modelo CG-2014 shimadzu. Foi utilizada uma coluna DB-5 / 5% fenil-polidimetilsiloxano (30 m x

0,25mm x 0,25 μm). A programação de temperatura utilizada foi de: 60°C (5 min) 12°C/min até 300°C (5 min). O gás de arraste utilizado foi hidrogênio com grau de pureza 4.5 FID em um fluxo de 1,5 mL/min. O injetor foi mantido a uma temperatura de 250°C e as amostras injetadas no modo *split* a uma razão de 1:25. O detector de ionização em chama foi mantido a uma temperatura de 310°C. O volume injetado da amostra foi de 1 μL .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho obtido para o filme de PVC puro está demonstrado pela Figura 14. As bandas que representam os prováveis grupos químicos encontrados no material estão representadas na TABELA 1.

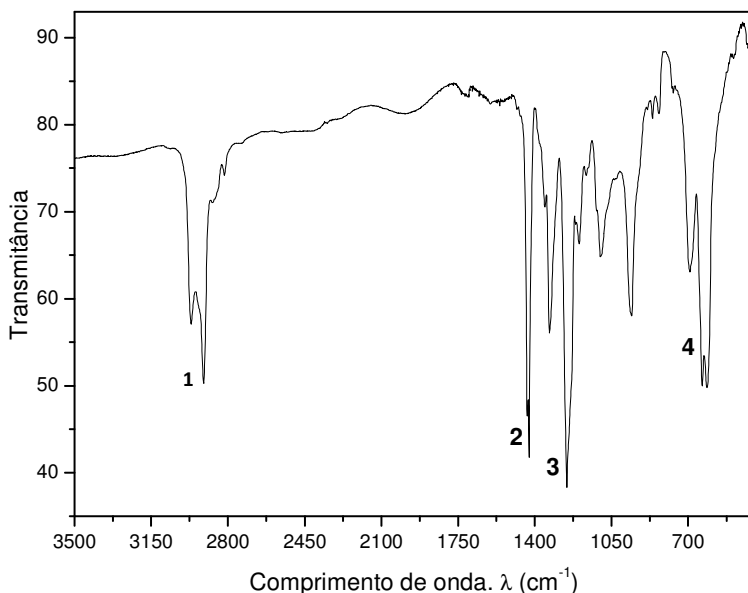


Figura 16 – Espectro de FTIR de PVC.

A análise por FTIR do PVC revelou as bandas características do polímero [54 – 56] em 1250 cm⁻¹ (banda 3), referente à deformação angular simétrica fora do plano de cloro ligado à metila (CH₂-Cl) e duas bandas próximas (banda 4), uma em 700 cm⁻¹ e outra em 620 cm⁻¹, referente à deformação axial da ligação C-Cl. Também foi observada a banda referente à deformação axial de C-H alifático em 2900 cm⁻¹ e outra banda próximo de 1428 cm⁻¹, referente à deformação angular de CH₂ em cadeia.

TABELA 1 – Relação das Bandas do Espectro de FTIR do PVC.

Banda	Comprimento de Onda (λ)	Grupo de Absorção	Característica
1	2900 cm^{-1}	C – H Alifático	Deformação axial do Hidrogênio ligado a carbono secundário.
2	1428 cm^{-1}	– (CH ₂) _n –	Deformação angular de metila da cadeia.
3	1250 cm^{-1}	– CH ₂ – Cl	Deformação angular simétrica para fora do plano.
4	700 – 620 cm^{-1}	– C – Cl	Deformação axial.

Os espectros de FTIR dos plastificantes puros também foram obtidos e estão representados pela Figura 15 e as atribuições características de cada grupamento químico são apresentadas na TABELA 2.

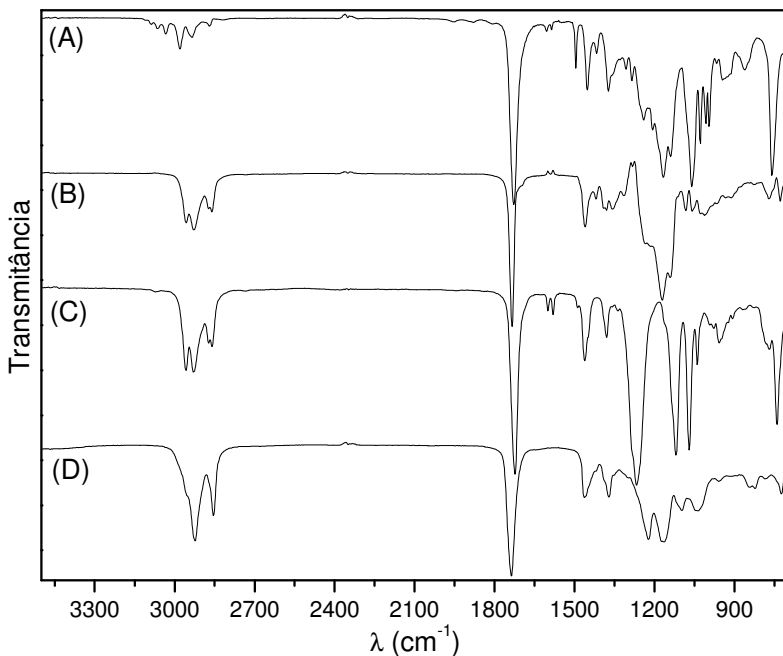


Figura 17 – Espectro de FTIR dos plastificantes (A) DEA; (B) DOA; (C) DOP; (D) Olvex 51.

Os espectros de FTIR dos plastificantes apresentaram em comum uma banda característica próximo a 1725 cm^{-1} . Esta banda está associada ao estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de grupamento éster. GARCIA e colaboradores associaram a banda encontrada próximo de 1740 cm^{-1} à ligação $\text{C}=\text{O}$ dos plastificantes (ftalatos e adipatos) em seu estudo sobre migração do PVC plastificado [57].

O espectro de FTIR do DEA apresentou bandas de baixa intensidade iniciando em 3088 cm^{-1} e terminando próximo de 2870 cm^{-1} . Nesta faixa as bandas com menor frequência são características do estiramento de $\text{C}-\text{H}$ de aromático, enquanto que bandas observadas com maior frequência representam as ligações $\text{C}-\text{H}$ de carbono alifático. Outra evidência da presença de aromáticos na estrutura são as bandas com baixa intensidade (vibrações esqueleto – dubletes) representando as ligações $\text{C}=\text{C}$ encontradas em $1605,7 \text{ cm}^{-1}$ – $1585,6 \text{ cm}^{-1}$ e 1451 cm^{-1} – 1417 cm^{-1} . Observam-se bandas características de grupamento éter ($\text{C}-$

O–C) entre 1207 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} . Na faixa entre 1373 cm^{-1} à 1240 cm^{-1} estão relacionadas bandas ao grupamento –CO–O– [54,56].

O espectro de FTIR do DOP apresentou bandas muito semelhantes ao espectro do DEA. Observaram-se vibrações esqueleto entre 1600 cm^{-1} – 1580 cm^{-1} e 1487 cm^{-1} – 1461 cm^{-1} indicando a presença de núcleo aromático. As bandas entre 1290 cm^{-1} – 1039 cm^{-1} estão associadas ao grupamento –CO–O– (éster).

As vibrações esqueleto não foram observadas no espectro de FTIR do DOA indicando ausência de anel aromático. São observadas bandas características de estiramento C – H alifático em 2956 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} e 2872 cm^{-1} . Entre 1460 cm^{-1} – 1234 cm^{-1} as bandas estão relacionadas com o grupamento éster e as bandas entre 1171 cm^{-1} e 1058 cm^{-1} representam as ligações éter (C–O–C) [54, 56, 58 – 61].

Sabe-se que o OLVEX 51 é um óleo de origem vegetal, porém sua estrutura não foi fornecida pelo fabricante do material. Contudo, é sabido que óleos de origem vegetal (soja, mamona, carnaúba, linhaça) são compostos por triésteres de glicerol misturados com ácidos graxos saturados e insaturados. São observadas bandas referentes à ligação C–H alifático em 2952 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} no espectro de FTIR do óleo vegetal. Também foi possível identificar bandas características de éster em 1222 cm^{-1} – 1172 cm^{-1} e de éter em 1097 cm^{-1} - 1046 cm^{-1} [54,56, 61 – 68].

TABELA 2 - Identificação das principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho para os plastificantes.

DOA	Posição da Banda (cm^{-1})			ATRIBUIÇÃO
	DEA	DOP	OLVEX 51	
--	3088	--	--	C – H (aromático)
--	3064	--	--	C – H (aromático)
--	3033	--	--	C – H (aromático)
2952	2980	2957	2952	ν_a C – H (CH_3)
2927	2935	2928	2923	ν_a C – H (CH_2)
2860	2864	2859	2854	ν_s C – H (CH_2)
1734	1728	1723	1736	ν C = O (éster)
--	1605 / 1585	1600 / 1580	--	C = C (aromático)
1460	1495 / 1452	1461	1463	δ C – H
1419	1417	--	--	ω (CH_2)– CH_2 –CO–O
1380	1373	1379	1371	ω CH_2 –
1315	1306	--	--	

1218	1284 / 1210	1267	1222	ν_a C–C–O (éster)
1170	1166	--	1172	ν_s C–O–C (éter; éster)
1140	1139	--	--	ν_s C–C–O (éster)
1080	1060	1070	1094	ν_a O–CH ₂ –C
1058	1030	1039	1046	ν_s C–O–C
960	944	957	958	δ C-H Alqueno
--	860	--	845	δ =CH ₂
727	750	740	723	ρ – CH ₂ <i>cis</i>

Legenda: δ – deformação angular; ν – deformação axial; τ – meneio = $\delta\alpha$ fora do plano; ω – balanço = $\delta\delta$ fora do plano; a – assimétrica e s – simétrica

A partir de uma comparação entre os espectros de FTIR do filme puro e dos filmes com adição dos plastificantes (Figura 16) foi observado uma sobreposição entre as bandas características do PVC e dos plastificantes.

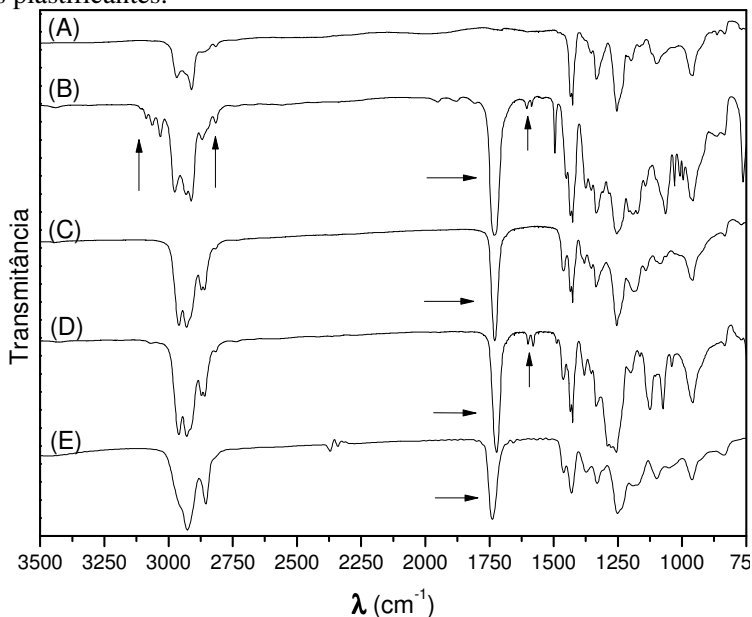


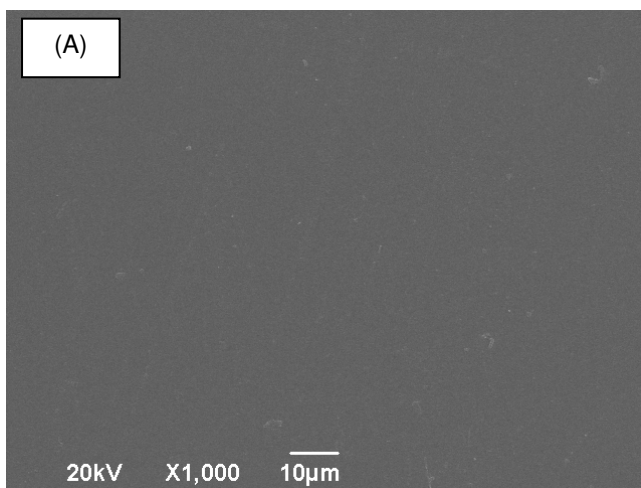
Figura 18 – Espectro de Infravermelho das formulações de PVC. (A) PVC puro; (B) PVC + 30% DEA; (C) PVC + 30% DOA; (D) PVC + 30% DOP; (E) PVC + 30% Olvex 51.

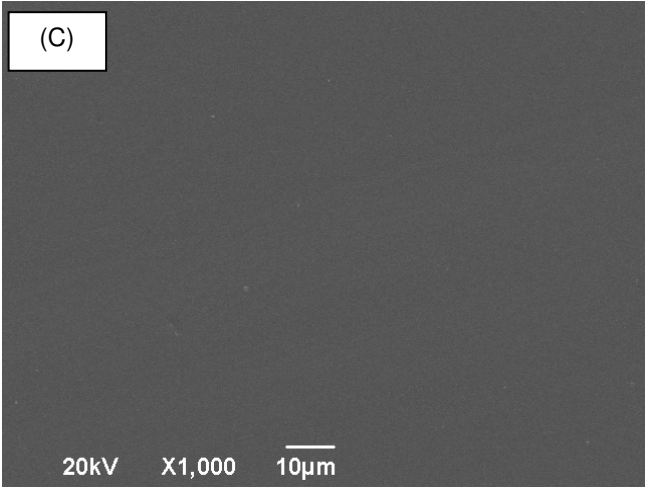
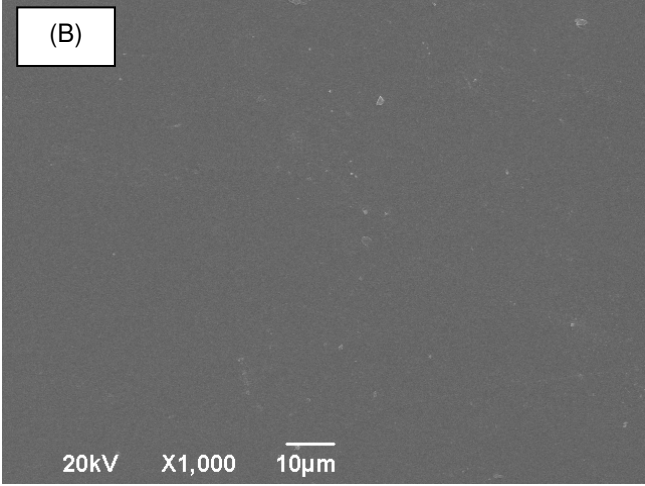
Os picos característicos e mais significativos dos plastificantes podem ser observados. Na Figura 16 estão destacados com flechas os picos característicos dos plastificantes. É possível observar a ligação C=O em todos os espectros de filmes que possuem plastificante em sua estrutura. Também é possível visualizar os dubletes referentes à deformação C=C de aromáticos.

De acordo com os espectros de FTIR é possível observar a similaridade estrutural entre os diferentes plastificantes quando adicionados ao PVC. Este aspecto é relevante se considerarmos que neste estudo está sendo avaliada a viabilidade da substituição dos derivados de ftalatos por adipatos e especialmente por agentes plastificantes de origem vegetal (p.ex. Olvex 51). Neste contexto, os espectros de FTIR comprovam uma boa similaridade estrutural entre o Olvex 51 e os demais plastificantes utilizados para comparação.

5.2 Análise Morfológica

A morfologia dos filmes obtidos foi primeiramente investigada por aspectos visuais, não sendo observada nenhuma rugosidade, apresentando uma superfície lisa e homogênea. A Figura 17 mostra as micrografias obtidas por MEV, para os filmes puros e com 30% de adição de plastificante. A morfologia dos demais filmes não foi mostrada por ser similar.





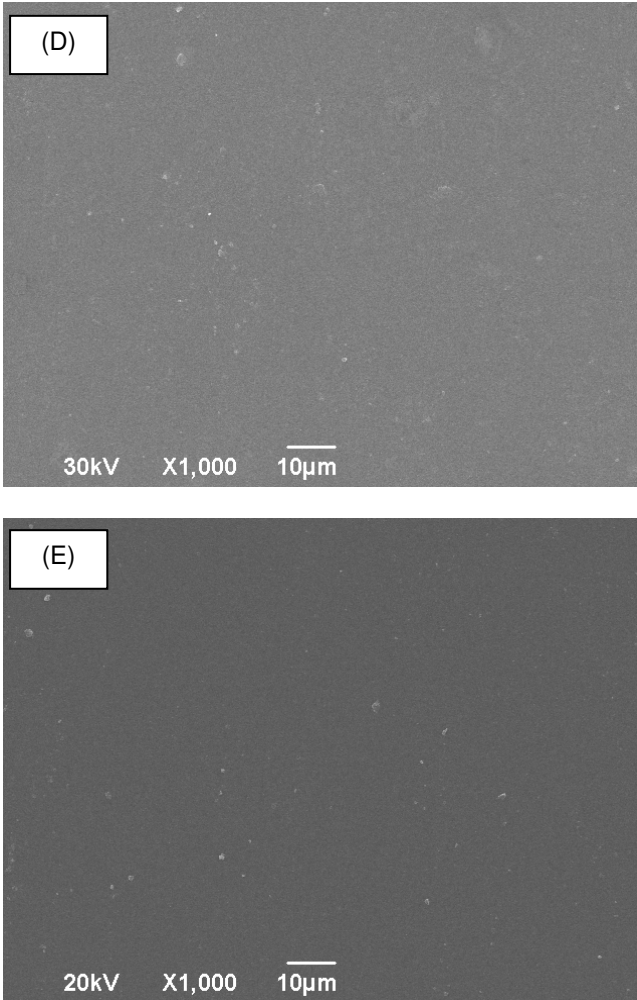


Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura para filmes de PVC: (A) puro, (B) PVC com 30% de DEA, (C) PVC com 30% de DOA, (D) PVC com 30% de DOP e (E) PVC com 30% de OLVEX 51.

É possível observar que todos os filmes mostraram-se uniformes. As micrografias dos filmes revelaram superfícies isentas de poros e totalmente homogêneas.

É necessário novamente destacar que não são observadas diferenças significativas na morfologia de filmes plastificados por Olvex 51, comparativamente àqueles em presença de ftalatos ou adipatos.

5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica envolve a medida da variação de massa de uma amostra, sob a forma de produtos voláteis, como função da temperatura ou do tempo. Quando os materiais poliméricos são submetidos a um tratamento térmico podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas pela ruptura de ligações químicas nas cadeias principais e laterais [69]. Desta forma esta técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade dos filmes de todas as composições.

A Figura 18 representa as curvas de decomposição térmica do PVC bruto (pó obtido pela empresa), do filme de PVC na concentração 3% (m/v) e do filme de PVC na concentração 3% (m/v) após tratamento térmico. O tratamento térmico consistiu na permanência do filme durante 24 horas em estufa a vácuo com temperatura constante de 80°C. O intuito do tratamento térmico foi retirar o excesso de solvente presente na amostra. A análise termogravimétrica do filme de PVC puro sem permanência em estufa a vácuo apresentou três estágios de degradação. O primeiro estágio iniciou a degradação em 70°C e terminou próximo a 200°C. Este decaimento, de aproximadamente 5% em massa, está associado ao excesso de solvente presente na matriz polimérica. Já o PVC em pó e o filme de PVC com tratamento térmico apresentaram apenas duas perdas de massa significativas.

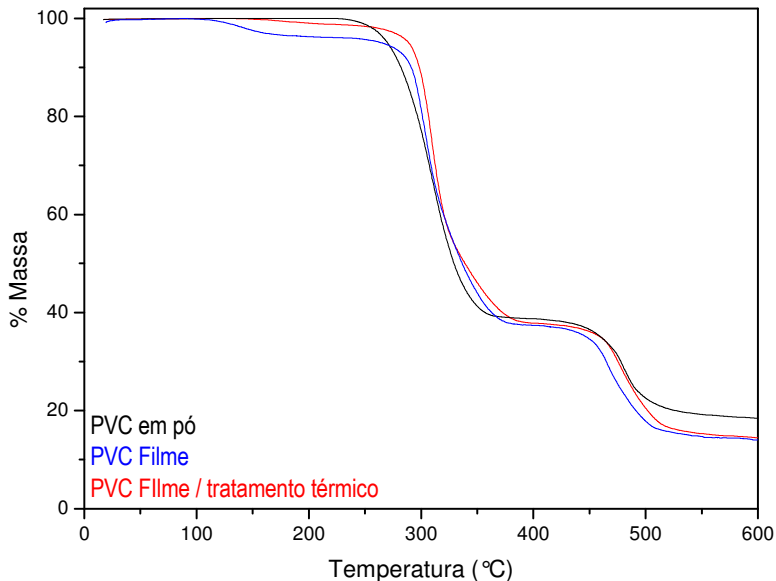
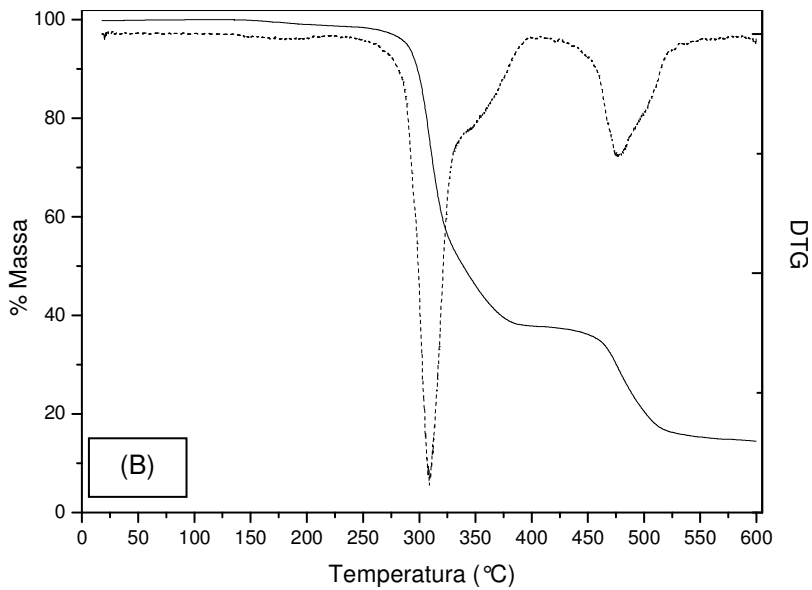
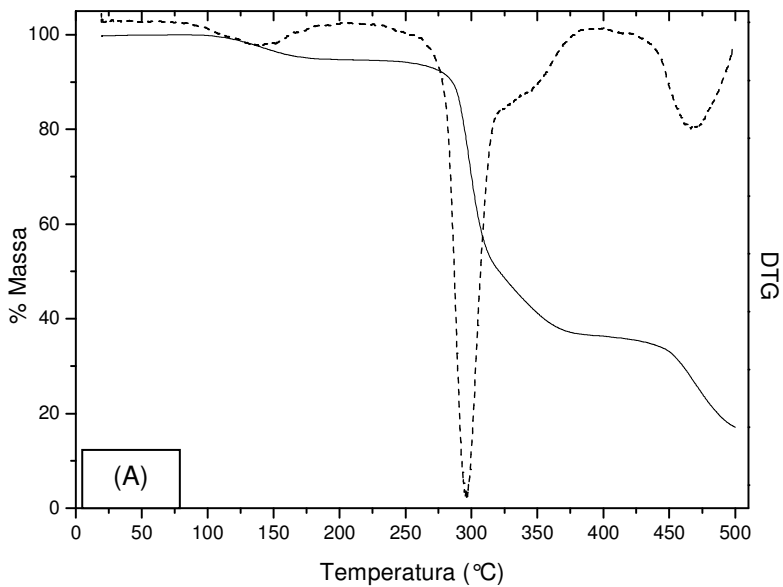


Figura 20 – Termogramas das formulações do PVC pó casting.

Na Figura 19 têm-se as curva de decomposição térmica (TG e DTG) do PVC em pó e dos filmes de PVC com e sem tratamento térmico.

Comparando os gráficos da DTG (FIGURA 19), observa-se o início de um pequeno pico de degradação próximo a 105°C para a amostra que não sofreu tratamento, o qual está associado possivelmente a resíduos de THF. Como já discutido, este pico representa o excesso de solvente encontrado na matriz.



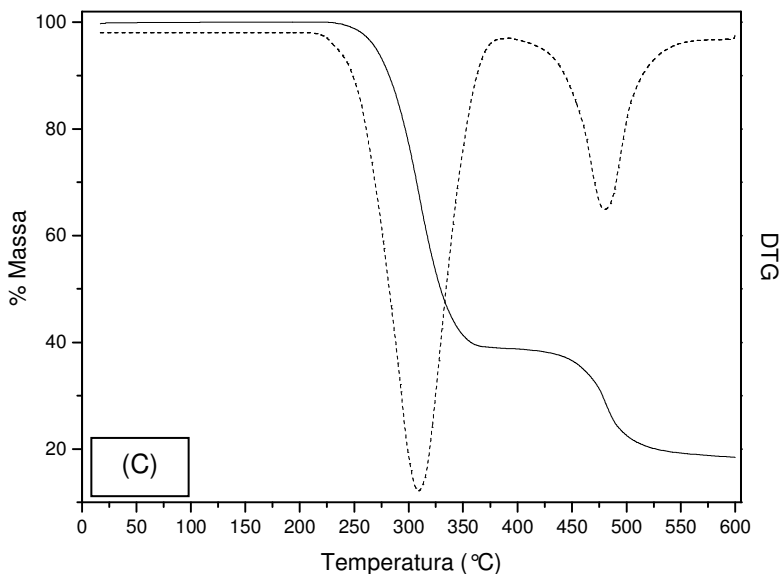


Figura 21 – Termogramas obtidos pela decomposição do PVC. Filme de PVC sem tratamento térmico (A); Filme PVC com tratamento térmico (B); PVC em pó (C). (—) % perda de massa e (----) DTG.

Em temperaturas superiores a 250°C as curvas de TG apresentaram comportamento semelhante, e este fato sugere que a presença do solvente não alterou o mecanismo de degradação das cadeias poliméricas. Porém, observou-se uma diminuição no valor do pico de degradação máxima para a amostra sem tratamento térmico. O valor do primeiro pico de degradação máxima para a amostra de PVC bruto é 310,0°C e para o filme de PVC com tratamento térmico é 309,5°C, já para o filme de PVC sem tratamento térmico o valor do primeiro pico encontrado foi de 290,0°C. A diminuição de quase 20°C na estabilidade térmica do filme é explicada pela permanência de solvente na amostra, o solvente atua como plastificante provocando um aumento no volume livre das cadeias e minimizando a energia coesiva, desta forma decai a estabilidade térmica do material. Contudo, todas as amostras analisadas nos ensaios termogravimétricos foram submetidas ao tratamento térmico.

A TABELA 3 fornece os valores obtidos de temperatura nos picos onde ocorre a máxima degradação e a porcentagem da perda de massa dos estágios da amostra de PVC puro analisada.

TABELA 3 – Dados termogravimétricos de filmes de PVC puro.

PVC puro	Estágio 1		Estágio 2	
	*T ₁	**% _{o1}	*T ₂	**% _{o2}
	309,5	58,5	476,0	22,8

*Temperatura de máxima degradação (°C)

** Porcentagem de perda e massa

Sabe-se que a reação de degradação do PVC é exotérmica e estequiométrica, caracterizando-se pela formação de ácido clorídrico próximo de 250 °C [69]. O primeiro pico de degradação inicia próximo de 245°C e termina em 390°C, com um pico máximo de degradação em 309,5°C. O estágio apresenta uma perda de aproximadamente 54% de massa que representa a eliminação de HCl. A Figura 20 representa o mecanismo simplificado da degradação do PVC, onde são formadas cadeias olefinicas em consequência do desprendimento de HCl da estrutura do PVC.

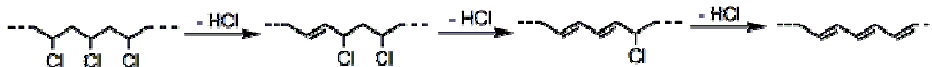


Figura 22 – Sequência de degradação e eliminação de HCl do PVC.

O PVC pode apresentar defeitos em sua cadeia polimérica apresentando ligações C-Cl mais fáceis de serem rompidas. O processo de polimerização do PVC não garante a formação de cadeias perfeitamente homogêneas, havendo possibilidade da formação de cadeias heterogêneas e conseqüentemente a formação de cloros lábeis [70, 71]. A formação de cloros lábeis facilita a iniciação do processo de degradação e formação de HCl no PVC, este fato explica a variação e o decaimento da temperatura existente no primeiro estágio de decomposição. As flechas na figura 21 indicam as ligações C-Cl mais fracas e fáceis de serem encontradas no PVC.

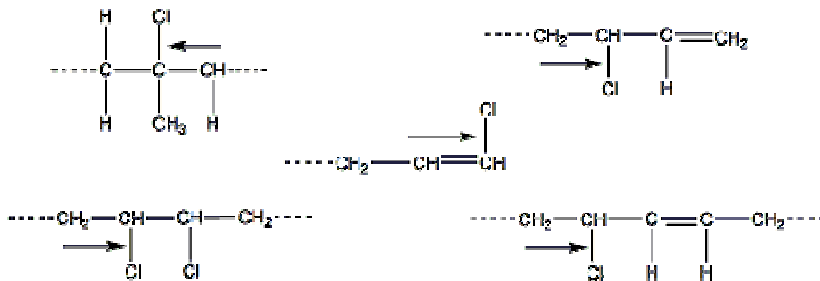


Figura 23 – Exemplos de cloros lábeis em cadeias de PVC.

O segundo estágio apresenta uma temperatura de degradação máxima em 476,0°C e apresentou aproximadamente 23% de perda de massa. Esta perda de massa esta relacionada com a degradação das insaturações (C=C) formadas pela eliminação de HCl decorrentes do primeiro estágio. Após a temperatura de 600 °C as amostras não apresentaram picos de degradação, resultando numa massa residual de aproximadamente 17,5%.

Os resultados das análises termogravimétricas (TG e DTG) dos plastificantes puros estão representados na TABELA 4 e na Figura 22.

TABELA 4 – Dados termogravimétricos dos plastificantes puros.

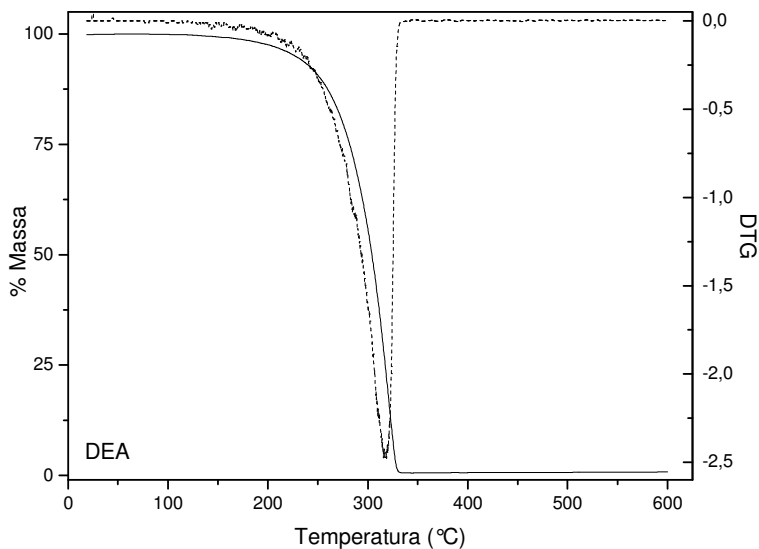
Amostras	Estágio 1		Estágio 2	
	*T ₁	**% ₁	*T ₂	**% ₂
DOA	299,0	99,6	--	--
DEA	321,9	99,4	--	--
DOP	296,9	99,5	--	--
OLVEX 51	251,4	52,6	354,8	43,5

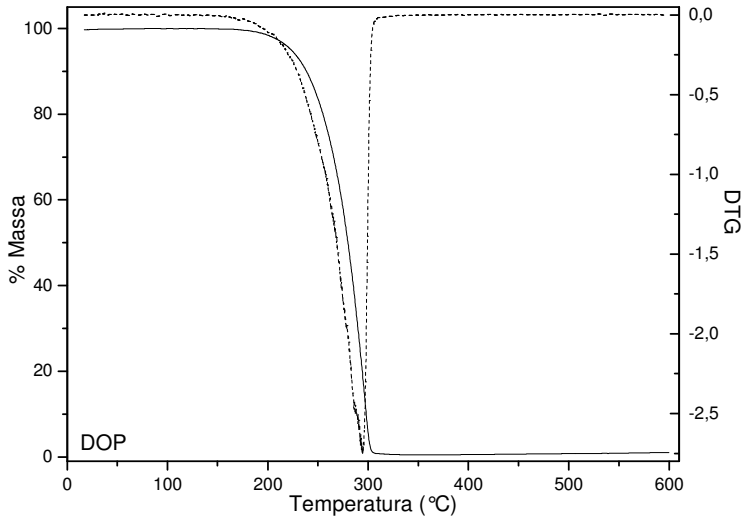
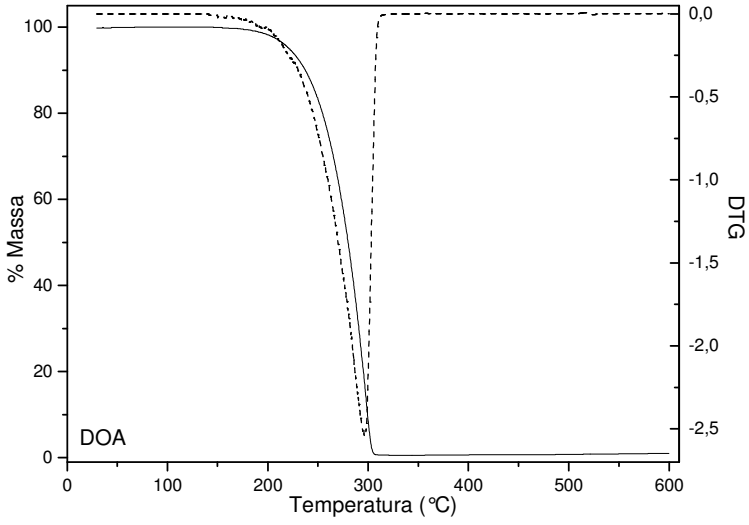
* Temperatura de máxima degradação (°C)

** Porcentagem de perda e massa

De acordo com a TABELA 4 observa-se que a temperatura de degradação do DOA e do DOP apresentam valores muito próximos. Esta proximidade do valor da DTG dos materiais é devido às forças intermoleculares atuantes (forças de Van Der Waals) serem as mesmas e às estruturas dos compostos serem muito semelhantes, com valores de massa molar muito próximos. Por outro lado, embora o DEA presente

as mesmas interações intermoleculares, o valor da temperatura de degradação é mais elevado. Este aumento da temperatura é devido ao composto apresentar dois radicais arilas ligados em sua estrutura principal, o que acaba dificultando a degradação, e, conseqüentemente, uma maior interação estérica. Já o OLVEX 51 apresenta dois estágios de degradação. Como OLVEX 51 é um óleo de origem vegetal, provavelmente o primeiro estágio de perda de massa está ligado à decomposição de ácidos graxos insaturados que compõe o óleo e o segundo estágio representa os ácidos graxos saturados.





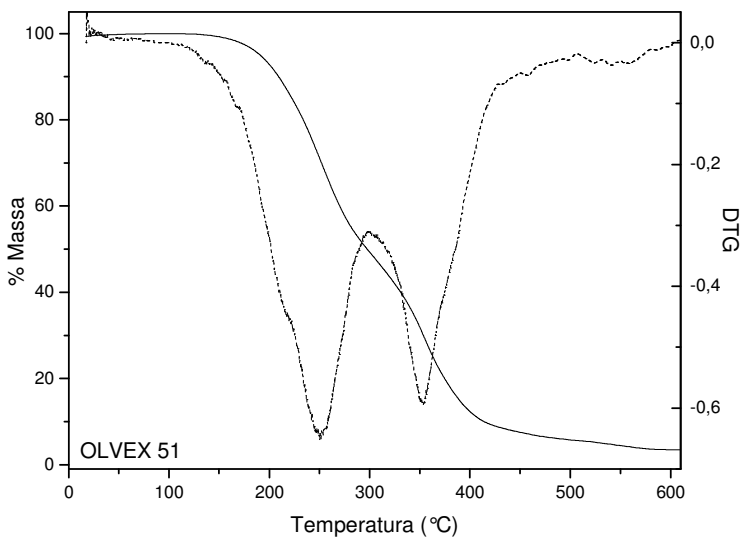


Figura 24 – Termogramas obtidos dos plastificantes. (—) % perda de massa e (----) DTG.

Também foram realizadas análises termogravimétricas para as formulações de PVC plastificado obtidos pelo método de *casting*, variando-se as concentrações do agente plastificante em relação à matriz polimérica.

A TABELA 5 apresenta os valores dos resultados obtidos pela análise de TGA para os filmes de PVC plastificados.

TABELA 5 – Parâmetros termogravimétricos de filmes de PVC plastificados.

Amostras	Estágio 1		Estágio 2		Estágio 3	
	*T ₁	**% ₁	*T ₂	**% ₂	*T ₃	**% ₃
PVC puro	309,5	58,5	476,0	22,8	--	--
PVC + 30% DOA	303,1	65,8	474,1	18,6	--	--
PVC + 50% DOA	307,7	72,7	472,7	13,7	--	--
PVC + 30% DEA	262,6	20,9	298,6	48,8	470,3	15,7
PVC + 50% DEA	265,0	29,0	307,3	41,5	470,6	14,0

PVC + 30% DOP	307,2	69,7	475,0	16,1	--	--
PVC + 50% DOP	310,6	72,4	472,5	14,0	--	--
PVC + 30% OLVEEX 51	303,4	60,8	467,7	19,6	--	--
PVC + 50% OLVEEX 51	310,5	65,57	470,5	23,19	--	--

* Temperatura de máxima degradação (°C)

** Porcentagem de perda e massa

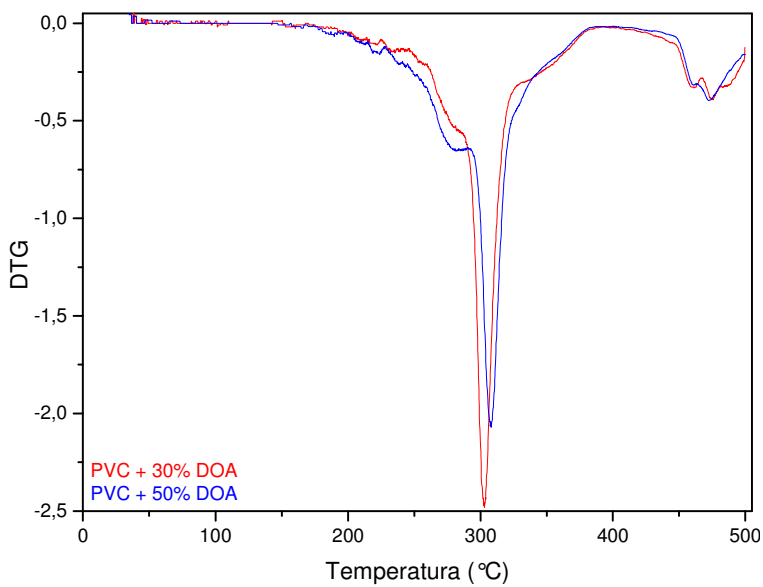
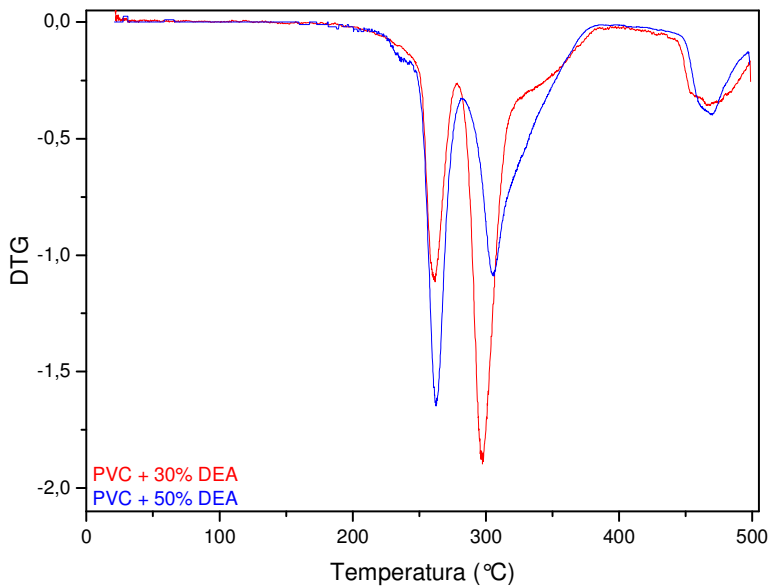
Os valores contidos na TABELA 5 demonstram que a estabilidade térmica dos filmes sofreu alteração quando foi adicionado plastificante em sua estrutura. Pode-se perceber que houve uma diminuição na estabilidade térmica do PVC quando foram adicionados os plastificantes em relação à estabilidade térmica da matriz polimérica. Também é possível observar que quando são adicionados 30% de plastificante a estabilidade térmica é menor do que sistemas formados com 50% de plastificante. Este decaimento mostra-se mais acentuado para a amostra contendo DEA.

O TGA do DEA puro apresentou um pico de degradação enquanto que o do filme apresentou três picos. O segundo e terceiro picos do sistema PVC/DEA estão associados com a degradação da cadeia de PVC, enquanto que o primeiro pico do filme representa o início da degradação do plastificante puro.

O DOA, DOP e o OLVEEX 51 mostraram resultados muito próximos na temperatura de degradação do primeiro pico, sendo observada uma maior diferença para o valor do segundo pico de degradação térmica para o sistema formado por PVC/OLVEEX 51.

Na Figura 23 estão plotados os gráficos da DTG das formulações de PVC com adição de 30% e 50% de plastificantes.

Através da análise dos gráficos e da TABELA 5 é possível observar que ao aumentar a quantidade de plastificante na estrutura do filme a temperatura máxima de degradação também aumenta, ou seja, aumenta a estabilidade térmica do sistema. Desta forma, pode-se afirmar que a temperatura de degradação da formulação se aproxima da temperatura de degradação da amostra pura.



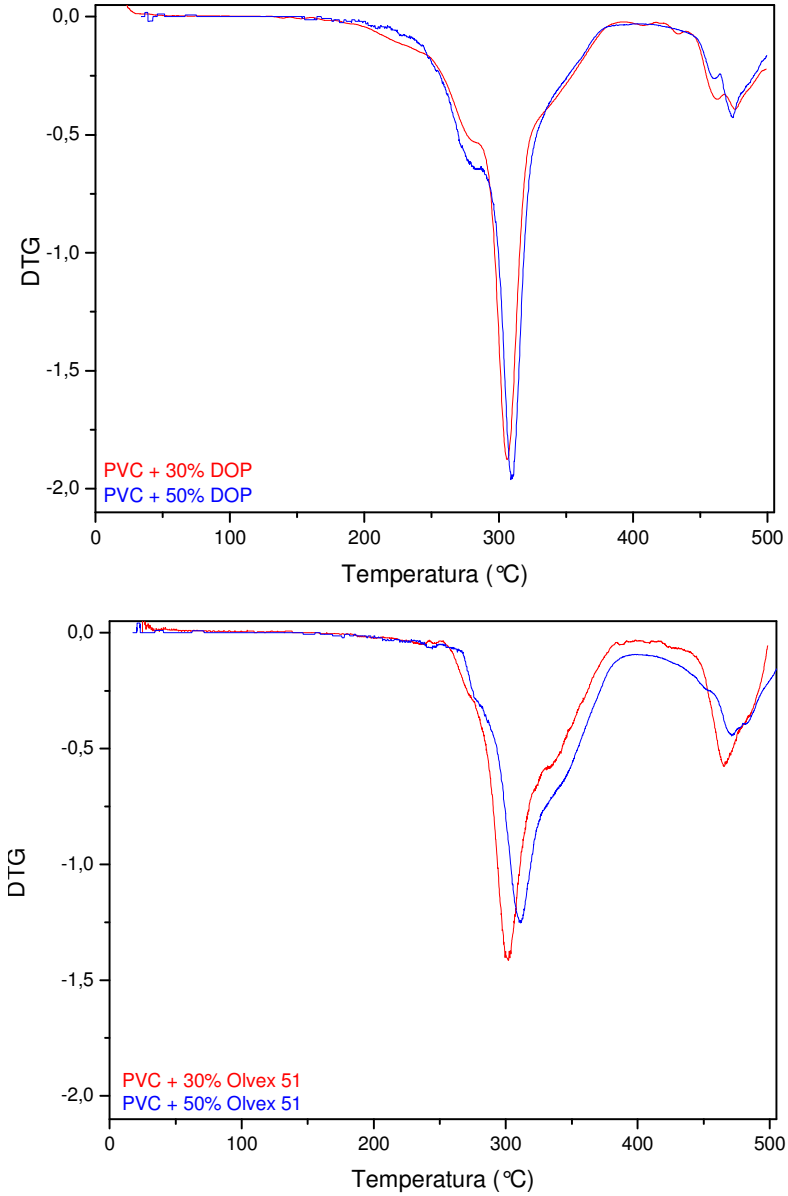


Figura 25 – Termogramas (DTG) obtidos pela decomposição dos filmes de PVC plastificados.

5.4 Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados com velocidade de tração de 10 mm/min com base na norma ASTM D882-02. As propriedades mecânicas dos filmes obtidos foram avaliadas através de medidas de tensão de ruptura (TR), alongação máxima (%E) e módulo de Young (MY) (calculado pela curva de tensão *versus* deformação, dentro do limite elástico). Estes parâmetros podem ser usados para descrever como as propriedades mecânicas dos filmes se correlacionam com as suas estruturas [72]. As análises mecânicas revelam propriedades que são utilizadas como indicativo da qualidade do material ou formulação obtida para um fim específico. O objetivo desta análise foi comparar o comportamento mecânico das formulações obtidas por *casting* e extrusão.

Propriedades mecânicas de filmes poliméricos são modificadas quando aditivos são incorporados em sua estrutura. A incorporação do plastificante pela matriz polimérica normalmente aumenta consideravelmente a alongação, o que depende da quantidade de plastificante adicionado, também faz com que ocorra diminuição da resistência à tração e do módulo de elasticidade. Esta mudança deve-se ao fato de que os plastificantes, por interagirem e serem moléculas de baixa massa molar, ao se posicionam entre as cadeias do polímero, aumentam o volume livre do sistema.

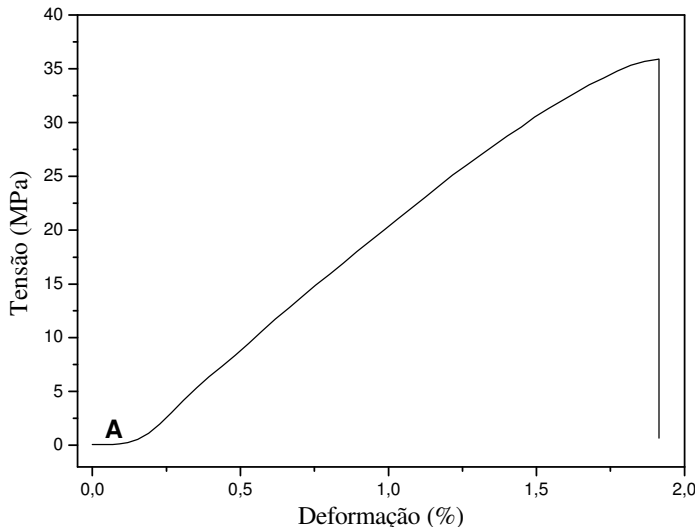
Outro fator que altera significativamente as propriedades mecânicas de filmes poliméricos é a temperatura de processamento, especialmente quando a temperatura do sistema encontra-se acima ou próximo da temperatura de transição vítrea (T_g) do material. Abaixo da T_g o polímero se encontra mais rígido, com vibrações fracas e não cooperativas, enquanto que acima deste estado crítico o material se torna viscoelástico, ocorrendo um rearranjo molecular e observando-se fortes movimentos cooperativos.

No trabalho realizado *por Yu e Selvadurai*, os autores demonstram que o aumento do teor de plastificante na matriz polimérica causa uma elevação da porcentagem de alongação do polímero e diminuição significativa da tensão de ruptura [73].

No estudo de Monteiro e colaboradores sobre a plastificação do PVC com DOP, DIDP e TPU, foi demonstrado que mesmo alterando as condições de processamento ocorria a redução no módulo de Young e conseqüente aumento da alongação, conforme o aumento da concentração do plastificante [74].

O comportamento típico das curvas de Tensão *versus* Deformação para os filmes de PVC puro e plastificado estão representado pela Figura 24 e os resultados de tensão de ruptura (TR), alongação máxima (%E) e do módulo de Young (MY) estão descritos na TABELA 6 e Figura 24.

Os gráficos representados pela Figura 24 estão de acordo com dados descritos na literatura. O plastificante incorporado à estrutura do PVC rígido aumentou a flexibilidade do material, diminuindo a resistência à tração e aumentando a alongação até a ruptura, com isso, o módulo de elasticidade também diminuiu. Este resultado já era esperado, pois, como discutido anteriormente, o plastificante minimizou a energia coesiva entre as moléculas do PVC conferindo maior maleabilidade entre as cadeias poliméricas.



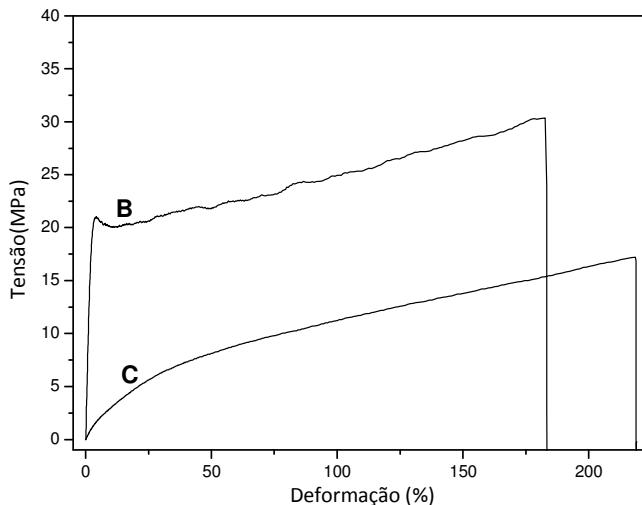


Figura 26 – Comportamento das curvas de Tensão x Deformação para filmes de PVC. (A) PVC puro; (B) PVC + 30% OLVEEX 51/Casting; (C) PVC + 30% Olvex 51/Extrusão.

De acordo com os valores descritos na TABELA 6, observou-se uma mudança significativa nos valores da %E e MY, em comparação aos filmes formados por *casting* e por extrusão. Os valores de TR sofreram alterações, porém não foram tão acentuadas.

TABELA 6 – Propriedade mecânica dos filmes formados pelo processo de *casting* e extrusão.

PVC	TR / (MPa)	% E	MY / (MPa)
CASTING			
Puro	35,2 ± 2,7	2,7 ± 0,5	1933,8 ± 287,1
30% DOA	17,4 ± 3,7	175,4 ± 6,3	345,2 ± 55,3
30% DOP	22,0 ± 2,8	142,7 ± 35,0	772,7 ± 117,7
30% DEA	24,0 ± 3,5	100,5 ± 23,7	767,7 ± 137,0
30% OLVEEX 51	25,3 ± 2,4	86,3 ± 4,3	987,1 ± 173,3

<i>EXTRUSÃO</i>			
30% DOA	15,5 ± 1,3	262,4 ± 32,3	21,0 ± 2,1
30% DOP	17,4 ± 1,9	238,9 ± 38,0	28,4 ± 2,4
30% DEA	20,5 ± 2,0	198,5 ± 26,8	26,8 ± 1,8
30% OLVEX 51	16,4 ± 2,5	271,2 ± 45,5	31,3 ± 3,7

Os filmes formados pelo método de *casting* apresentaram valores significativamente maiores de MY e menores da %E. Isso pode ser explicado porque a temperatura durante o processo de obtenção por *casting* não se aproximou da Tg e a interação polímero/plastificante foi proporcionada apenas pela dissolução dos mesmos em solvente comum.

Já os filmes obtidos por extrusão apresentaram valores de %E superiores e MY inferiores que os filmes obtidos por *casting*, sugerindo a formação de materiais menos rígidos. O processo de mistura física do PVC e dos plastificantes elevou a temperatura até aproximadamente 110°C, ou seja, acima da Tg do PVC, que é de aproximadamente 90°C. Embora a ação do solvente não seja efetiva neste sistema, a temperatura elevada e a tensão de cisalhamento facilitam a interação polímero/plastificante, ocorrendo uma reorganização molecular do material, de modo que a incorporação do plastificante é mais eficiente, como pode ser observado comparando os valores da TABELA 6 e os gráficos obtidos demonstrados pelas Figura 25, Figura 26 e Figura 27.

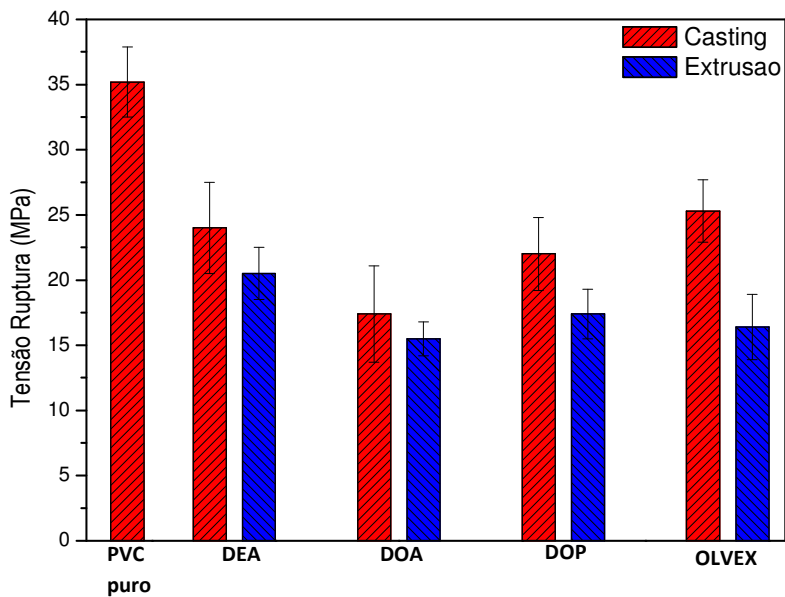


Figura 27 – Resultado da tensão de ruptura para as misturas de PVC/30% plastificante.

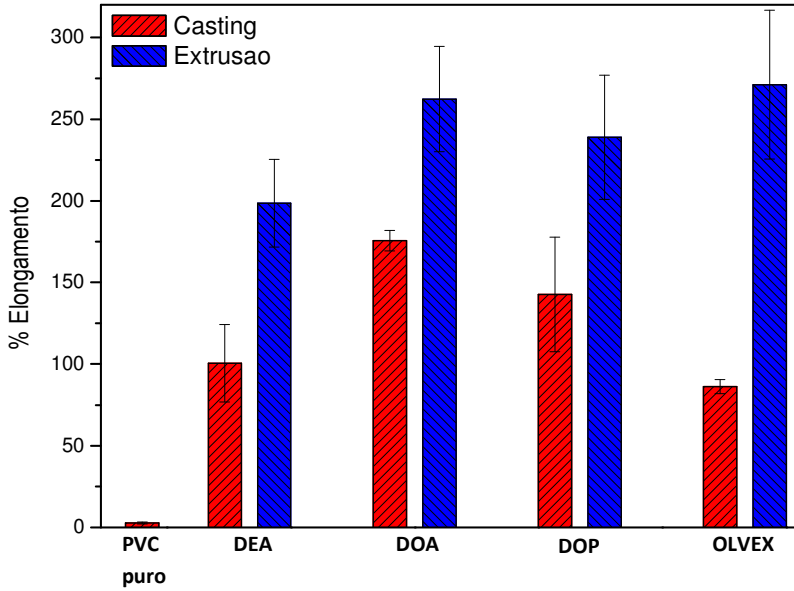


Figura 28 – Resultado da porcentagem de alongação para as misturas de PVC/30% plastificante.

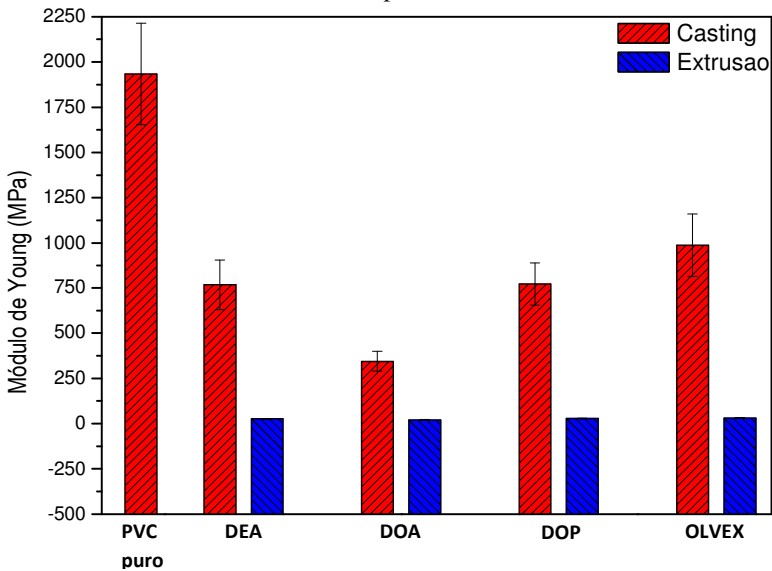


Figura 29 – Resultado do Módulo de Young para as misturas de PVC/30% plastificante.

A análise da TABELA 6 e dos gráficos do ensaio mecânico, pela comparação apenas os filmes obtidos por *casting*, é possível afirmar que o DOP e o DOA apresentaram resultados semelhantes. A TR e a %E para estes dois sistemas possuem valores muito próximos. O mesmo não é observado para filmes que apresentam DEA e OLVEX 51 como plastificantes.

Contudo, analisando os resultados dos filmes obtidos por extrusão, observa-se que o desempenho do DOP, do DOA e do OLVEX 51 foram semelhantes e mais significativos. Os três sistemas apresentam %E e TR semelhantes, indicando um desempenho muito próximo.

5.5 Ensaio de Migração do Plastificante

O ensaio de migração foi realizado apenas nos filmes obtidos por *casting*, em temperatura constante de 25°C, utilizando como simulador de gordura n-heptano (HPLC). Os filmes utilizados para esta análise apresentavam 30% do agente plastificante misturado à matriz polimérica. As amostras foram recortadas nas dimensões de 3 cm x 3 cm, com espessura variando entre 0,5 – 1,0 mm e imersas em 20 mL do solvente, permanecendo num período máximo de 288 horas (12 dias). Alíquotas do solvente, o qual continha o filme imerso, foram recolhidas nos tempos de 6, 12, 24, 48, 72, 144 e 288 horas. A análise foi realizada em triplicatas.

A Figura 28 representa o gráfico referente à migração total dos plastificantes durante o tempo de até 288 horas de imersão. Tal gráfico demonstra que os adipatos apresentam uma maior migração em relação ao ftalato, que por sua vez, apresenta maior migração em relação ao óleo de origem vegetal (OLVEX 51).

Este resultado sugere que os adipatos apresentam menor interação com a matriz polimérica e, possivelmente, uma melhor “afinidade” pelo solvente, o que facilita sua extração em heptano. Desta forma, pode-se afirmar que os adipatos possuem tendência em migrar mais facilmente em alimentos gordurosos que os ftalatos e o óleo vegetal.

Titow verificou que os plastificantes do tipo adipatos são mais voláteis e apresentavam menor migração em solventes polares e maior em solventes apolares que os ftalatos. Assim, concluiu que os adipatos apresentam maior resistência à extração em água do que em solvente orgânicos [75].

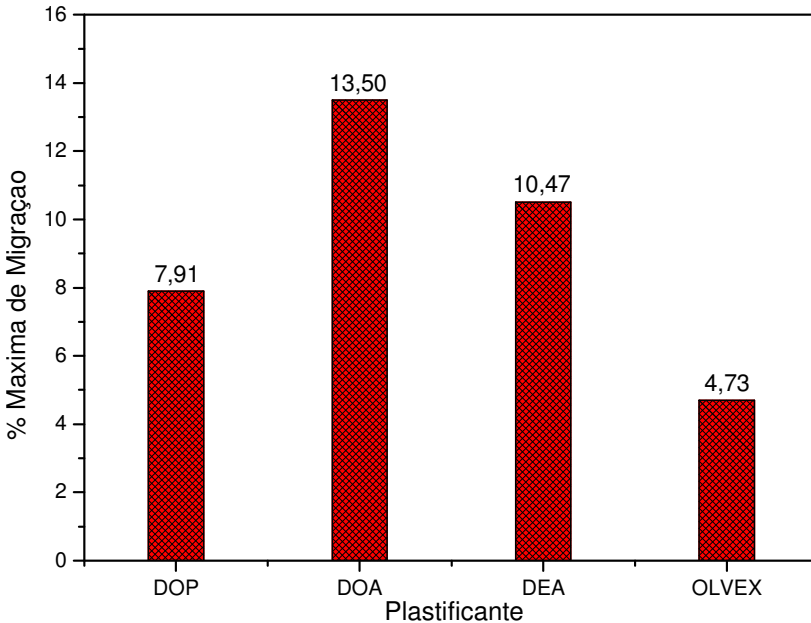


Figura 30 – Resultados da máxima migração dos plastificantes.

Resultados semelhantes aos deste trabalho foram encontrados por Madaleno e colaboradores [76]. No estudo de resistência química ao n-heptano de filmes plastificados por DOP, DOA, OVM e OVME, o autor observou uma maior migração nas amostras que apresentavam DOA como agente plastificante, seguido do OVM, do OVME e do DOP. Reforçando a afirmação de *Titow*, que os adipatos apresentam maior facilidade em migração em solventes orgânicos.

6 VIABILIDADE DO USO DO OLVEX 51® COMO PLASTIFICANTE DO PVC

O uso de plastificantes naturais de baixa toxicidade e boa compatibilidade com matrizes poliméricas têm se tornado cada vez mais atrativa para as indústrias e este interesse incentiva pesquisas neste tipo de materiais. Neste contexto, o OLVEX 51® apresenta características que viabilizam o seu uso como plastificante para o PVC. As propriedades características do OLVEX 51® comparativamente Por exemplo,

Comparativamente aos ftalatos e adipatos avaliados nas mesmas condições, o OLVEX 51[®] possui uma menor migração em n-heptano, obedecendo a seguinte seqüência: OLVEX 51 < DOP < DEA < DOA. É importante salientar que no caso do uso de plastificantes em embalagens (principalmente as utilizadas no setor alimentício), uma menor migração é desejável e neste aspecto o OLVEX 51 mostra-se adequado e compatível com as necessidades do mercado.

Um segundo aspecto está relacionado com as propriedades mecânicas dos filmes a base de PVC plastificados com ftalatos, adipatos e OLVEX 51. Conforme destacado nos resultados, o plastificante de origem natural (OLVEX 51) mostrou um desempenho adequado quanto a porcentagem de alongação, tensão de ruptura e módulo de Young. Por exemplo, nos filmes preparados por extrusão, o módulo de Young foi praticamente o mesmo (na faixa de 20-30 MPa) para todos os plastificantes avaliados. Para os mesmos filmes, a porcentagem de alongação foi maior que 250% na presença dos plastificantes OLVEX 51, DOP e DOA e próximo a 200% para o DEA.

Com relação a estabilidade térmica do PVC não foram observadas diferenças relativamente aos quatro plastificantes utilizados.

Os resultados acima são coerentes com o estudo de *Beppu* [77] e colaboradores, no qual o PVC foi plastificado com látex e um óleo obtido pela esterificação do ácido graxo do arroz com octanol. Foi observada uma pequena migração dos plastificantes em meio aquoso e maior migração quando utilizados gasolina e éter de petróleo. Os resultados de tração mecânica mostraram grandes semelhanças, sendo que na presença de plastificante a porcentagem de alongação aumentou em aproximadamente 300%. Aumento da porcentagem de alongação do PVC foi também observada pela incorporação de 10% e 20% do óleo de mamona, sendo o seu principal componente o óleo de rícino [78].

Considerando tanto os dados da literatura, como os resultados obtidos no presente trabalho, é possível concluir que o OLVEX 51[®] possui todas as características e propriedades necessárias para substituição tanto de ftalatos como de adipatos no processo de plastificação do PVC, contribuindo dessa forma na redução tanto dos problemas ambientais como dos riscos para saúde humana, principalmente com relação a extensiva utilização de ftalatos.

7 CONCLUSÕES

Os filmes de PVC na presença dos plastificantes mostraram uma superfície translúcida, com excelente homogeneidade e, portanto, sem separação de fases. Com o aumento da concentração de plastificante a maleabilidade do filme aumentou em todas as composições.

A miscibilidade entre PVC e plastificante foi confirmada pela total homogeneidade do filmes como observado por MEV. Através da espectroscopia de infravermelho foi possível observar tanto a presença como a similaridade dos plastificantes adicionados.

De acordo com os parâmetros termogravimétricos a estabilidade térmica do sistema diminui proporcionalmente ao aumento da quantidade do agente plastificante adicionado a matriz polimérica.

Os estudos de migração demonstraram que o plastificante de origem natural (OLVEX 51) possui a menor difusão em n-heptanol (simulador de alimento gorduroso) em relação aos demais plastificantes estudados.

Os parâmetros mecânicos como tensão na ruptura, módulo de Young e porcentagem de alongação foram dependentes do método de preparação, casting ou extrusão. Os parâmetros determinados para os filmes na presença de ftalato, adipatos e OLVEX51 não foram significativamente diferentes considerando o mesmo método de preparação.

Os resultados obtidos sugerem que OLVEX 51 (óleo de origem natural) pode tanto substituir os adipatos, como ftalatos no processo de plastificação do PVC.

REFERÊNCIAS

- [1] BLACKBURN, M. Global PVC market. 2º Congresso Brasileiro do PVC. São Paulo – SP, 2007. <http://www.institutodopvc.org/congresso2/MaryBlackburn.pdf> (acessado em Agosto de 2010).
- [2] http://www.institutodopvc.org/publico/?a=noticia¬_id=193 (acessado em agosto de 2010).
- [3] <http://www.siresp.org.br/indicadores/balanco.php> (acessado em agosto de 2010).
- [4] MONTEIRO, E.E.C; PITA, V.J.J.R. SAMPAIO, E.E.M. Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion Processing. **Polymer Testing**. 2002. 21: 545–550.
- [5] SELVADURAI, A.P.S; YU. Q. Mechanical behaviour of a plasticized PVC subjected to ethanol exposure. **Polymer Degradation and Stability**. 2005. 89: 109 – 124.
- [6] DANIELS, P.H. A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction. **Journal of Vinyl & Additive Technology**. 2009, 10.
- [7] TANAKA, T. Reproductive and neurobehavioural effects of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in a cross-mating toxicity study of mice. **Food and Chemical Toxicology**. 2005. 43: 581-589.
- [8] HEUDORF. U.; et al. Phthalates: Toxicology and exposure. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. 2007. 210: 623 – 634.
- [9] HEUDORF. U.; et al. Phthalates: Toxicology and exposure. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. 2007. 210: 623 – 634.

[10] NUNES, L. R.; RODOLFO, A. Jr.; ORMANJI, W., **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002.

[11] NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. **Encyclopedia of PVC**. V. 1, p. 271, New York: Marcel Dekker, 1976.

[12] COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPÉIAS, **Livro Verde – Aspectos Ambientais do PVC**. Bruxelas. 2000.

[13] BRAUN, D.; CHERDRON, H.; REHAHN, M.; RITTER, H.; VOIT, B., **Polymer Synthesis: Theory and Practice**. 4 ed. Berlin: Springer, 2005. 385p.

[14] Tharanathan R N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**. 2003; 14: 71-78.

[15] DANIELS, P.H, A Brief Overviem of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-plasticizer Interaction. **Journal of vinyl & Additive Technology**. 2009; 10: 219-223.

[16] AIKEN, W., ALFREY, T., JANSSEN, A., MARK, A. Creep behavior of plasticized vinylite VYNW. **Journal of Polymer Science**. 1947; 2: 178–198.

[17] WICKSON, E. J., **Handbook of Polyvinyl Chloride Formulation**. 2 ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 1993.

[18] KILPATRICK, A.J., Some Relations Between Molecular Structure and Plasticizing Effect. **Journal of Applied Phisycs**. 1940; 11: 255–262.

[19] NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A., **Encyclopedia of PVC: Conversion and Fabrication Processes**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1998.

[20] KRAUSKOPF, L. G., GODWIN, A. L., Plasticizer Factors Influencing Take-Up by PVC Resins. **Journal of vinyl & Additive Technology**. 1999; 5: 107-112.

- [21] MARCILLA, A., GARCIA, S., GARCIA-QUESADA, J. C., Migrability of PVC plasticizers. **Polymer Testing**. 2008; 27: 221-233.
- [22] GAN, L. H., OOI, K. S., GOH, S. H., GAN, L. M., LEONG, Y. C., Epoxidized Esters of Palm Plein as Plasticizers for Poly(Vinyl Chloride). **Eur. Polymer Journal**. 1995; 31: 719-724.
- [23] LOUREIRO, I. R. **A importância e ocorrência de ftalatos em água potável e no ecossistema da Baía de Guanabara**. 2002. 130 f.. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Departamento de Química do Centro Técnico e Científico da PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2002.
- [24] SCAPIN, V. O. **Avaliação da Contaminação por Elementos Inorgânicos e Ésteres Ftálicos em Poeira Doméstica da Região Metropolitana de São Paulo**. 2009. 210f.. Dissertação (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [25] TANAKA, T. Reproductive and neurobehavioural effects of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in a cross-mating toxicity study of mice. **Food and Chemical Toxicology**. 2005. 43: 581-589.
- [26] HEUDORF. U.; et al. Phatalates: Toxicology and exposure. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. 2007. 210: 623 – 634.
- [27] TANAKA, T. Reproductive and neurobehavioural toxicity study of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) administered to mice in the diet. **Food and Chemical Toxicology**. 2002. 40: 1499-1506.
- [28] RAIS-BAHRAMI, K., NUNEZ, S., REVENIS M. E., LUBAN, N. L. C., SHORT, B. L. Follow-Up Study of Adolescents Exposed to Di(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) as Neonates on Extracorporeal Membrane Oxygenation (ECMO) Support. **Environ Health Perspect**. 2004. 112: 1339 – 1340.
- [29] BORCH, J., LADEFOGED, O., HASS, U., VINGGAARD, A. M., Steroidogenesis in fetal male rats is reduced by DEHP and DINP, but endocrine effects of DEHP are not modulated by DEHA in fetal,

prepubertal and adult male rats. **Reproductive Toxicology**. 2004. 18: 53 – 61.

[30] ANDRADE, A. J. M., et al. A dose response study following in utero and lactational exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP): Reproductive effects on adult male offspring rats. **Toxicology**. 2006. 228: 85 – 97.

[31] DINE, T., et al. A pharmacokinetic interpretation of increasing concentrations of DEHP in haemodialysed patients. **Medical Engineering & Physics**. 2000. 22: 157 – 165.

[32] PAN, G., et al. Decreased Serum Free Testosterone in Workers Exposed to High Levels of Di-n-butyl Phthalate (DBP) and Di-2-ethylhexyl Phthalate (DEHP): A Cross-Sectional Study in China. **Environ Health Perspect**. 2006. 114: 1643 – 1648.

[33] LOTTRUP, G., Possible Impact of Phthalates on Infant Reproductive Health. **International Journal of Andrology**. 2006. 29: 172 – 180.

[34] LATINI, G., et al. In Utero Exposure to Di-(2-ethylhexyl) phthalate and Duration on Human Pregnancy. **Environ Health Perspect**. 2003. 111: 1783 – 1785.

[35] ESTRASBURGO. Directiva 2005/84/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, 14 de Dezembro de 2005. Altera, pela vigésima segunda vez, a Directiva 76/769/CEE do Conselho relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros respeitantes à limitação da colocação no mercado e da utilização de determinadas substâncias e preparações perigosas (ftalatos nos brinquedos e artigos de puericultura). **Lex: Jornal Oficial da União Européia**, L 344/40.

[36] BRASIL. Decreto-Lei n.º 10/2007, de 18 de Janeiro de 2007. A Diretiva n.º 76/769/CEE, do Conselho, de 27 de Julho, introduziu limitações à colocação no mercado e à utilização de substâncias e preparações perigosas, com o objetivo de salvaguardar a saúde humana e o ambiente. **Lex: Diário da República**, 1.ª série - N.º 13 -18 de Janeiro de 2007.

- [37] BERG, R. W., OTERO, A. D. Analysis of adipate ester contents in poly (vinyl chloride) plastics by means of FT-Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**. 2006. 42: 222–225.
- [38] SEJIDOV, F. T., MANSOORI, Y., GOODARZI, N. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 2005. 240: 186–190.
- [39] GRYGLEWICZ, S. Enzyme catalysed synthesis of some adipic esters. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. 2009. 15: 9 – 13.
- [40] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. Lyon - France. 2000. 77: 149 –176. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/index.php>>. Acesso em 25 de junho de 2010.
- [41] Fabricantes eliminam ftalatos dos brinquedos destinados à primeira infância. **Aditivos**. São Paulo. Ed. 315, NOV/2000. Disponível em <<http://www.plastico.com.br/indice2000.htm>>. Acesso em 25 de junho de 2010.
- [42] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução n. 105 de 19 de maio de 1999. **Lex: DOU**, seção 1, pg 21. Maio de 1999.
- [43] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução n. 123 de 19 de junho de 2001. **Lex: DOU**, seção 1, pg 18. Junho de 2001.
- [44] FUKUJIMA, S. et al. Testicular toxicity of DEHP, but not DEHA, is elevated under conditions of thioacetamide-induced liver damage. **Reproductive Toxicology**. 2006. 21: 253 – 259.
- [45] NABAE, K. et al. Toxicity of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and di(2-ethylhexyl)adipate (DEHA) under conditions of renal dysfunction induced with folic acid in rats: Enhancement of male reproductive toxicity of DEHP is ass

ociated with an increase of the mono-derivative. **Reproductive Toxicology**. 2006. 22: 411 – 417.

[46] DEXHEI ER, M. A. Pró-Ambiente, Análises químicas e tecnológicas. Laudo Analítico, LQ – 6617A/09. Porto Alegre, 01 de Junho de 2009.

[47] DEXHEI ER, M. A. Pró-Ambiente, Análises químicas e tecnológicas. Laudo Técnico, LQ – 8328-B. Porto Alegre, 15 de Junho de 2009.

[48] DEXHEI ER, M. A. Pró-Ambiente, Análises químicas e tecnológicas. Laudo Técnico, LQ – 8328-A/09. Porto Alegre, 15 de Junho de 2009.

[49] BORGHETTI, J. Centro de Tecnologia de Embalagem. Relatório de Ensaio, RE – 01.302/09. São Paulo, 14 de Dezembro de 2009.

[50] COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia**. 1^oed. Campinas: UNICAMP, 2006. 452p.

[51] SKOOG., WEST., HOLLER., et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8^o Ed. São Paulo: Thomson, 2008. 1124p.

[52] DEGANI, A. L. G., CASS, Q. B., VIEIRA, P. C. Cromatografia: Um breve ensaio. **Química Nova na Escola**. 1998. 07.

[53] DEL GRADE, M. Cromatografia Gasosa: Princípios Básicos. **SinC do Brasil**. Disponível em:

<<http://www.cpatc.embrapa.br/eventos/seminariodequimica/1%B0%20Mínicurso%20Produ%E7%E3o%20e%20Qualidade%20de%20Biodiese/l/cromatografiagasosa.pdf>>. Acesso em: 12 dezembro 2010.

[54] SILVERSTEIN., R.M.; WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. LTC – Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A., Rio de Janeiro, 2007.

[55] BELTRÁN, M.; GARCÍA, J.C.; MARCILLA, A. Infrared Spectral Changes in PVC and Plasticized PVC During Gelation and Fusion. **European Polymer Journal**. 1997. 33: 453-462.

- [56] NUSHIKIDA, K., NISHIO, E., HANNAH, R. W. Selected Application of Modern FTIR Techniques. Kodansha Ltd. And Gordon and breach Science Publisher S. A. Bristish Library Cataloguing, 1995.
- [57] A. MARCILLA, S. GARCIA, J.C. GARCIA-QUESAD. Analysis Method Migrability of PVC plasticizers. **Polymer Testing**. 2008. 27: 221–233
- [58] R.W. BERG, A. D. OTERO. Analysis of adipate ester contents in poly(vinyl chloride) plastics by means of FT-Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**. 2006. 42: 222–225.
- [59] N. BURGOS, A. JIMENEZ. Degradation of poly(vinyl chloride) plasticized with non-phthalate plasticizers under sterilization conditions. **Polymer Degradation and Stability**. 2009. 94: 1473–1478.
- [60] V. SAUTOU-MIRANDA Et al. Analysis by liquid chromatography and infrared spectrometry of di(2-ethylhexyl)phthalate released by multilayer infusion tubing. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. 2004. 35: 57–64.
- [61] A. MARCHETTI Et al. Application of infrared spectroscopy and multivariate quality-control methods in PVC manufacturing. **Analytica Chimica Acta**. 2005. 554: 207–217.
- [62] A. ROHMAN, Y.B. CHE MANA. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. **Food Research International**. 2010. 43: 886–892.
- [63] N. VLACHOS et al. Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. **Analytica Chimica Acta**. 2006. 573–574: 459–465.
- [64] E. CASIR et al. Preliminary study on application of mid infrared spectroscopy for the evaluation of the virgin olive oil “freshness”. **Analytica Chimica Acta**. 2007. 598: 128–134.
- [65] S. BHARGAVA et al. Prediction of oil yield from oil shale minerals using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. **Fuel**. 2005. 84: 1986–1991.

[66] PARREIRA, T.F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada.** 2003. 106 f. Dissertação (Mestre em Química) – Departamento de Química da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

[67] CASADO, E. B. **Desenvolvimento e caracterização de Blendas de poliéster sintético biodegradável com proteína de soja e estudos de biodegradação em solo.** 2009. 94 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia e Arquitetura da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2009.

[68] FONSECA, M. M. **Estudo do óleo de linhaça natural e envelhecido artificialmente em sistemas contendo óxido de zinco e dióxido de titânio.** 2009. 166 f. Tese (Doutor em Química) - Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

[69] RODOLFO JR, A.; MEI, L.H.I. **Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* 2007. p. 263-275.

[70] DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros. 2º versão on line, 2008. Editada por João Carlos de Andrade.

[71] PAOLI, M. A. De; VELASQUEZ, N. R. R. Degradação fotoquímica Del poli(cloruro de vinil), PVC. *Química e Industria, Chile.* 1990: 2, 35 – 37.

[72] TAVERDET, J. L.; VERGNAUD, J. M.; Study of transfer process of liquid into and plasticizerd PVC by using short test. **J. Appl. Polymer Science.** 1984: 29, 3391.

[73] YU, Q.; SELVADURAI, A. P. S.; Mechanical behaviour of a plasticized PVC subjected to ethanol exposure. **Polymer Degradation and Stability.** 2005. 89: 109 – 124.

[74] MONTEIRO, E. E. C.; PITA, V. J. R. R.; SAMPAIO, E. E. M.; Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion Processing. **Polymer Testing.** 2005. 21: 545–550.

[75] Titow, W. V. - “PVC Technology”. Ed. Elsevier Applied Science Publishers, London (1984).

[76] MADALENO, E.; et al. Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em composições de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 2009. 19: 263-270.

[77] BEPPU, M.; et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**. 2011. 47: 254 – 263.

[78] SOUZA, P.G. **Estudos na incorporação do óleo de mamona no PVC flexível em substituição ao DOP**. 2009. 82 f. Trabalho de conclusão de curso – Centro Tecnológico da zona Leste – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2009.