

ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO: UMA ANÁLISE DO USO DESTES PLASTIFICANTE NA PRODUÇÃO DE PVC EM SUBSTITUIÇÃO AOS FTALATOS

Guilherme H. Z. Aleixo (Centro Universitário Padre Anchieta)

Tatiana Lança (Centro Universitário Padre Anchieta)

Claudemar José Trevizam (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

Os compostos de policloreto de vinila (PVC) são versáteis e empregados nos mais variados setores da indústria, entretanto diversos aditivos são inseridos no processamento para que haja tal versatilidade. A fim de se obter produtos flexíveis através da resina de PVC são utilizados plastificantes, em grande parte ftalatos, que aparecem em pesquisas como substâncias prejudiciais à saúde. Este trabalho teve por objetivo verificar a possibilidade de substituição total dos plastificantes dioctil ftalato (DOP) e diisobutil ftalato (DIBP) por óleo de soja epoxidado (OSE), plastificante de menor custo e isento de substâncias tóxicas, além de estudar as alterações de propriedades físicas do PVC com diferentes proporções dos plastificantes. Foram realizados testes de dureza (ShoreA), propriedades após envelhecimento acelerado em estufa e extração do plastificante por solventes, comparando compostos com diferentes proporções de OSE e DOP/DIBP, até a substituição total. Através dos resultados obtidos, ficou evidente que a substituição dos plastificantes DOP e DIBP pelo OSE pode ser realizada sem que haja alterações negativas nas propriedades do produto final.

Palavras-chave: PVC; Plastificante; Óleo de soja epoxidado.

ABSTRACT

Polyvinyl chloride (PVC) compounds are versatile and employed in a wide range of industry segments, however various additives are inserted into the processing for such versatility. In order to obtain flexible products, PVC compound uses plasticizers, mostly phthalates, which appear in research as harmful substances to health. The objective of this work was to verify the possibility of total replacement of dioctyl phthalate (DOP) and diisobutyl phthalate (DIBP) plasticizers with epoxidized soybean oil (OSE), lower cost plasticizer and free of toxic substances, and to study the PVC physical properties changes with different proportions of plasticizers. Hardness tests (ShoreA), properties after accelerated kiln aging and extraction of plasticizer by solvents were performed, comparing compounds with different proportions of OSE and DOP / DIBP, until total replacement. From the results obtained, it was evident that the substitution of plasticizers DOP and DIBP by OSE can be performed without negative changes in the properties of the final product.

Keywords: PVC; Plasticizer; Epoxidized soybean oil.

1. INTRODUÇÃO

Materiais utilizados em grande escala na indústria, os compostos de policloreto de vinila (PVC) oferecem alternativas interessantes para muitos setores por suas diversas características que atendem a uma alta gama de produtos, como tubos para construção civil, revestimentos de fios e cabos, brinquedos, calçados, filmes plásticos, entre outros. Os plastificantes são aditivos amplamente utilizados no processamento do PVC, são responsáveis por alterar a característica da resina, possibilitando a geração de compostos flexíveis, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define plastificantes como “substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento”, como reforçam Rodolfo Jr., Nunes e Ormanji (2002) alteram a viscosidade do fundido, a temperatura de gelificação – transição vítrea -, e o módulo de elasticidade, reduzindo a dureza e aumentando a flexibilidade. Os plastificantes podem ser divididos em dois grupos, de acordo com sua compatibilidade com a resina:

Plastificantes primários são os que possuem alta compatibilidade com o PVC, promovendo sua rápida gelificação. [...] e plastificantes secundários são os que possuem em média boa compatibilidade com o PVC e exercem menor influência em sua gelificação. (RODOLFO Jr.; NUNES; ORMANJI, 2002, p.77)

Existem atualmente diversos tipos de plastificantes, entre os mais utilizados estão os constituídos por ftalatos que realizam fortes interações físicas com o PVC, porém os ftalatos de baixo peso molecular como o dioctil ftalato (DOP) são conhecidos por oferecerem riscos à saúde, e estão listados no artigo XIV do REACH (Registration, Evaluation, Authorization Chemicals), principal órgão regulador de produtos químicos da União Européia, segundo Vargas e Santana (2014). Portanto, existe alguma substância que empenhe satisfatoriamente as funções dos plastificantes de ftalatos, sem oferecer os riscos presentes nos mesmos?

Utilizado como plastificante secundário, o óleo de soja epoxidado (OSE) vem sendo empregado como plastificante primário do policloroeteno por algumas empresas, o que traz benefícios ambientais e à saúde, uma vez que trata-se de uma substância oriunda do óleo do grão da soja e isenta de substâncias tóxicas em sua composição, além de ser mais barato que os tradicionais ftalatos. O presente artigo busca aliar elementos teóricos já existentes, presentes na revisão bibliográfica, com experimentos práticos para efeito de comparação,

relacionando o uso do óleo de soja epoxidado como plastificante primário com as características do produto final. Além de favorecer melhor visualização do comportamento de compostos de PVC, por meio de análise das propriedades físicas, tendo plastificantes usuais gradativamente substituídos pelo OSE.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. História

O policloreto de vinila (PVC) é um ótimo exemplo da versatilidade dos polímeros, segundo Rodolfo Jr., Nunes e Ormanji (2002, p.14) sua descoberta se iniciou com a obtenção do monômero cloreto de vinila (MVC), realizada por Justus von Liebig em 1835, por meio da reação do dicloroetileno com hidróxido de potássio em solução alcoólica. Entratanto, como afirmam Rodolfo Jr., Nunes e Ormanji (2002, p.14), a polimerização do MVC para obter-se o PVC só ocorreu 37 anos mais tarde, por E. Baumann, que observou a mudança do monômero em estado gasoso para um produto sólido branco, com propriedades que indicaram tratar-se do polímero. Segundo Diacenco e Fernandes (2013, *on-line*) o procedimento para a produção comercial do PVC foi descoberto por Fritz Klatte, em 1912 na empresa Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, para qual trabalhava, tal processo consistia em obter o MVC por meio da reação do gás acetileno com o cloreto de hidrogênio.

O início da produção em escala industrial passou por diversos entraves, devido sobretudo pela instabilidade térmica característica do material, e a empresa alemã Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, que era a grande responsável pelos avanços relacionados ao processamento do PVC, abriu espaço para outras indústrias buscarem o aperfeiçoamento de processos para a fabricação comercial do mesmo. Em 1926 ocorreu uma das maiores e mais importantes descobertas do seguimento, “W. Semon, pesquisador da B. F. Goodrich, descobriu que misturando-se o PVC com tricresil fosfato ou dibutil ftalato – hoje conhecidos como plastificantes, era possível processá-lo e torná-lo altamente flexível” (RODOLFO Jr.; NUNES; ORMANJI, 2002, p.15), tal descoberta proporcionou o crescimento do setor, e a gigantesca gama de produtos conhecida atualmente. Além da flexibilidade, a estabilidade térmica foi outra característica do PVC a ser manipulada, por meio de compostos

desenvolvidos posteriormente a base essencialmente de chumbo, cálcio, bário e zinco, hoje conhecidos como estabilizantes, que possibilitam facilidade no processamento do material.

2.2. Plastificação

Existem dois mecanismos de plastificação diferentes citados por Rodolfo Jr., Nunes e Ormanji (2002, p.79) que buscam facilitar a compreensão do processo realizado pelo plastificante, a teoria da lubrificação e a teoria do gel. A teoria da lubrificação foi elaborada através do trabalho de Kirkpatrick e propõe que os plastificantes atuam como lubrificantes internos, diretamente no atrito intermolecular das cadeias poliméricas. Em contrapartida, a teoria do gel, ou da gelificação, sugere que os plastificantes atenuam as ligações de Van der Waals, reduzindo assim a rigidez do composto. Ainda segundo Rodolfo Jr., Nunes e Ormanji (2002, p.79), tal fenômeno ocorre devido ao posicionamento do plastificante entre as cadeias de PVC, espaçando-as e conseqüentemente aumentando a força de atração entre elas, flexibilizando o polímero.

A gelificação ocorre durante a transformação da resina PVC em produto final, geralmente sob aquecimento, em processos como calandragem, extrusão, entre outros. Como colocado por Alves e Rodolfo Jr. (2006), a gelificação tende a modificar a estrutura das partículas granulares da resina, destruindo a identidade das partículas primárias e da região cristalina. Em seguida, com o resfriamento a cristalização secundária acontece e é formada uma rede tridimensional de emaranhados de cadeias com regiões ordenadas, formando um composto morfologicamente diferente do original. Em suma, o fenômeno consiste na “desintegração de vários níveis morfológicos através da combinação de temperatura, pressão e tensão local acompanhado pelo desenvolvimento de um fundido mais ou menos homogêneo e com o resfriamento o desenvolvimento de uma cristalização secundária.” (ALVES; RODOLFO Jr., 2006, p.166), sendo essencial na fabricação de qualquer produto constituído pelo poli(cloreto de vinila), sendo favorecido pela incorporação de plastificantes à resina.

2.3. Plastificantes

Diversos tipos de plastificantes são empregados para a geração de compostos flexíveis de PVC, de modo geral podem ser destacados de acordo com algumas características que atendem a diferentes tipos de processos e produtos finais desejados. Algumas propriedades são consideradas essenciais para que o plastificante cumpra sua função, segundo Rodolfo Jr., Nunes e Ormanji (2002, p.78) são elas: a permanência, a compatibilidade e a eficiência; que são referentes à resistência a extração por solventes e a migração para a superfície do produto, à relação da polaridade da molécula da resina e do plastificante, e o poder de solvatação do plastificante, respectivamente. Além das características citadas, existem outras que são desejáveis para uma boa classificação do plastificante, como ausência de substâncias tóxicas, baixa inflamabilidade, ausência de cor e odor, baixa volatilidade e alta resistência térmica para não sofrer perdas no processamento, e baixo custo.

Há muitas classes de plastificantes disponíveis para o uso em resinas de PVC, com diversas características para melhor atender cada uma das inúmeras aplicações do polímero. Destacam-se os Ftalatos, por sua importância e vasta utilização na indústria, porém existem outros tipos também empregados de acordo com as necessidades do produto, como os plastificantes fosfatados – que conferem propriedades antichama ao produto final, os diésteres alifáticos – para melhorias no desempenho a baixas temperaturas, os plastificantes poliméricos – com perda por extração e exsudação mínima, e os óleos epoxidados – utilizados como plastificante secundário para melhoria da estabilidade térmica, entre outros. (RODOLFO Jr.;NUNES; ORMANJI, 2002, p.90). No vigente estudo serão considerados os ftalatos, por se tratar do grupo de plastificantes mais utilizados atualmente e tema de debates por algumas proibições relacionadas com seu efeito prejudicial à saúde, e o óleo epoxidado, devido ao baixo custo e origem limpa, sendo um potencial substituto para os tradicionais ftalatos.

2.3.1. Ftalatos

Amplamente utilizados na indústria, os ftalatos são geralmente empregados como elementos primários no processamento do PVC, “são os plastificantes mais utilizados em compostos de PVC, sendo os mais comuns aqueles obtidos a partir de alcoóis de cadeias ramificadas, desde o isopentanol até o isononanol.” (PERITO, 2011, p.6). “Embora os ftalatos

estejam em uso extensivo há mais de cinquenta anos, uma série de trabalhos sobre toxicidade [...] demonstrou a existência de alguns problemas” (NETTO, 2007, *online*), o que gerou diversas proibições principalmente nos ramos de brinquedos e alimentos. Existem diversos tipos com propriedades e fins variados disponíveis no mercado, no presente trabalho serão citados os grupos dos ftalatos de uso geral e dos ftalatos de alto poder de solvatação, devido à alta taxa de aplicação de ambos em resinas vinílicas.

Os ftalatos de uso geral pertencem ao grupo químico de plastificantes mais utilizados em compostos de PVC, e segundo Perito (2011) dentre eles o dioctilftalato (DOP) é considerado plastificante padrão da indústria do PVC, por apresentar a melhor relação custo/desempenho e bom balanço de propriedades físicas, mecânicas, térmicas e reológicas em aplicações de uso geral.

Os ftalatos de alto poder de solvatação são altamente voláteis e mais caros que os ftalatos de uso geral, são utilizados em processos de baixas temperaturas, e rápida gelificação, como afirmam Rodolfo Jr., Nunes e Ormanji (2002, p.89). Diversos plastificantes podem ser encontrados entre os ftalatos de alto poder de solvatação, entre eles o Diisobutil ftalato (DIBP), utilizado no processamento do PVC geralmente em conjunto com outros plastificantes para se alcançar melhores resultados a baixas temperaturas. A Figura 1 ilustra as estruturas moleculares encontradas nos dois plastificantes empregados nos compostos testados no presente estudo, DOP e DIBP.

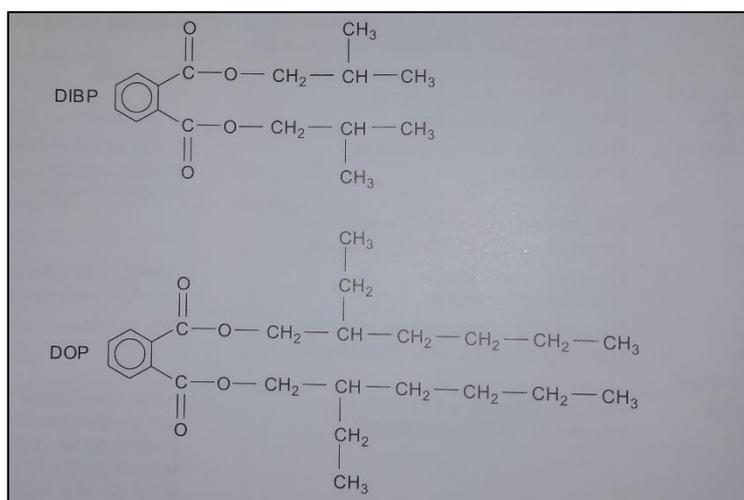


Figura 1: Estruturas moleculares do DIBP e do DOP.

FONTE: RODOLFO Jr.;NUNES; ORMANJI, 2002, p.88.

2.3.2. Óleo de Soja Epoxidado (OSE)

No que se refere aos plastificantes naturais: “os tipos mais conhecidos de plastificantes de fontes naturais para o uso com o PVC são produzidos pela epoxidação de óleos vegetais ou de ésteres insaturados, sendo que esta reação emprega, em geral, um perácido orgânico.” (MADALENO, et.al, 2009, p.264). Segundo Rodolfo Jr., Nunes e Ormanji (2002, p.94), não possuem uma estrutura química precisa, devido a sua origem natural, mas é característico a presença do grupo químico epóxi ou oxirana (Figura 2), que é determinante na compatibilidade com a resina, assim como na permanência no composto e a estabilização térmica. Portanto, quanto maior o índice de oxirânico, maior a qualidade e eficiência do óleo epoxidado no PVC.

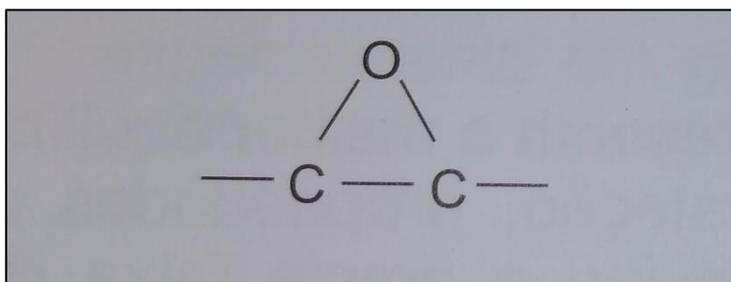


Figura 2: Grupo químico oxirana, presente no OSE.

FONTE: RODOLFO Jr.;NUNES; ORMANJI, 2002, p.94.

O óleo de soja epoxidado (OSE) é obtido através da reação de epoxidação do óleo de soja, onde as duplas ligações do óleo são quebradas pela reação com perácido fórmico, formando os anéis oxirânicos que garantem a permanência do plastificante no polímero. Amplamente utilizado na indústria de PVC no Brasil, devido à disponibilidade de matéria-prima (óleo de soja) em território nacional, e também por suas vantagens como explicam Madaleno et.al (2009, p.264), “apresenta massa molar de 1.000 g.mol^{-1} e viscosidade de 500 mPa.s a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, e é largamente utilizado na indústria do PVC, devido às suas características de sinergia com os estabilizantes térmicos para o PVC, além do seu efeito como plastificante secundário”. “As características de residência à migração e extração são comparáveis às exibidas pelos plastificantes primários de menor peso molecular” (RODOLFO Jr.;NUNES; ORMANJI, 2002, p.94), tal conceito limitou sua aplicação durante muito tempo, e o restringiu apenas para o papel de plastificante secundário, auxiliando na estabilidade

térmica, porém, segundo Quadros Junior (2015, p.21), o emprego do OSE como plastificante principal é cada vez mais comum devido aos avanços nos processos industriais, que garantem maior qualidade e padronização dos produtos, assim como seu baixo custo e fonte renovável. Observa-se o crescimento do setor no aumento do volume de participação dos plastificantes epoxidados no Brasil, que passou de 5% em 1995, para 30% em 2012, com uma demanda total de 50 mil toneladas (QUADROS JUNIOR, 2015, p.21), valor que tende a ser ainda maior no ano em que este trabalho foi elaborado.

3.MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados afim de se obter maior entendimento do comportamento dos compostos flexíveis com os plastificantes DOP e DIBP, sendo substituídos gradativamente pelo óleo de soja epoxidado. Foram obtidos resultados referentes à dureza, perda de massa em estufa, perda de resistência mecânica após envelhecimento, e variação de massa por exposição à solventes, utilizando os materiais e métodos descritos a seguir.

3.1. Materiais

Os materiais empregados nas formulações dos corpos de provas foram a resina de PVC K65 (Unipar), carbonato de cálcio Micron 2 CD (Imerys), estabilizante térmico a base de cálcio e zinco Lubstab 44 (BBC), ácido esteárico (Braidó), e os plastificantes Dioctil ftalato (Eleikeroz), Diisobutil ftalato (FORNECEDOR) e óleo de soja epoxidado Soyflex (BBC). Além dos compostos utilizados nas formulações, foram usados equipamentos para a confecção dos corpos de prova e realização dos experimentos, estes serão descritos na metodologia de cada ensaio.

3.2. Preparação dos Corpos de Prova

A preparação dos corpos de prova foi realizada a partir da obtenção de um *dryblend*, mistura sólida composta por resina e aditivos incorporados, em um misturador intensivo com resfriador vertical Avalong, com capacidade de 6 kg. O processo consiste no carregamento da resina, lubrificante e estabilizante térmico, seguido pela mistura até aproximadamente 90°C, temperatura na qual a resina é mais receptiva à incorporação dos plasfificantes. Ao atingir a

temperatura os plastificantes são lentamente adicionados, seguidos pelas cargas minerais (RODOLFO Jr.; NUNES; ORMANJI, 2002, p.188).

Quando o interior do equipamento atinge 120°C há um sinal sonoro e desligamento automático do mesmo, nesse momento a mistura foi movida para o resfriador vertical e removida após alguns minutos, com temperatura próxima de 50°C.

As formulações preparadas foram descritas na Tabela 1 em Pcr, valor utilizado no setor plástico que corresponde à quantidade de aditivos a cada cem partes de resina.

Tabela 1: Formulações dos corpos de prova.

MATERIAIS	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9
RESINA K65	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DOP	70	-	50	-	10	-	-	90	-
DIBP	-	70	-	50	-	10	-	-	90
SOYFLEX 6250	20	20	40	40	80	80	90	-	-
MICRON 2 CD	50	50	50	50	50	50	50	50	50
LUBSTAB 44	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ACIDO ESTEARICO	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
*Valores em Pcr (Partes por cem de resina)									

Após repouso de 12 horas a resina com os aditivos incorporados foi direcionada para o processo de calandragem em calandra simples de dois rolos (Mecanoplast), “que consiste na alimentação de certa massa do composto entre dois cilindros à temperatura aproximada de 180°C, que o comprimem para a formação de um filme de espessura controlada pela abertura dos rolos da calandra, segundo RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI (2002, p.221)”.

Obtidos três filmes de aproximadamente 750x300x1.5mm de cada formulação, foram cortados e inseridos em um molde de 100x100mm para prensagem (NBR-9628) em prensa Luxor de pressão máxima de trabalho 210 kgf/cm² regulada à 200°C, com o objetivo de obter-se uma placa de 5mm e três de 1mm de espessura, de cada formulação. A placa de maior espessura foi separada para medição de dureza inicial, em seguida dividida em três corpos de prova retangulares (55x55) para extração por solventes. Duas placas de menor espessura foram recortadas com molde representado na Figura 3, para a obtenção dos corpos de prova

em forma de halteres para o teste de perda de resistência mecânica, enquanto a placa restante foi destinada ao teste de perda de massa em estufa.



Figura 3: Molde para corpos de prova do dinamômetro.

3.3. Dureza (Shore A)

Após aproximadamente 24 horas em descanso, foi medida a dureza (NBR-7456) das placas de espessura 5mm em três pontos diferentes, através da aplicação de uma carga de compressão durante 10 segundos, o valor registrado foi correspondente à média aritmética das três leituras. Repetiu-se o mesmo método após o teste de extração por solvente, nos três corpos de prova correspondentes a cada formulação. Para o ensaio foi utilizado o durômetro Shore A Teclock, modelo GS-719N, dentro da norma ASTM D 2240 A.

3.4. Extração do Plastificante por Solvente

O experimento foi realizado com o intuito de simular a exposição prolongada dos compostos de PVC com três solventes: água, óleo mineral e querosene. Partindo do princípio do ataque químico citado por Rodolfo Jr., Nunes e Ormanji (2002, p.262) “no PVC o ataque geralmente envolve absorção do reagente químico com posterior amolecimento [...], podendo até mesmo haver ganho de massa. Por outro lado, a perda de massa pode ocorrer em casos em que ocorra a diluição do PVC”. A metodologia foi baseada na norma brasileira “NBR-8514: Plásticos – Determinação da Absorção de Água”, com algumas adaptações.

Para analisar a variação de massa e um possível amolecimento dos compostos, foram confeccionados três corpos de prova (um para cada tipo de solvente) a partir da placa de maior espessura, com dureza inicial já conhecida. Todos foram identificados, pesados em balança analítica Mettler Toledo modelo AB204 com precisão de 0,0001g e inseridos em

frascos de vidro. Os frascos foram preenchidos com água, óleo mineral e querosene, e colocados em repouso ao abrigo de luz durante 30 dias.

Decorrido o período de 30 dias foram retirados dos frascos os solventes e as amostras, que foram dispostas sobre papel absorvente e separadas para secagem. Estando totalmente secas, as amostras foram pesadas e medidas as durezas, para obtenção de resultados quanto à perda de massa e resistência dos plastificantes a cada solvente. O cálculo da porcentagem da perda ou ganho de massa foi feito conforme a equação abaixo.

$$\frac{\text{Peso Final} - \text{Peso Inicial}}{\text{Peso Inicial}} \cdot 100 = \% \text{Peso}$$

3.5. Resistência Mecânica

O ensaio de resistência mecânica foi efetuado com base na norma NBR-9622 e consiste na medição da resistência à tração das amostras, com o auxílio de um dinamômetro Kratos modelo K500S MP, com capacidade máxima de 500kgf, equipado com extensômetro. Para os testes realizados, foi ajustada a velocidade de afastamento entre as pinças de 250mm/min.

Foram obtidos dez corpos de prova de cada formulação, cinco foram separados para leitura e os restantes colocados em estufa, à 105°C durante 7 dias (Figura 4). Após o envelhecimento acelerado, deixou-se aproximadamente 12 horas em repouso e iniciou-se o ensaio no dinamômetro.

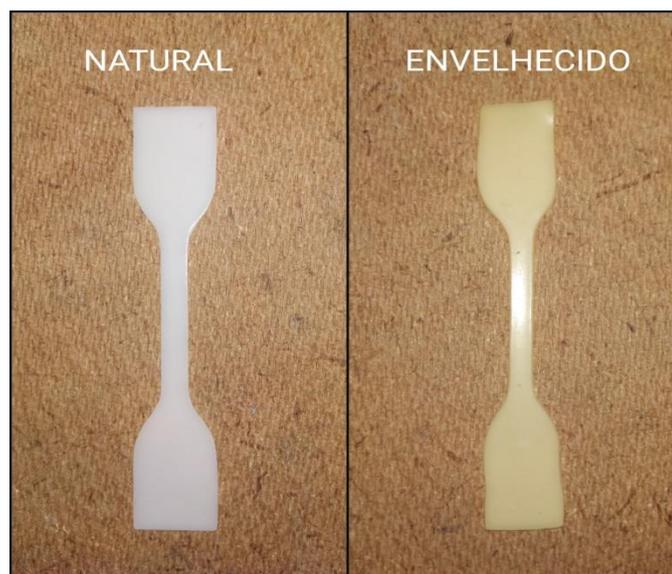


Figura 4: Corpos de prova para medição em dinamômetro.

O equipamento realiza a leitura da tração e do alongamento do material por meio do estiramento do corpo de prova até que haja o rompimento, os valores são enviados para o software que fornece tabelas e curvas referentes às propriedades mecânicas de cada amostra.

3.6. Perda de Massa em Estufa

O ensaio foi realizado com o intuito de simular a perda de massa para a atmosfera e comparar os dados obtidos das diferentes composições, além de observar se há indícios de migração do plastificante para a superfície das amostras.

As placas confeccionadas para o ensaio foram pesadas em balança analítica Mettler Toledo modelo AB204 com precisão de 0,0001g, para registro da massa inicial. Posteriormente, preparou-se um suporte para evitar o contato das amostras entre si e com as paredes da estufa. A estufa foi ajustada para uma temperatura de 70°C, e o suporte com as amostras foi inserido e mantido durante 7 dias.

As amostras foram retiradas após o período, e pesadas para registro dos novos valores de massa. Também foram verificados possíveis vestígios de exsudação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A proporção de todos os materiais, exceto os plastificantes, foi mantida para os corpos de prova afim de garantir que os resultados obtidos sejam reflexo da variação da quantidade de cada plastificante empregado. Em todos os casos foi utilizado 90% de plastificantes em relação à resina, seja na mistura dos ftalatos com o OSE, ou de forma isolada para comparação das mudanças com o acréscimo do óleo epoxidado.

Os corpos de prova F-8 e F-9 representam um polímero com DOP e DIBP utilizados como único plastificante, para observar qual o desempenho de cada um. A partir da amostra F-1 até a amostra F-6, os plastificantes de Ftalatos são substituídos pelo óleo epoxidado gradativamente, até a substituição total em F-7, como descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Proporção dos plastificantes em cada formulação.

PLASTIFICANTES	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9
DOP	70	-	50	-	10	-	-	90	-
DIBP	-	70	-	50	-	10	-	-	90
SOYFLEX 6250	20	20	40	40	80	80	90	-	-
*Valores em Pcr (Partes Por Cem de Resina)									

4.1. Exposição à Solventes

Os dados obtidos do ensaio de variação de massa tendo água como solvente extrator, são demonstrados na Tabela 3. Percebe-se que houve aumento da massa de todas as amostras após 30 dias, indicando uma pequena absorção da água, tal acontecimento é documentado por Rodolfo Jr. e colaboradores (2002, p.263) que acrescentam que “essa discreta absorção de água não é considerada ataque químico, e nenhuma falha [...] tem sido observada devido ao contato com a água ou soluções diluídas”.

Não houve diferenças relevantes neste teste, o que já era esperado devido à baixa reatividade do PVC com a água, o que fica ainda mais evidente nas baixas porcentagens de variação da massa das amostras, que não chegaram à meio por cento.

Tabela 3: Resultados da extração por água.

Solvente: Água									
Formulação	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Peso inicial	13,7457	13,4553	13,1571	12,9429	13,5549	13,0237	13,4315	12,7928	13,8993
Peso final	13,796	13,5134	13,1982	13,0009	13,5917	13,0742	13,4938	12,8255	13,9549
Diferença	0,0503	0,0581	0,0411	0,058	0,0368	0,0505	0,0623	0,0327	0,0556
% ΔPeso	0,37%	0,43%	0,31%	0,45%	0,27%	0,39%	0,46%	0,26%	0,40%

A Tabela 4 contém os dados tocantes ao ensaio realizado com óleo mineral. Diferente dos resultados apresentados anteriormente, houve perda de massa em todos os casos exceto a formulação onde foi utilizado apenas OSE como plastificante (F-7), onde constatou-se aumento da massa do corpo, indicando uma provável absorção de óleo mineral pelo corpo de prova.

Solvente: Óleo Mineral									
Formulação	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Peso inicial	13,1191	12,5281	13,9341	11,7513	14,0382	13,4717	13,348	12,7708	13,1209

Peso final	12,6573	12,2483	13,834	11,5043	13,9151	13,3335	15,3661	11,4231	12,5601
Diferença	-0,4618	-0,2798	-0,1001	-0,247	-0,1231	-0,1382	2,0181	-1,3477	-0,5608
% ΔPeso	-3,5%	-2,2%	-0,7%	-2,10%	-0,9%	-1,0%	15,12%	-10,6%	-4,27%

Tabela 4: Resultados da extração por óleo mineral.

Interpreta-se que presença do óleo de soja epoxidado no composto, mesmo que de forma secundária, confere maior resistência à extração pelo óleo mineral. Visto que nas formulações 8 e 9, onde foram empregados apenas o DOP e o DIBP, foram extraídos respectivamente 10,60% e 4,27% de massa da amostra, valores reduzidos gradativamente com a inserção do plastificante natural.

Os dados resultantes do último ensaio referente à exposição a solvente são demonstrados na Tabela 5, trata-se do querosene, substância onde se observou maior influência nas amostras.

Tabela 5: Resultados da extração por querosene.

Solvente: Querosene									
Formulação	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Peso inicial	13,3609	13,5855	12,7358	13,2427	13,5055	12,9384	14,8788	14,4977	13,3217
Peso final	12,1355	12,8908	12,4246	12,8254	13,4213	12,8824	13,313	10,5646	12,8465
Diferença	-1,2254	-0,6947	-0,3112	-0,4173	-0,0842	-0,056	-1,5658	-3,9331	-0,4752
% ΔPeso	-9,2%	-5,1%	-2,44%	-3,15%	-0,6%	-0,4%	-10,52%	-27,1%	-3,57%

Todos os corpos de prova, sem exceção, sofreram extração durante a imersão no querosene. O material F-8 (DOP isolado) foi o que sofreu maior perda de massa, seguido pelo F-7 (OSE isolado), 27,1% e 10,52% respectivamente, enquanto a menor porcentagem ocorreu na amostra F-6 (10 DIBP/80 OSE).

Quanto à influência do plastificante na resistência química: “o aumento do teor de plastificante reduz a resistência química do composto, uma vez que o plastificante possui menor resistência química que o polímero PVC” (RODOLFO Jr.; NUNES; ORMANJI, 2002,

p.264), portanto formulações com menor quantidade de plastificante em relação à resina podem alcançar melhores resultados.

4.2. Dureza (Shore A) dos Compostos

Os valores oriundos do ensaio de dureza das amostras inicialmente e após a exposição aos diferentes solventes, estão dispostos no gráfico presente na Figura 5.

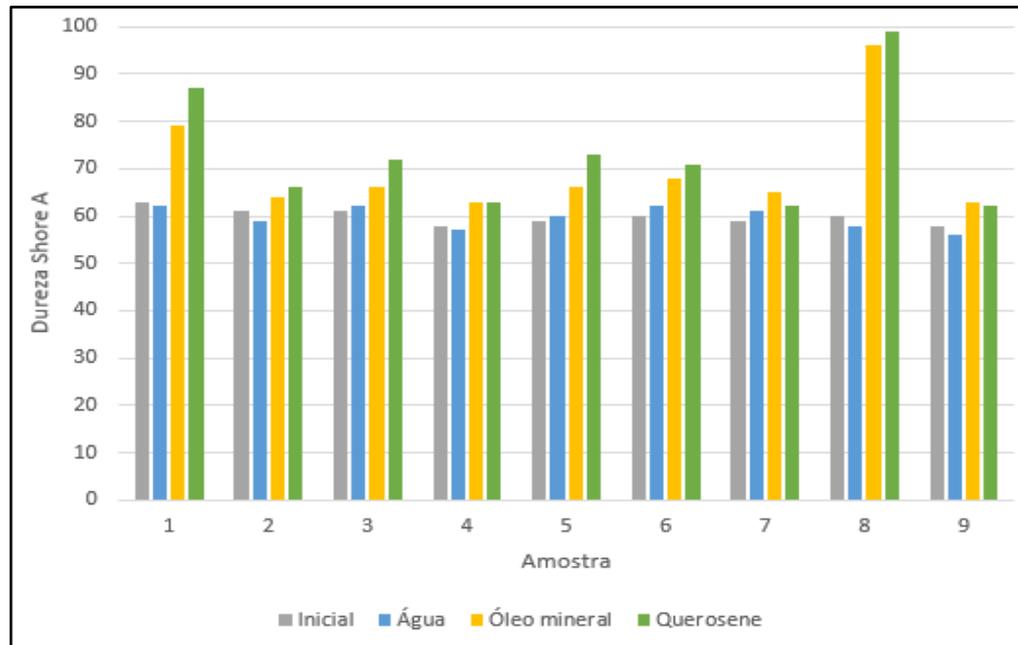


Figura 5: Gráfico de dureza antes e após contato com solventes.

Os dados referentes à dureza inicial, medida após a confecção e repouso do corpo de prova, são semelhantes entre os compostos, variando de 58 até 63. Entre as formulações que fornecem informações da atuação do OSE, DOP e DIBP isoladamente, houve uma discreta diferença de dureza assim como preveem os dados do Boletim Técnico da Braskem (2002, p.8), que determina durezas Shore A máximas de aproximadamente 60 e 57 para DOP e DIBP respectivamente, em uma proporção de 90pcr.

Quando expostos a água, observou-se o aumento da dureza proporcional à quantidade de OSE na formulação, já que as amostras sem a presença da substância (F-8 e F-9) passaram a ter uma menor dureza após 30 dias imersos. Nos compostos onde houve a mistura dos plastificantes convencionais com o óleo epoxidado também notou este fenômeno, principalmente com o DIBP, que teve sua dureza reduzida em todos os casos exceto na proporção 10 para 80 de OSE.

No teste utilizando óleo mineral é perceptível a deficiência presente no Dioctil Ftalato, que teve uma variação de +36 pontos de dureza Shore A, diferença consideravelmente

reduzida a +5 quando há mistura com OSE, o que justifica a utilização conjunta na maioria dos processos industriais atuais. Quando utilizados isoladamente, o óleo de soja epoxidado e o Diisobutil ftalato se comportaram de forma similar, com uma variação de +6 e +5 respectivamente.

O querosene promoveu aumento da dureza de todos os corpos de prova, no entanto a diferença de dureza apresentada no corpo de prova 7 (apenas com OSE) foi de apenas +3, o que é considerável já que nas blendas com DOP os aumentos ultrapassaram 10 pontos, e quase 40 pontos maior quando utilizado somente o plastificante ftalato. O DIBP, quando utilizado sem plastificante secundário também se mostrou eficiente, passando da dureza 58 para 62 após o período de extração.

Com esses resultados constata-se melhor desempenho do óleo de soja epoxidado comparado ao DOP, quanto à resistência à extração por óleo mineral e querosene. A dureza inicial de ambos também merece destaque pois coincide com o óleo vegetal modificado e epoxidado, outro tipo de óleo epoxidado analisado e citado por Madaleno *et.al* (2009), “o plastificante OVME se mostrou mais eficiente na plastificação das formulações do PVC, evidenciado pelos valores médios de dureza Shore A inferiores [...] as formulações em que o DOP foi empregado”. Nota-se também uma ligeira vantagem do DIBP sobre o OSE, principalmente na extração por água, todavia o custo elevado do ftalato de baixa solvatação torna interessante o uso do plastificante epoxidado quando viável.

4.3. Alteração das Propriedades Mecânicas

A alteração das propriedades mecânicas após envelhecimento é uma característica extremamente relevante, pois indica a o comportamento do polímero após determinado tempo. Em compostos flexíveis de PVC o mantimento de características como alongamento e resistência à tração são fatores decisivos na escolha dos aditivos empregados, visto que a redução destes interfere diretamente no desempenho do produto final. As Tabelas 6 e 7 dispõem os dados obtidos no ensaio de tração e alongamento através de dinamômetro.

Tabela 6: Resistência mecânica original.

AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TRAÇÃO	8,584	7,901	8,322	7,96	9,047	10,472	9,952	8,737	6,372
ALONGAMENTO (%)	304,00	330,88	291,84	222,4	285,92	293,04	301,52	304,24	238,24

Tabela 7: Resistência mecânica após 7 dias a 105°C.

AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TRAÇÃO	13,641	21,740	13,663	16,030	10,555	12,383	9,621	21,540	17,613
ALONGAMENTO (%)	246,96	176,00	274,08	198,60	333,60	309,60	292,24	89,76	4,40

Os valores das tabelas referem-se à média aritmética das cinco leituras de tração em kgf/cm² e de alongamento em porcentagem do corpo de prova, até seu rompimento. Quanto mais próximos os resultados medidos antes e após o envelhecimento acelerado, mais satisfatório o desempenho dos plastificantes na composição do corpo de prova, pois constata-se a manutenção de suas propriedades após longos períodos. Neste aspecto o Óleo de Soja Epoxidado foi o plastificante com o melhor desempenho, tendo em vista que a amostra onde o foi utilizado como único plastificante (F-7), houve uma perda mínima de 3% na capacidade de alongamento e na tração. Em contrapartida, a amostra com DIBP em totalidade foi a com pior desempenho se tornando pouco flexível após os dias na estufa, totalizando uma perda de 98% no alongamento, e um aumento de 178% de tração. Os valores detalhados da porcentagem de variação da tração e alongamento dos corpos de análise estão expostos no gráfico a seguir (Figura 6).

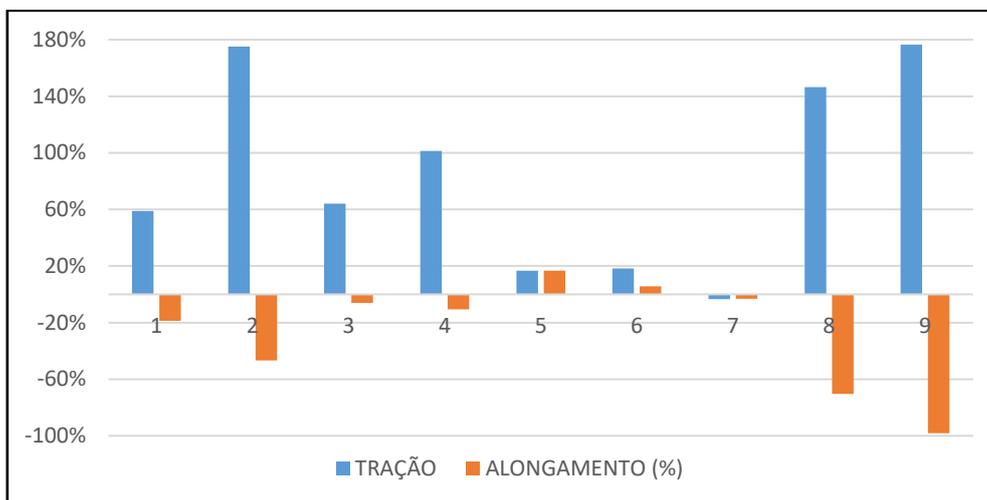


Figura 6: Gráfico de variação das propriedades mecânicas.

4.4. Perda de Massa em Estufa

Após 7 dias em estufa a uma temperatura de 70°C houve diferentes comportamentos nas placas de ensaio das formulações estudadas, conforme a Tabela 8.

Tabela 8: Perda de massa após 7 dias em estufa.

AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PERDA DE MASSA (%)	-3,07	21,11	-3,91	17,32	0,27	1,84	-5,35	-4,49	20,13

Fica evidente nas amostras constituídas por DIBP a grande perda de massa após o período na estufa, entre 17,32% e 21,11%, o que se justifica pelo baixo peso molecular do plastificante. Tal fenômeno coincide com a literatura referente ao produto, “por possuir elevada eficiência facilita o processamento, porém apresenta limitada permanência.” (BRASKEM, 2002), portanto era esperado que sua permanência fosse a menor dentre os plastificantes estudados.

Os valores são referentes à perda de massa, portanto os resultados negativos presentes nas amostras 1, 3, 7 e 8 significam que houve aumento na massa das mesmas.

5. CONCLUSÕES

A utilização do óleo de soja epoxidado como plastificante secundário em conjunto com os plastificantes ftalatos se mostrou eficaz, o que justifica tal uso na maioria das indústrias do setor atualmente. Como plastificante primário também proporcionou excelentes propriedades físicas ao PVC, mostrando-se uma boa alternativa aos produtos tradicionais.

O plastificante OSE se mostrou mais resistente à extração por óleo mineral quando comparado com o DOP e DIBP, sua incorporação resultou na diminuição significativa da perda de massa dos corpos de prova expostos ao solvente. No teste realizado com querosene o desempenho do OSE foi novamente superior ao DOP, e pouco inferior ao DIBP.

Os resultados referentes à dureza ShoreA mostrou que apesar da similaridade inicial, o óleo de soja epoxidado garante melhor conservação da característica após exposição aos

diferentes tipos de solventes em relação ao DOP, e chega a resultados muito próximos dos observados no DIBP.

Quanto às propriedades mecânicas de tração e alongamento dos compostos de PVC, o Diisobutil ftalato foi o plastificante que apresentou pior desempenho, enquanto o óleo epoxidado e o Dioctil ftalato chegaram a resultados bastante parecidos. Já na preservação dessas propriedades após o envelhecimento é indiscutível a superioridade do OSE, que sofreu variação mínima após 7 dias em estufa, enquanto os corpos de prova referentes aos tradicionais ftalatos perderam flexibilidade, e se tornaram quebradiços após o envelhecimento. É válido salientar que nos casos onde foi feita a mistura de uma grande parte de OSE com uma pequena parte de DOP ou DIBP, os resultados também foram satisfatórios.

Portanto se conclui que a substituição dos plastificantes tradicionais como o DOP e DIBP pelo OSE é executável sem que haja alterações negativas no produto, assim como o plastificante similar de origem vegetal OVME, estudado por Madaleno et.al (2009), com a vantagem de não apresentar exsudação, como no composto do estudo do autor. Além das propriedades estudadas, é conveniente por seu custo mais acessível, a ausência de substâncias tóxicas, e sua fonte renovável e abundante no país.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, J. P. D.; RODOLFO Jr., A. *Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n. 2, p. 165-173, 2006.

BRASKEM. *Efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de PVC*. Boletim Técnico nº 01- PVC revisão 2– jul/02. 2002. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Plastificantes.pdf>. Acesso em: 13 jul 2019.

MADALENO, E.; ROSA, D. dos S.; ZAWADZKI, S. F.; PEDROZO, T. H.; RAMOS, L. P. *Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.19, n. 4, 2009, p. 263-270. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47020179004>>. Acesso em: 10 jul 2019.

NETTO, M. B. **Proibição de ftalatos em brinquedos**. Conselho Regional de Química – IV Região, 2007. Disponível em: <www.crq4.org.br/default.php?p=informativo_mat.php&id=200>. Acesso em: 14 jul 2019.

PERITO, E. D. **Estudo de plastificantes alternativos ao dioctilftalato (DOP) para um composto de poli(cloreto de vinila) (PVC)**. 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/712/Dissertacao%20Eder%20Dutra%20Perito.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 14 jul 2019.

QUADROS JUNIOR, Jacyr Vianna de. **Estudo da reação de epoxidação do óleo de soja em condição de remoção de calor máxima**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo: 2015. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-12072016-072526/pt-br.php>>. Acesso em: 15 jul 2019.

RODOLFO Jr., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2.ed. São Paulo: Pró Editores Associados, 2002.

VARGAS, D. S. de; SANTANA, R. M. C. **Estudo comparativo da influência de diferentes tipos de plastificante no PVC**. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá, nov. 2014. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/404-012.pdf>>. Acesso em: 03 jul 2019.