



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS - PGMAT**

**ESTUDO COMPARATIVO DO EFEITO PLASTIFICANTE DE  
POLICAPROLACTONA E DIOCTIL FTALATO EM POLI (CLORETO DE VINILA)**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**PALOVA SANTOS BALZER**

**FLORIANÓPOLIS**

**JUNHO, 2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS - PGMAT**

**ESTUDO COMPARATIVO DO EFEITO PLASTIFICANTE  
DE POLICAPROLACTONA E DIOCTIL FTALATO EM POLI  
(CLORETO DE VINILA)**

Palova Santos Balzer

Tese de doutorado submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais da Universidade Federal de Santa  
Catarina como requisito para obtenção do título  
de Doutor em Ciência e Engenharia de  
Materiais, área de concentração em Polímeros.

**Florianópolis**

**2009**

**ESTUDO COMPARATIVO DO EFEITO PLASTIFICANTE DE  
POLICAPROLACTONA E DIOCTIL FTALATO EM POLI (CLORETO  
DE VINILA)**

**PALOVA SANTOS BALZER**

**ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM  
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

---

**Prof. Dr. VALDIR SOLDI – Orientador**

---

**Profa. Dra. DANIELA BECKER – Co-orientadora**

---

**Prof. Dr. Carlos Augusto Oliveira Silva – Coordenador**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa**

---

**Prof. Dr.**

---

**Prof. Dr.**

Dedico este trabalho ao meu filho Vinícius, meu  
marido Marcos e meus pais Elena e Reinaldo.

A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta  
ao seu tamanho original. (Albert Einstein)

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, pelo dom da vida. Pela proteção nas viagens realizadas e pelas maravilhosas paisagens que me proporcionou durante esses anos de viagens a Florianópolis e da janela da minha casa.

Ao professor Valdir Soldi pela sua atenção, competência e dedicação para o meu crescimento profissional e pessoal. O responsável pelo começo da minha paixão pelos polímeros...

A professora e amiga Daniela Becker pela sua dedicação, apoio, compreensão e incentivo. É difícil achar adjetivos, a troca de experiências foi fundamental. Dani, meu muito, mas muito obrigada.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMat) pelo aprendizado. Em especial ao Rogério pela grande atenção e dedicação, estando sempre pronto a ajudar.

Aos professores, funcionários e amigos do laboratório - Polimat, em especial a Marli da Silveira Soldi, pelas contribuições técnicas e pessoais. Os dias no laboratório foram de grande aprendizado.

Aos amigos Adriano e Écio por oportunizar ótimas viagens para Floripa, no qual trocamos muitas experiências e risadas.

Aos meus pais, Elena e Reinaldo, pelo apoio, compreensão e principalmente ao carinho dedicado ao meu filho Vinícius em minhas ausências. Mãe obrigada pela companhia nas viagens a Floripa, pai obrigada pelo apoio e incentivo.

Ao meu marido Marcos por compreender e apoiar mais esta conquista.

Ao meu filho Vinícius por todo o carinho, atenção e principalmente por entender mais esta fase.

As minhas irmãs Taitiana e Poliana pelo apoio e ajuda na logística durante minhas ausências.

Ao Rogério pela troca de experiências e parceria nas viagens e a minha comadre Rosi por me ouvir nas horas de angústia.

Aos amigos Ewandro, Carneane pelo apoio e a minha comadre Carina que mesmo longe colaborou com sua amizade.

A BRASKEM – NEO PVC pela doação do PVC e a realização dos ensaios de DMA, além do apoio pelo programa NEO PVC, principalmente a Antonio Rodolfo Jr. e Luciano Nunes por acreditarem nesta pesquisa.

A PERSTOP pela doação das policaprolactonas.

Ao Ricardo Vinícius Bof de Oliveira do Instituto de Química da UFRGS pela realização dos ensaios de DMA.

A laboratorista Tamara que durante toda a fase experimental não mediu esforços em acompanhar as atividades no laboratório.

Aos alunos de iniciação científica Thiago, Simoni e Nilza sempre buscando aprender e compreender o que estavam fazendo.

Ao Adilson pelas dicas para a digitação da tese.

A SOCIESC, pelas horas de auxílio ao doutorado e a infra-estrutura disponibilizada para a realização deste estudo.

Ao Lawrence, ex-aluno e amigo que através de sua dedicação e atenção, sempre estava pronto a ajudar.

A tia Dorlete que com suas palavras de incentivo e orgulho sempre acreditou que eu conseguiria.

Aos meus familiares e amigos por compreenderem minhas ausências.

A todos que direta ou indiretamente participaram desta conquista.





## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>vi</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>xv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>xvii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xx</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xxi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Justificativa .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Poli (cloreto de vinila) – PVC .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Plastificantes.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3. Policaprolactonas – PCL.....</b>	<b>9</b>
2.3.1. Mecanismos de Degradação do PCL.....	11
<b>2.4. Mecanismos de Plastificação.....</b>	<b>13</b>
2.4.1. Modificação de Propriedades com a Incorporação do Plastificante na Matriz Polimérica.....	14
2.4.1.1. Propriedades Mecânicas.....	15
2.4.1.2. Propriedades Térmicas .....	15

2.4.2.3. Propriedades Elétricas .....	17
<b>3. Estado da Arte .....</b>	<b>18</b>
<b>4. Objetivos.....</b>	<b>20</b>
4.1. Objetivo Geral.....	20
4.2. Objetivos Específicos .....	20
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>21</b>
5.1. Materiais.....	21
5.2. Métodos.....	23
5.2.1. Caracterização dos Materiais Empregados neste Estudo.....	24
5.2.1.1. Determinação da Massa Molar.....	24
5.2.1.2. Infravermelho .....	26
5.2.2. Preparação das Misturas de PVC com PCL.....	26
5.2.2.1. Preparação de Filmes pelo Processo de Mistura em Solução .....	26
5.2.2.2. Preparação do Composto de PVC.....	27
5.2.2.3. Preparação do Composto de PVC pelo Processo de Mistura no Estado Fundido.....	28
<b>5.3. Caracterização das Misturas de PVC .....</b>	<b>28</b>
5.3.1. Análise Térmica.....	29
5.3.1.1. Análise Termogravimétrica.....	29
5.3.1.2. Calorimetria Diferencial Exploratória.....	29
5.3.1.3. Análise Dinâmico Mecânico – DMA.....	30
5.3.2. Propriedades Mecânicas .....	30
5.3.2.1. Ensaio de Resistência à Tração .....	30

5.3.3. Determinação do Índice de Intumescimento .....	30
5.3.5. Determinação da Permeação de Plastificantes em Matriz de PVC .....	31
<b>5.4. Ensaio de biodegradação em solo simulado .....</b>	<b>32</b>
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>34</b>
<b>6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS EMPREGADOS .....</b>	<b>34</b>
6.1.1. Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	34
6.1.2. Análise Termogravimétrica (TG) .....	37
6.1.3. Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC .....	41
6.1.4. Viscosimetria .....	44
<b>6.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE PVC COM PCL.....</b>	<b>47</b>
6.2.1. Obtenção dos Filmes por <i>Casting</i> .....	47
6.2.2 Caracterização Térmica – DMA e DSC .....	48
6.2.3. Termogravimetria .....	56
6.2.4. Ensaio de Migração Total.....	61
6.2.4.1. Ensaio de Migração Total com Água.....	61
6.2.4.2. Ensaio de Migração Total com Heptano.....	63
6.2.4.3. Ensaio de Absorção de Água em Atmosfera Saturada.....	65
6.2.5. Propriedades Mecânicas .....	67
6.2.6. Biodegradação .....	69
6.2.6.1. Variação de Massa .....	71
6.2.6.2. Caracterização Visual.....	73
6.2.6.3. Propriedades Térmicas .....	74

6.2.7. Caracterização das Misturas Processadas .....	75
6.2.7.1. DSC .....	76
6.2.7.2. TG.....	78
6.2.7.3. Caracterização Mecânica .....	79
<b>7. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>81</b>
<b>8. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>83</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 8: Esquema da atuação do plastificante na estrutura do PVC [12].	14
Figura 13: Recipientes em que foram submersos os filmes de PVC com diferentes porcentagens de plastificantes para ensaio de intumescimento.	31
Figura 14: Demonstração do dispositivo e fixação das amostras para o ensaio de permeação de plastificante em atmosfera saturada de água.	32
Figura 16: Espectro de FTIR do PVC.	34
Figura 17: Espectro de FTIR do DOP.	36
Figura 21: Tipos de defeitos encontrados no PVC [86].	40
Figura 21: Termograma obtido da análise de TG do PCL triol com massa molar 400 (—), 1000 (---) e 2000 (....).	42
Figura 23: Termograma de DSC do DOP.	44
Figura 27: Resultados de módulo de perda (—) e tan delta (---) obtido no ensaio de DMA do PVC puro.	49
Figura 29: Resultados de $T_g$ e tan delta da mistura de PVC com 10% de DOP.	52
Figura 30: Resultados de $T_g$ e tan delta da mistura de PVC com 30% de DOP.	52
Figura 31: Resultados de $T_g$ e tan delta da mistura de PVC com 5% de PCL diol com MM 1000 e 2000.	53
Figura 33: Resultados de $T_g$ e tan delta da mistura de PVC com 30% de PCL diol MM 1000 e 2000.	55
Figura 37: Resultados obtidos do ensaio de absorção de água saturada das misturas de PVC com 5% de plastificante.	66
Figura 39: Resultados obtidos do ensaio de absorção de água em atmosfera saturada das misturas de PVC com 30% de plastificante.	68

Figura 40: Comportamento da curva de PVC com 30% PCL diol MM 1000 g/mol em relação ao ensaio de tração.....	68
Figura 43: Dados de perda de massa (%) para as amostras de PVC com 5% de plastificante.	72
Figura 45: Dados de perda de massa (%) para as amostras de PVC com 30% de plastificante. .....	74

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01: Propriedades físicas da resina de PVC NORVIC® SP 1300 HP. ....	21
Tabela 02: Propriedades do PCL. ....	22
Tabela 03: Características do DOP. ....	23
Tabela 04: Formulação base do PVC para obtenção do composto. ....	24
Tabela 05: Formulações obtidas do composto de PVC plastificado. ....	25
Tabela 06: Relação das bandas do espectro de FTIR do PVC. ....	35
Tabela 07: Relação das bandas do espectro de FTIR do DOP. ....	36
Tabela 08: Relação das bandas do espectro de FTIR da policaprolactona diol. ....	38
Tabela 09: Temperaturas de início e fim da degradação e massa residual obtida da análise de TG do PVC. ....	39
Tabela 10: Temperaturas de início e fim da degradação e massa residual obtida da análise de TG da PCL diol e triol com massa molar 1000 e 2000. ....	42
Tabela 11: Temperaturas de transição das amostras de PCL diol e triol com a entalpia de fusão $\Delta H_m$ . ....	46
Tabela 12: Viscosidade intrínseca das amostras de PCL diol e triol com diferentes massas molares. ....	47
Tabela 13: Resultados obtidos das temperaturas de transição por DSC e DMA das misturas de PVC com DOP e PCL diol e triol com diferentes massas molares. ....	50
Tabela 14: Resultado da perda de massa e temperatura de degradação obtida no ensaio de termogravimetria. ....	58
Tabela 15: Resultados obtidos no ensaio de migração total do PVC puro e com 5, 10 e 30% de DOP. ....	61
Tabela 16: Resultados obtidos no ensaio de intumescimento do PVC com PCL diol de massa molar 1000 e 2000 g/mol. ....	62



Tabela 17: Resultados obtidos no ensaio de intumescimento do PVC com PCL triol de massa molar 900 e 2000 g/mol.....	63
Tabela 18: Resultados obtidos do ensaio de intumescimento em n-heptano de PVC puro e com DOP. ....	64
Tabela 19: Resultados obtidos do ensaio de intumescimento em n-heptano de PVC com PCL diol com massa molar de 1000 e 2000 g/mol em diferentes porcentagens. ....	65
Tabela 20: Resultados obtidos do ensaio de intumescimento em n-heptano de PVC com PCL triol com massa molar de 900 e 2000 g/mol em diferentes porcentagens.....	66
Tabela 21: Resultados obtidos do ensaio de tração para os filmes de PVC puro e PVC com os plastificantes. ....	70
Tabela 22: Resultados obtidos no ensaio de degradação térmica das amostras de PVC puro e PVC com plastificante após ensaio de biodegradação. ....	77
Tabela 23: Resultados da perda de massa e temperatura de degradação obtida no ensaio de termogravimetria para os compostos processados de PVC com plastificantes.....	79
Tabela 24: Resultados obtidos no ensaio de tração para os compostos processados de PVC com os diversos plastificantes. ....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS

PVC – Poli (cloreto de vinila)

Siresp – Sindicato da Indústria de Resinas Plásticas

IUPAC – Internacional Union of Pure and Applied Chemistry, ou União Internacional de Química Pura e Aplicada

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

DOA – Dioctil adipato = DEHA – di-2-etilhexil adipato

DINP – Di-iso-nonil adipato

DOP – Dioctil ftalato = DEHP – di(2-etilhexil)ftalato

DIOP – Diisocetil ftalato

PCL – Policaprolactona

HDT – Temperatura de distorção térmica

THF – Tetrahydrofurano

PEBDL – Polietileno de baixa densidade linear

PCL-PDMS-PCL – Terpolímero policaprolactona – Poldimetilsiloxano – Policaprolactona

SPI/SDS – Proteína isolada da soja/Dodecil sulfato de sódico

FTIR – Infravermelho

PCL – T – Policaprolactona triol

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Borracha nitrílica

XNBR – Borracha nitrílica carboxilada

ENR – Borracha natural epoxidada

TCP – Tricresil fosfato

BBP – Benzil butil ftalato

IDDP – Isodecil difenil fosfato

PBA – Polibutileno adipato

DCE – 1, 2 dicloroetano

SAXS – Espalhamento de raio-X em baixo ângulo

DMF – N, N'-dimetilformamida

PCR – Partes por Cem de Resina

TG – Análise Termogravimétrica

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

DAP – Dialquilftalato

NEO PVC – Núcleo de Estudos Orientados do PVC

UV – Vis – Ultravioleta Visível

$T_c$  – Temperatura de Cristalização

$T_m$  – Temperatura de Fusão

OSE – Óleo de Soja Epoxidado

CP – Corpo de Prova

$\Delta H_m$  – Entalpia de fusão

DMA – Análise Dinâmico Mecânico

RPM – Rotações Por Minuto

PHB – Polihidroxibutirato

PA – Poliamida

PE – Polietileno

LME – Limite de Migração Específica

## RESUMO

Filmes de poli (cloreto de vinila) (PVC) com policaprolactonas (PCL) diol e triol (massas molares entre 900 e 2000 g/mol) foram estudados comparativamente com mistura de PVC com dioctil ftalato (DOP) como plastificantes. Os filmes foram obtidos por *casting* e pelo processo de extrusão nas proporções de 5 a 30%. Os sistemas foram avaliados quanto ao comportamento térmico, através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG) e análise dinâmico mecânico (DMA) e quanto as propriedades mecânicas via ensaios de tração. Ensaios de migração total em água e heptano, permeação em atmosfera saturada de vapor de água e biodegradação em solo compostado, foram também realizados. Com a presença de plastificante ocorreu uma redução significativa na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PVC, reduzindo o módulo de elasticidade, resistência à tração, e aumentando, conseqüentemente, a alongação. O efeito na temperatura de transição vítrea foi confirmada por estudos dinâmico-mecânicos, ou seja, uma redução no pico tan delta foi observada. A estabilidade térmica do PVC não foi afetada pela adição dos plastificantes DOP e PCL. A permeação de vapor de água nos filmes avaliados não foi significativa. De maneira similar, não foram observados efeitos significativos quanto a migração de ambos os plastificantes em água. Por outro lado, uma migração de até 12 % foi observada em 168 horas quando o meio utilizado foi o heptano. Os estudos de biodegradação indicaram que a percentagem de perda de massa em solo compostado correspondeu aproximadamente a quantidade de PCL presente, principalmente para os plastificantes de menor massa molar. Os resultados mostraram que as propriedades dos filmes PVC/PCL foram similares ao sistema tradicional PVC/DOP, sugerindo viabilidade na substituição do DOP uma vez que apresenta elevado grau de toxicidade, por PCL, que além da característica biodegradável, não apresenta toxicidade.

**Palavras-chave:** Poli(cloreto de vinila), Policaprolactona, Dioctil ftalato, Efeito plastificante

## ABSTRACT

Films of poly (vinyl chloride) (PVC) with Polycaprolactones (PCL) diol and triol (molecular weights between 900 and 2000 g/mol) were studied comparatively with a mixture of PVC with dioctyl phthalate (DOP) as plasticizers. The films were obtained by casting and by extrusion process in proportions of 5 to 30%. The systems were evaluated for heat through the technique of differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG) and dynamic mechanical analysis (DMA) and the mechanical properties via tensile tests. Tests of total migration in water and heptane permeation saturated atmosphere of water vapor and biodegradation in composted soil were also performed. With the presence of plasticizer was a significant reduction in glass transition temperature ( $T_g$ ) of PVC, reducing the modulus, tensile strength, and thereby increase the elongation. The effect on the glass transition temperature was confirmed by dynamic-mechanical studies, ie, a reduction in peak tan delta was observed. The thermal stability of PVC was unaffected by the addition of plasticizers DOP and PCL. The permeation of water vapor in the films measured was not significant. Similarly, no significant effects were observed as the migration of both plasticizers in water. Moreover, a migration of up to 12% was observed in 168 hours when the medium was heptane. The biodegradation studies indicated that the percentage of mass loss in composted soil was approximately this amount of PCL, especially for smaller plasticizers molar mass. The results showed that the properties of the films PVC / PCL were similar to the traditional PVC / DOP, suggesting feasibility for replacement of DOP as it hosts a high degree of toxicity by PCL, which also feature biodegradable, has no toxicity.

**Keywords:** Poly (vinyl chloride), Polycaprolactone, Dioctyl phthalate, Plasticizer effect.

# 1. INTRODUÇÃO

O crescente avanço tecnológico e a busca por adequar as necessidades de cada setor econômico e social levaram ao desenvolvimento de materiais que se adaptam à tecnologia e às necessidades requeridas com a preocupação com o meio ambiente as quais estão firmemente relacionadas com as propriedades físicas e químicas dos materiais. Porém, ainda que estes avanços sejam significativos em áreas de pesquisa como a de síntese, caracterização e degradação, muitos projetos podem ser desenvolvidos principalmente no que diz respeito aos materiais poliméricos.

Desta forma, os materiais poliméricos podem ser modificados de acordo com a aplicação tecnológica do polímero, podendo ser totalmente opaco ou transparente, extremamente rígido ou flexível, suportando grandes alterações de temperatura entre outras características. Estas modificações podem ser realizadas através da mistura de polímeros cada qual com a sua propriedade característica como também com o emprego de aditivos como cargas, colorantes, estabilizantes e plastificantes.

Os plastificantes têm como principal função aumentar a mobilidade entre as cadeias poliméricas propiciando aos polímeros características flexíveis. Polímeros como o poliuretano (PU) e o poli (cloreto de vinila) (PVC) destacam-se por utilizar plastificantes em suas formulações. Os plastificantes normalmente empregados são à base de ftalatos, adipatos, plastificantes poliméricos, entre outros.

As formulações tradicionais de PVC plastificado possuem várias aplicações sendo principalmente na área médica e na área alimentícia. Na área médica é utilizado em bolsas de sangue, cateteres e tubos podendo atingir até 25% desta aplicação e na área alimentícia pode-se citar que a maior aplicação está na produção de filmes [1]. Estas formulações tornam-se foco de estudo, principalmente pela utilização de plastificantes a base de ftalatos e adipatos. Estes plastificantes comumente na matriz de PVC, podem, sob condições favoráveis como temperatura e contato com outras substâncias (como alimentos, produtos químicos, entre outros), migrar para a superfície do material polimérico e comprometer, por exemplo, a saúde humana e o meio ambiente. Desta forma, muitas pesquisas estão sendo dirigidas com vistas a minimizar este problema e os estudos caminham no sentido de buscar alternativas para a

substituição do PVC por outros materiais poliméricos como por exemplo, poliolefinas, silicones e elastômeros termoplásticos [2] copolimerização do PVC [3,4], modificação da superfície do PVC [5], obtenção de blendas [6, 7] e o emprego de aditivos alternativos [8].

Como o PVC é um polímero sintético de grande emprego e largamente descartado, estudos vêm sendo realizados para diminuir o impacto ambiental do descarte destes materiais através da incorporação de materiais naturais e/ou biodegradáveis como a madeira, fibras naturais e polímeros biodegradáveis [9,10,11]. Desta maneira, a utilização do PVC com estes tipos de materiais poderá ser uma alternativa viável, podendo também contribuir com a redução da toxicidade de alguns aditivos como os plastificantes a base de ftalato quando adicionados ao PVC.

Considerando os fatos acima mencionados, o presente estudo visa o desenvolvimento de PVC flexível através da utilização da policaprolactona diol e triol de baixa massa molar como plastificante, além de buscar neste novo material, propriedades físico-químicas e mecânicas satisfatórias.

Esta tese está dividida em quatro capítulos principais, além desta seção introdutória, objetivos, conclusão e referências bibliográficas. No capítulo II serão apresentados alguns conceitos básicos e uma revisão detalhada da literatura sobre a resina de PVC, os plastificantes, a policaprolactona e os mecanismos de plastificação, além dos métodos mais utilizados para avaliar as propriedades do PVC plastificado. No capítulo III é apresentado o estado da arte deste estudo. O capítulo IV descreve os procedimentos experimentais adotados para o desenvolvimento deste trabalho e no capítulo V é apresentado os resultados obtidos bem como a discussão dos mesmos. Este capítulo está dividido na caracterização das matérias primas utilizadas neste estudo, seguido das propriedades físico-químicas das misturas obtidas.

## **1.1. Justificativa**

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido no mundo, ficando atrás apenas do polietileno, possuindo uma produção mundial de resina de 35 milhões de toneladas no ano de 2005 [12], sendo previsto para 2012 um consumo mundial de 43,6 milhões de toneladas [13, 14]. No Brasil, segundo dados do Siresp, 2009 [15] indicam que o PVC é o terceiro termoplástico mais consumido no Brasil, consumindo mais de um milhão de toneladas em



2008, ficando atrás do PE e do PP, respectivamente. Estes dados refletem a grande versatilidade do PVC, sendo utilizado nos mais diversos segmentos de mercado como na área médica, brinquedos, construção civil e alimentícia. Esta versatilidade ocorre devido a necessidade de aditivar a resina de PVC com uma grande diversidade de substâncias como os colorantes, estabilizantes, cargas, plastificantes, entre outros. Estes fatores juntamente com o apoio da BRASKEM, através do Núcleo de Estudos Orientados do PVC (NEO PVC) nos levaram a escolher esta resina para a realização deste estudo.

Com base no levantamento do estado da arte, que será apresentado no próximo capítulo, verificou-se que os estudos voltados ao PVC têm focado principalmente na obtenção de blendas e sua compatibilização ou ainda na formulação base do composto com a alteração de estabilizantes e sua composição, voltando um pouco à atenção para os aditivos, em especial o plastificante.

Como o PVC é um dos polímeros que mais consomem plastificantes, principalmente a base de ftalatos principalmente em produtos da área médica (como cateteres), da área alimentícia (filmes) e produtos infantis (brinquedos), pois propiciam maciez e flexibilidade a esta resina, mas em contra partida este aditivo apresenta problemas de migração para o meio de contato, podendo trazer problemas de saúde em altas doses em ratos e outros animais [16,17]. Sendo assim, esta tese de doutorado terá como enfoque a modificação estrutural do PVC através do emprego de um plastificante polimérico biodegradável, a policaprolactona - PCL.

A substituição dos plastificantes a base de ftalatos e adipatos por plastificantes poliméricos como a policaprolactona (PCL), material escolhido para estudo, mostra-se uma alternativa bastante interessante [18,19], pois além de conferir tenacidade e flexibilidade ao PVC e ser biodegradável, caso ocorra a migração do PCL para o meio de contato, não é tóxico e desta forma reduz o risco de contaminação a saúde humana. Devido a não toxicidade, a PCL tem sido utilizada em sistemas de liberação de fármacos, sendo facilmente expelida pelo organismo humano [17,20].

Considerando que a maioria dos estudos buscam entender o efeito das misturas de PVC com plastificantes, optou-se neste trabalho empregar um plastificante polimérico que apresente boa afinidade com a matriz de PVC e que possa ser avaliado em função de estruturas com diferentes massas molares. Nos estudos já descritos na literatura com o emprego do PCL normalmente o empregado foi de elevada massa molar, acima de 50.000

g/mol, ou seja, um foco mais voltado à formação de blendas poliméricas. A proposta deste trabalho é utilizar PCL diol e triol com massas molares da ordem de 400 a 2000 g/mol como plastificantes para matrizes de PVC.

## 2. Revisão Bibliográfica

Este capítulo aborda os fundamentos necessários para melhor entendimento do trabalho, no qual serão apresentadas informações sobre a matriz polimérica que será empregada neste estudo – o poli (cloreto de vinila) (PVC) e o efeito devido a adição de plastificantes poliméricos – policaprolactona (PCL), no polímero.

### 2.1. Poli (cloreto de vinila) – PVC

O PVC é um termoplástico linear, rígido, no qual prevalece a estrutura amorfa. Dependendo da técnica empregada para a reação de polimerização, a porcentagem de cristalinidade da estrutura do PVC é alterada. Comercialmente a cristalinidade do PVC pode chegar a até 10%, e em condições especiais de polimerização (controle de pressão e temperatura) esta cristalinidade pode atingir até 30% [21].

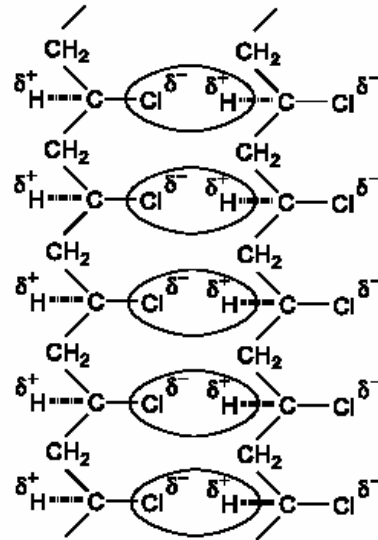
O átomo de cloro na estrutura molecular do PVC torna a molécula polar devido a forte atração eletrostática que este átomo possui com o hidrogênio presente na molécula do PVC. A Figura 1 apresenta um esquema das interações intermoleculares do PVC. Estas interações são do tipo dipolo-dipolo que propiciam um aumento da afinidade do polímero quando misturado a aditivos. Esta característica possibilita que formulações com propriedades e características específicas sejam possíveis de ser preparadas em função das aplicações do composto<sup>a</sup> de PVC [22]. O átomo de cloro presente na estrutura do PVC torna-o um polímero, por exemplo, resistente à propagação de chamas, destacando-se na área de construção civil, além de propiciar um aumento da dureza e rigidez da macromolécula [12].

O PVC é um polímero de uso comum (*commodite*), versátil que apresenta uma enorme gama de aplicações, podendo ser empregado em vários setores da economia como a área agrícola, a área de calçados, construção civil, médica e de embalagens. Sua versatilidade

---

<sup>a</sup> Composto – mistura de polímero(s) com os aditivos necessários para o artefato final acabado.

deve-se também a possibilidade da incorporação de vários aditivos com o objetivo de modificar e garantir as propriedades do produto a ser obtido. Os aditivos normalmente empregados são os lubrificantes, os estabilizantes, os pigmentos, as cargas, os plastificantes, entre outros [12,23]. A incorporação destes aditivos propicia a modificação das propriedades do PVC. Por exemplo, Wan e colaboradores [24] com a incorporação de montimorilonita no PVC melhoram propriedades como rigidez e resistência ao impacto.



**Figura 1: Representação da atração do tipo dipolo-dipolo entre macromoléculas de PVC [12].**

Dependendo da formulação obtida com o PVC, as propriedades finais deste composto podem apresentar propriedades de um polímero extremamente rígido a um polímero extremamente flexível. Dentre os aditivos incorporados para modificação de suas propriedades, os plastificantes se destacam por interferir na flexibilidade do PVC.

Contrariamente a estrutura original do PVC que é frágil, após a plastificação apresenta alta flexibilidade, transparência, resistência à torção e ao rasgo, permeabilidade a gases, possibilitando a compatibilidade e boa miscibilidade com solventes ou adesivos comuns.

## 2.2. Plastificantes

Os plastificantes são compostos não voláteis empregados nos materiais poliméricos com o objetivo de alterar as propriedades físicas do produto final. Entre os materiais plásticos, os plastificantes têm sido utilizados no poli (acetato de vinila), no policarbonato, na poliamida, nos polímeros estirênicos, acrílicos e principalmente no PVC. De acordo com a IUPAC, os plastificantes são substâncias incorporadas a materiais plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar sua temperatura de transição de segunda ordem ( $T_g$ ) ou diminuir o módulo de elasticidade [23,24,25]. Um plastificante é caracterizado por ser uma molécula pequena e com baixa volatilidade que, quando adicionado a materiais poliméricos, modifica a organização tridimensional, diminuindo as forças atrativas intermoleculares e aumentando o volume livre e a mobilidade da cadeia polimérica [26].

O primeiro registro do emprego de plastificantes em polímeros sintéticos foi em 1865 quando se adicionou óleo de caroço de algodão, mamona e rícino no nitrato de celulose. Em 1910 foi adicionado trifenilfosfato no nitrato de celulose e só em 1930 foi empregado o DOP (dioctil-ftalato) como plastificante do PVC. Hoje há mais de 600 tipos de plastificantes, no entanto, apenas 1/3 destes são comercializados [25,27]. Dois tipos de plastificantes são geralmente utilizados: os plastificantes primários que apresentam grande afinidade química com o polímero atuando entre as macromoléculas poliméricas promovendo uma rápida gelificação<sup>b</sup> e os plastificantes secundários que não apresentam afinidade química acentuada com o polímero e promovem melhora no processo de transformação do polímero, bem como resistência ao impacto. Também podem servir de veículo para formação de plastissóis<sup>c</sup>. Os plastificantes mais comuns e empregados em grande escala tanto no PVC como em outros polímeros são os derivados de ftalatos e os adipatos [27,28].

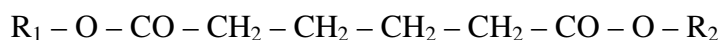
Os adipatos são ésteres lineares de cadeia aberta (Figura 2), e destacam-se em aplicações quando é necessária uma resistência a baixas temperaturas, como filmes para a

---

<sup>b</sup> A gelificação consiste na solvatação das moléculas de PVC pelo plastificante, por meio da difusão intermolecular desse último no polímero, pelo efeito da temperatura. Plastissol é mistura de PVC com plastificante, ou seja, dispersão líquida de resinas que solidificam após aquecimento.

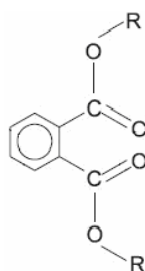
<sup>c</sup> Plastissol é mistura de PVC com plastificante, ou seja, dispersão líquida de resinas que solidificam após aquecimento.

área alimentícia, o dioctil adipato (DOA), denominado di(2-etilhexil) adipato (DEHA) é um dos mais empregados[27].



**Figura 2: Representação da estrutura química do plastificante adipato.**

Os plastificantes ftálicos são líquidos incolores da família dos ésteres e na grande maioria compatíveis com os polímeros vinílicos. Estes plastificantes são insolúveis em água e miscíveis em óleo mineral, hexano e solventes orgânicos, podendo ser solúveis em líquidos corporais como o plasma e a saliva. A Figura 3 apresenta a estrutura química base destes plastificantes. O DOP (dioctil ftalato), denominado di(2-etil-hexil) ftalato (DEHP), e o DIOP (di-isooctil ftalato), se destacam por ser de baixo custo e de grande afinidade química com



polímeros, como o PVC, podendo ser utilizados tanto na área médica, como na construção civil e na área de embalagens para alimentos, por exemplo [12,27,29].

**Figura 3: Representação da estrutura química do plastificante ftálico.**

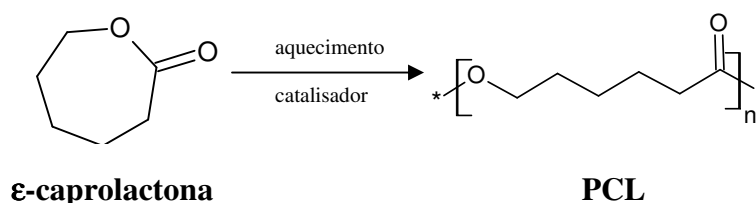
Estes plastificantes apresentam ótimo desempenho quando aplicados aos materiais plásticos, no entanto, pode acarretar sérios problemas a saúde quando em contato. Por exemplo, o PVC plastificado com DOP que é largamente utilizado em utensílios médicos como bolsas de sangue, acessórios para diálise, cateteres, tubos intravenosos, entre outros, como também para cobertura (filmes) de alimentos, pode sofrer um processo de migração do plastificante à superfície e entrar em contato com o sangue, fármacos e alimentos. Estudos realizados para analisar o comportamento destes materiais mostram que em casos em que a migração do plastificante ocorre em concentrações elevadas, pode trazer, por exemplo, prejuízos a saúde humana [30,31,32,33,34,35]. Luban e colaboradores [36] em seus estudos constataram que gestantes que tiveram contato com materiais que contém algum tipo de plastificante a base de ftalato, como as bolsas de sangue e de hemodiálise, além de

absorverem o ftalato no organismo foi observado problemas quanto ao tamanho dos órgãos genitais dos bebês. Estudos realizados em animais de laboratório no Centro de Radiologia e Saúde da FDA (*Food and Drug Administration*) dos Estados Unidos [37] relatam que a presença de grupos ftalatos em dispositivos médicos pode produzir toxicidade no fígado, atrofia testicular e carcinomas.

Para evitar este tipo de problema, vários estudos estão sendo realizados em busca de alternativas como (a) a substituição do PVC por outros materiais como as poliolefinas, silicões e as borrachas nitrílicas [38]; (b) a obtenção de blends de PVC com outros polímeros [39, 40]; (c) a copolimerização do PVC [41] e (d) o emprego de aditivos alternativos como os plastificantes poliméricos que reduzem a exsudação do plastificante na matriz polimérica. Os principais plastificantes poliméricos estudados são os poliésteres saturados, as borrachas nitrílicas, o poliuretano termoplástico e a poli ( $\epsilon$ -caprolactona) [6,42,43].

### 2.3. Policaprolactonas – PCL

O poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (Figura 4) é um poliéster alifático semi-cristalino, biodegradável, hidrofóbico, obtido através da abertura do anel de polimerização do  $\epsilon$ -caprolactona. Apresenta propriedades como tenacidade e flexibilidade e baixos valores da  $T_g$  (faixa de  $-60$  a  $-70^\circ\text{C}$ ) [44,45,46,47]. Este polímero destaca-se por não ser tóxico ao organismo humano. Desta forma, o PCL tem sido estudo para utilização como matriz para liberação de fármacos [18,20] e como substrato para biodegradação [48,49].

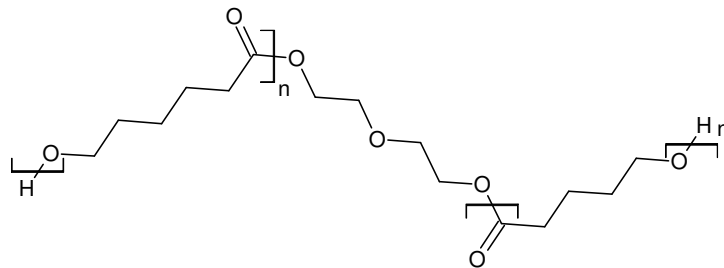


**Figura 4: Esquema reacional para a obtenção do PCL.**

Devido a baixa temperatura de fusão do PCL ( $63^\circ\text{C}$ ) normalmente não é processado na forma pura, mas é adicionado a polímeros com o intuito de melhorar a mobilidade molecular

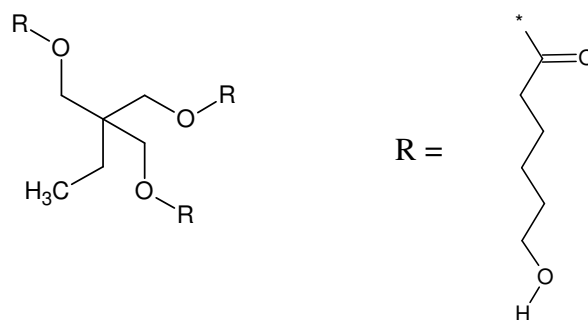
de estruturas rígidas e acelerar a degradação [4,50,51,52]. A degradação do PCL ocorre com a presença de água (cisão hidrolítica abiótica) seguida da degradação enzimática. No solo acredita-se que enzimas extras celulares presentes no meio quebrem as cadeias de PCL antes que os microorganismos sejam capazes de assimilar o polímero [44]. Estudos realizados por Tokiwa e Suzuki em 1974 [53] já discutiam a hidrólise do PCL e a biodegradação do PCL por fungos, além da biodegradação enzimática.

A policaprolactona pode ser classificada em diol e triol, sendo que a policaprolactona diol é produzida a partir do dietileno glicol, 1,4 butano diol, neopentil glicol ou 1,6 hexano diol. A estrutura da policaprolactona diol esta demonstrada na Figura 5.



**Figura 05: Estrutura química da policaprolactona diol.**

Já a policaprolactona triol é obtida através do trimetilol propano ou glicerina / etileno glicol [54]. A Figura 06 apresenta a estrutura da policaprolactona triol.



**Figura 06: Estrutura da policaprolactona triol.**

Segundo Chen e colaboradores [55] a miscibilidade do PVC com o PCL esta diretamente ligada com a distribuição da massa molar e a concentração de cada constituinte para a formação da blenda. Nos estudos de Karal, *et al* [4] foi constatado que as blendas do



terpolímero PCL – PDMS – PCL com o PVC são miscíveis para sistemas com até 10% do terpolímero. Rusu, *et al* [18] estudaram a substituição de DOP por PCL em compostos de PVC e observaram que o PCL atua como um bom plastificante macromolecular devido à afinidade entre estes polímeros. Comportamento semelhante foi observado por outros pesquisadores [56,57].

### **2.3.1. Mecanismos de Degradação do PCL**

Segundo Castro [58], dentre os tipos de degradação que ocorrem nos materiais poliméricos destaca-se a degradação química (geralmente por hidrólise), oxidativa, fotolítica e térmica, e a degradação biológica que ocorre com a presença de microorganismos. Por outro lado, a degradação completa ocorre apenas na biodegradação, a qual transforma o polímero em CO<sub>2</sub>, água e biomassa e esta é transformada em sais.

O mecanismo de degradação de polímeros biodegradáveis necessita de um agente biológico como fungos ou bactérias que consomem os polímeros biodegradáveis. Os fungos são microorganismos anaeróbicos, não clorofilados, que se reproduzem sexuadamente ou não, possuindo estruturas filamentosas que tem como função atuar como agente de deterioração dos materiais. Para melhor atuação destes microorganismos a temperatura ambiente deve ser controlada, com muita umidade e nutrientes. As bactérias podem ser filamentosas, como, hastes ou células espiraladas, podendo ser anaeróbicas ou aeróbicas. Como os fungos, as bactérias têm como ação degradativa a produção de enzimas.

Souza e colaboradores [59] afirmaram em seus estudos que o mecanismo de biodegradação tem basicamente duas etapas, a degradação primária, que é constituída por catálise enzimática (oxidação e força física) e a degradação secundária em que ocorre o ataque enzimático dos microorganismos.

Como já comentado no item anterior, a biodegradação do PCL vem sendo estudada frequentemente, e normalmente estes estudos são realizados quando adicionados a outro material polimérico, tanto para estudo da biodegradação com outro polímero biodegradável, como com polímeros que não são biodegradáveis.

Schmidt e Soldi [60] observaram que a incorporação do PCL-T em sistemas binários SPI/SDS (proteína isolada da soja/dodecil sulfato sódico) diminui a estabilidade térmica do

polímero, além de propiciar maior mobilidade das macromoléculas. Nos ensaios de FTIR foi observado um aumento de gases  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ , além de compostos saturados, sugerindo que neste sistema ocorreu a cisão das ligações éster do PCL ternário além das estruturas degradadas da proteína.

Nos estudos de biodegradação do PHB, PHB-V e PCL em solo compostado Rosa e colaboradores [61] constataram que o PHB é mais suscetível a biodegradação, seguida do PHB-V e depois o PCL. O PHB por apresentar carbono terciário em sua estrutura facilita a biodegradação. Já a biodegradação do PCL ocorre de forma mais lenta devido à estrutura química apresentar maior força de ligação por ser formada por apenas grupos  $-CH_2$ .

A estrutura química é um fator determinante para a biodegradação dos polímeros, mas outros fatores como a morfologia, massa molar, efeitos dos tratamentos químicos e radiações além da velocidade de decomposição, também são responsáveis.

O efeito da morfologia interfere na biodegradação, por exemplo, em proteínas, que por não apresentar uma unidade de repetição ao longo da cadeia, e assim não propiciar a cristalização, facilitam o ataque dos microorganismos através da hidrólise por enzimas. O mesmo comportamento não é observado nas seqüências curtas de unidades monoméricas dos polímeros sintéticos. Nos polímeros acredita-se que o ataque microbiano ocorra primeiro nas regiões amorfas. Estudos do efeito da morfologia da degradação microbiana e enzimática do PCL foram realizados por Benedict [62], Murphy [63], Chandra [46] e colaboradores no qual constataram através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) que a degradação por fungos filamentosos no PCL parcialmente cristalino ocorre primeiro na região amorfa. O tamanho, forma e o número dos cristalitos afetam a mobilidade da cadeia nas regiões amorfas afetando a taxa de degradação.

Existem vários métodos para acompanhar a biodegradação de polímeros, um deles é o teste de Sturm. Este teste consiste em analisar o  $CO_2$  formado com a degradação do polímero, para isto a amostra polimérica deve ser exposta em um meio microbiano, por exemplo, em solo compostado, lodo ativado ou composto orgânico.

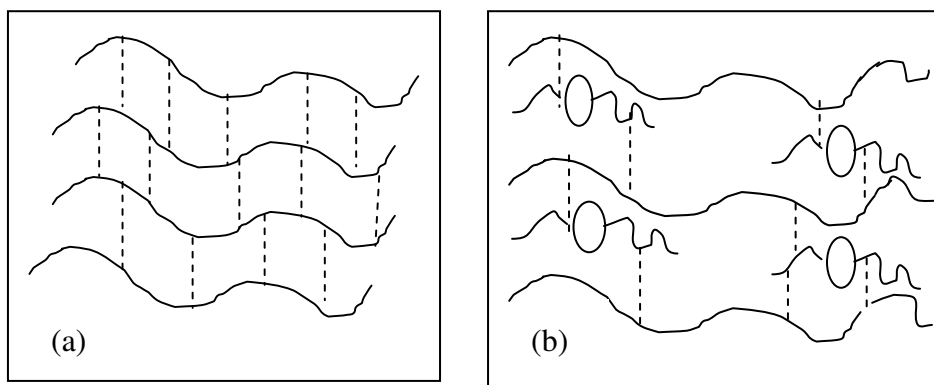
O composto orgânico é o produto final de um processo de compostagem utilizado como forma de reciclagem da matéria orgânica presente em resíduos sólidos urbanos. O processo de decomposição da matéria orgânica, por agentes microbianos naturalmente presentes, ocorre através de fermentação controlada em condições aeróbicas ou anaeróbicas, nas chamadas

unidades ou usinas de compostagem. O composto orgânico (húmus) obtido contém macro e micronutrientes essenciais às plantas e, quando utilizado em solos, ajuda a melhorar as propriedades físico-químicas dos mesmos, favorecendo a produtividade vegetal [61].

## 2.4. Mecanismos de Plastificação

Plastificantes são definidos como solventes não voláteis que, quando adicionados aos materiais plásticos, atuam no sentido de neutralizar as ligações secundárias, modificando as características do produto final e de processamento. A Figura 7 apresenta um esquema de um polímero sem plastificante e outro com plastificante.

O mecanismo de plastificação de polímeros é relativamente complexo e há várias teorias que tentam explicá-los e dentre elas as mais aceitas são as teorias da lubricidade, do gel e do volume livre [64]. A teoria da lubricidade descreve o efeito de um plastificante que tem a função de um lubrificante facilitando o movimento molecular e a moldagem da resina. A teoria do gel descreve a atuação do plastificante como um solvente no qual é responsável pela “quebra” das forças intermoleculares que ocorrem entre as macromoléculas solvatando-as. A estrutura química do plastificante deve ser compatível com a do polímero para conseguir “penetrar” entre as macromoléculas do mesmo e assim permanecer durante a sua aplicação. A Figura 8 representa a atuação do plastificante na molécula do PVC.



**Figura 07: Esquema de forças de atração entre as cadeias poliméricas (a) sem plastificante, (b) com plastificante.**

A teoria do Volume Livre permite analisar as interações entre o polímero e o plastificante que pode ser descrito como o espaço interno disponível para o movimento das

macromoléculas poliméricas. Quando o polímero está a uma temperatura acima da sua  $T_g$  há um aumento considerável do volume livre do polímero. Assim pode-se afirmar que a adição de um plastificante tem como objetivo reduzir a  $T_g$  dos polímeros e assim propiciar a movimentação molecular dos mesmos devido ao aumento do volume livre. Com a adição do plastificante, que normalmente é de massa molar inferior que a do polímero a ser plastificado haverá mais espaço livre entre as macromoléculas, e desta forma a  $T_g$  deste polímero diminuirá tornando o polímero muito mais flexível em temperaturas menores. Nos polímeros sem plastificante este fenômeno só ocorre com o aumento da temperatura [31]. Sendo assim, a adição de um plastificante permite que um polímero apresente o mesmo comportamento na temperatura ambiente, quando comparado com a resina pura em temperaturas elevadas.

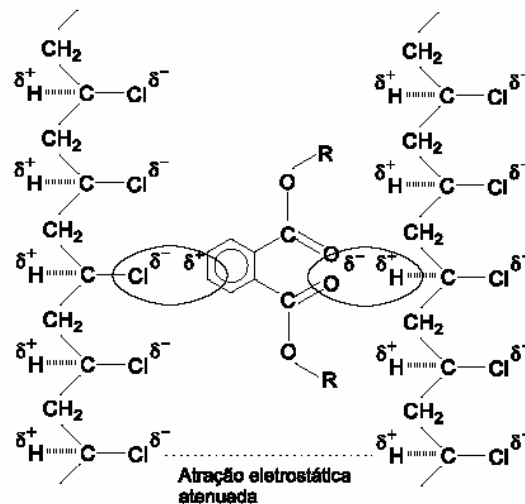


Figura 8: Esquema da atuação do plastificante na estrutura do PVC [12].

#### 2.4.1. Modificação de Propriedades com a Incorporação do Plastificante na Matriz Polimérica

Como comentado anteriormente, a incorporação do plastificante em uma matriz polimérica provoca alteração nas propriedades físicas do polímero, sem, contudo alterar a estrutura química do mesmo. A seguir serão discutidas algumas propriedades que podem ser alteradas com a adição de plastificante na matriz polimérica.

#### 2.4.1.1. Propriedades Mecânicas

Com a incorporação do plastificante em uma matriz polimérica ocorre a alteração das propriedades mecânicas do polímero puro. Normalmente a deformação específica (alongação) aumenta consideravelmente, dependendo apenas da quantidade do plastificante utilizado, como também há um aumento da resistência a flexão e ao impacto. Em contrapartida, ocorre a diminuição da resistência à tração e do módulo de elasticidade do polímero. Outra propriedade que geralmente diminui é a dureza superficial. Por outro lado, estudos realizados por Sunny e colaboradores [43] analisando as propriedades do PVC quando plastificado com NBR, XNBR (borracha nitrílica carboxilada) e ENR (borracha natural epoxidada) observaram pequenas alterações na resistência à tração sendo que quando incorporado até 15% de XNBR observaram um aumento desta propriedade.

Bakar e colaboradores [65] estudaram o efeito do emprego dos plastificantes DOP e TCP na resina poliéster insaturada e constataram que quanto maior a porcentagem de plastificante incorporado na mistura, menor é a dureza Barcol, chegando a uma redução de 50%. Constataram também que a ductibilidade da resina melhora significativamente, quando analisado a deformação específica. A  $T_g$  decresce com a incorporação dos plastificantes na matriz, atribuindo tal fato ao volume livre devido ao plastificante incorporado, facilitando os movimentos moleculares. Em relação ao impacto, com 5% de DOP, foi observado um aumento de 65% desta propriedade e para a formulação com 15% TCP esta propriedade aumentou 55%.

Nos estudos com os plastificantes DOP, DIDP e TPU no PVC realizado por Pitta e colaboradores [66], constataram que mesmo alterando as condições de processamento há uma redução significativa no módulo de Young com o aumento da concentração dos plastificantes nas formulações de PVC.

#### 2.4.1.2. Propriedades Térmicas

A  $T_g$  de um material polimérico decresce com a adição do plastificante na formulação do composto polimérico, sendo possível observar com maior clareza nos polímeros rígidos, pois possuem  $T_g$ 's elevadas. Em sistemas compatíveis de polímero e plastificante, pode-se prever a  $T_g$  de um material plastificado via equação de Fox (Equação 1), em que  $W_a$  e  $W_b$

correspondem às frações mássicas do polímero e do plastificante, respectivamente, e a  $T_g(a)$  e  $T_g(b)$  corresponde às temperaturas de transição vítrea de cada substância envolvida.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{g(a)}} + \frac{W_b}{T_{g(b)}} \quad (1)$$

Em sistemas em que a compatibilidade não prevalece, pode-se prever a  $T_g$  com a equação de Gordon-Taylor –Kwei, em que K é uma constante, conforme a equação 2.

$$\frac{K.W_b}{W_a} = \frac{T_g - T_{g(a)}}{T_g - T_{g(b)}} \quad (2)$$

A constante K é determinada pela equação 3, em que  $\rho$  é a massa específica dos componentes e  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica dos componentes. Esta constante também pode ser caracterizada como a razão das temperaturas de transição secundária dos constituintes poliméricos.

$$K = \frac{\rho_a \cdot \Delta\alpha_a}{\rho_b \cdot \Delta\alpha_b} \quad (3)$$

Com a incorporação do plastificante ocorre a diminuição da temperatura de amolecimento Vicat e do HDT, além de alterar significativamente o índice de fluidez (MFI). Com a presença do plastificante pode ocorrer também a diminuição da temperatura de fusão do polímero e de degradação térmica. Fato este não observado por Balzer e colaboradores [67] quando da análise de filmes obtidos pela mistura de PVC com PCL. Por outro lado, Méier e colaboradores [48] observaram a redução da  $T_m$  quando da adição de PCL ao acetato de celulose.

#### 2.4.2.3. Propriedades Elétricas

As propriedades dielétricas são reduzidas com a presença de plastificante na matriz polimérica, podendo ocorrer condução iônica e assim conduzindo corrente elétrica. A constante dielétrica pode ser empregada para controlar a compatibilidade entre o polímero e o plastificante. Esta propriedade pode ser uma maneira de avaliar as interações de dipolo e de ligações de hidrogênio que possam ocorrer com a mistura do polímero com o plastificante. O efeito das propriedades elétricas com o emprego dos plastificantes em até 40% de DOP, BBP, PBA e IDDP no PVC foi estudado por Shah e colaboradores [29], sendo constatado que apenas o IDDP aumentou as propriedades elétricas e de flamabilidade. Mas o plastificante que apresentou as melhores propriedades de uma forma geral foi o PBA.

### 3. Estado da Arte

Com o objetivo de utilizar o PVC em aplicações em que a flexibilidade é a propriedade de destaque sem utilizar os plastificantes comumente empregados no mercado, neste capítulo será apresentado uma revisão do estado da arte proposto neste trabalho, que visa à incorporação de PCL como plastificante do PVC.

Em pesquisas realizadas nos bancos de dados disponíveis não foi encontrado nenhum estudo de formulações de PVC com o emprego de PCL como plastificante com baixa massa molar (entre 400 e 2000 g/mol). Em contrapartida, a mistura de PCL, com massa molar elevada, e o PVC já vem sendo analisada por pesquisadores, principalmente na forma de blendas com vistas ao estudo da biodegradação ou como agente compatibilizante.

O efeito da massa molar na morfologia das misturas de PVC (amorfo) com PCL (cristalino) foi estudado por Chen e colaboradores [55]. As massas molares numéricas médias utilizadas para este estudo do PCL variaram entre 800 g/mol e 43.700 g/mol, e do PVC variou entre 7.200 g/mol e 59.700 g/mol. A cristalização foi acompanhada através da segregação do diluente amorfo. Dependendo da distância da segregação, vários tipos de morfologia de segregação podem ser formados como a inclusão interlamelar, interfibrilar e a esferulítica. A microscopia ótica e SAXS (espalhamento de raio-X em baixo ângulo) revelaram que a extensão da morfologia interfibrilar aumentou com a diminuição da massa molar do PCL.

Campos e colaboradores [49] estudaram a biotransformação do PVC/PCL através da atividade de fungos do solo e os resultados foram analisados por MEV e espectroscopia no UV-Visível (UV-Vis). Os autores constataram que após 4 meses, ocorreu modificação estrutural da blenda, principalmente na região do PCL, comprovando a biodegradação do mesmo.

PINGPING e colaboradores [52] analisaram a influência da solubilização das blendas de PVC com PCL, sendo empregado como solventes o THF, o DCE e o DMF. Além do comportamento das misturas foi estudado a miscibilidade dos polímeros puros através do viscosímetro de Ubbelohde. Constataram que o THF é o melhor solvente para o PVC enquanto que para o PCL é o DCE. Para misturas de PVC com PCL a melhor solubilização ocorre em DMF.



A miscibilidade das blendas de PVC com PCL também foi foco de estudo de Mareau e colaboradores [56], que avaliaram a formação das estruturas esferulíticas das blendas em função da espessura dos filmes obtidos. Na cristalização isotérmica as taxas de crescimento de PCL diminuem nas misturas com filmes de espessuras menores que 1  $\mu\text{m}$ . Entretanto, em películas puras de PCL, não há esta dependência com a taxa de crescimento. Nos filmes espessos com taxa de cristalização lenta são observados dois tipos de esferulitos formados com taxas de crescimento e morfologias diferentes. Uma estrutura é observada na superfície livre da película e outro no interior do filme. O aumento do PCL na mistura parece ser um fator chave que explica a cristalização e o comportamento morfológico deste sistema.

O emprego de PCL como plastificante do PVC foi estudado por Deanin e colaboradores [11]. Apesar de utilizarem PCL em massa molar elevada a resistência ao impacto não foi alterada de maneira significativa, no entanto, a adição do PCL contribuiu para aumentar a resistência à tração e a deformação máxima, reduziu a volatilidade e facilitou o processamento.

Como patentes foi encontrado no banco de dados o emprego de policaprolactona na polimerização do cloreto de vinila na proporção de 32 a 40%, este copolímero apresenta boa transparência, homogeneidade e facilita o processamento. Estes copolímeros podem ser utilizados na área médica, tais como sacos sangue e para tubos de diálise [68]. Misturas com os polímeros e copolímeros de cloreto de vinila e de acrilatos de alquilas, cujos radicais alquilas, com cadeias lineares ou ramificadas, de 1 a 10 átomos de carbono e com dureza Shore A em torno de 85, sendo também utilizadas em artigos flexíveis como na área medicinal (sacos para sangue e líquidos fisiológicos), área automobilística (perfilados de juntas) e a indústria da construção civil (folhas de estanqueidade) [69].

Um estudo interessante e que poderá contribuir para o desenvolvimento do presente trabalho é o de Rusu e colaboradores [18], que teve como objetivo analisar o comportamento do plastificante polimérico – PCL em substituição total e parcialmente do DOP. Os autores constataram que além de manter as propriedades mecânicas e térmicas, o risco de migração do plastificante foi baixo, viabilizando, por exemplo, aplicações médicas do material.

## **4. Objetivos**

### **4.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo das propriedades físicas e químicas das misturas de poli (cloreto de vinila) – PVC flexível, substituindo o plastificante comercial DOP – dioctil ftalato por um plastificante polimérico biodegradável, a policaprolactona (PCL) diol e triol com diferentes massas molares.

### **4.2. Objetivos Específicos**

Com base no objetivo geral, os objetivos específicos para a realização deste trabalho foram:

- Estudar a influência da massa molar e do teor de hidroxilas da PCL nos filmes plastificados de PVC em diferentes concentrações.
- Caracterizar os compostos de PVC plastificado com PCL através de análises térmicas (DSC e TG), dinâmico-mecânicas, ensaios de intumescimento e absorção.
- Analisar a biodegradação através de solo compostado das misturas de PVC com PCL.
- Otimizar uma formulação para PVC flexível empregando o PCL como plastificante.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais e métodos que foram empregados para a realização deste trabalho.

### 5.1. Materiais

Para a realização deste trabalho foi utilizado o PVC NORVIC® SP 1300 HP fornecido pela Braskem na forma de pó. Esta resina é um homopolímero de alta massa molar obtido através da reação de polimerização por suspensão. Entre as características mais importantes, destacam-se a elevada porosidade e conseqüente absorção de plastificantes, boas propriedades mecânicas, elevada resistividade volumétrica, boa estabilidade térmica e baixa tendência à formação de pontos não gelificados (*fish eyes*). É empregada em extrusão e calandragem de filmes e laminados flexíveis, extrusão de mangueiras e perfis flexíveis e também pode ser empregado em extrusão de isolamento de fios e cabos elétricos. Algumas de suas propriedades estão listadas na Tabela 1.

**Tabela 01: Propriedades físicas da resina de PVC NORVIC® SP 1300 HP.**

Propriedade	Valor	Método de Análise
Valor K	71 ( $\pm$ 1)	DIN 537 26
Materiais Voláteis	$\leq$ 0,3 %	JIS K-6721
Granulometria > 250 $\mu$ m	$\leq$ 1 %	ASTM D-1921-A
Granulometria > 63 $\mu$ m	$\geq$ 95 %	ASTM D-1921-A
Densidade Volumétrica	0,47 ( $\pm$ 0,03) g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-1895-A

Fonte: Braskem [70].

As policaprolactonas diol e triol que foram utilizadas neste estudo para plastificar o PVC estão listados na Tabela 2 e foram fornecidas pela Perstorp. Para base de comparação foi utilizado o dioctil ftalato (DOP) da Eleikeroz S. A., sendo que as características deste material estão listadas na Tabela 3.

A escolha do solvente para obtenção de filmes de PVC/PCL por *casting* foi com base nos estudos realizados por Pingping e colaboradores [52], no qual determinou através de testes de viscosimetria que o melhor solvente para o PVC é o DCE, e para o PCL é o THF. Nas blendas obtidas de PVC/PCL (50/50) constatou que o solvente DMF apresenta as melhores características para solubilizar esta blenda, seguido do THF. Como a evaporação do DMF é difícil à temperatura ambiente (taxa de evaporação 45,0) [71], optou-se como solvente o THF PA (taxa de evaporação 2,0) [72](C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) com massa molar 72,11 g/mol da Cinética.

**Tabela 02: Propriedades do PCL.**

Policaprolactona		Propriedades				
		Massa Molar (g/mol)	Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	Ponto de fusão (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)
DIOL	CAPA 2040	400	-	20 – 30	-	-
	CAPA 2100	1000	1,072	30 – 40	-	-
	CAPA 2200	2000	1,071	35 – 45	-	-
TRIOL	CAPA 3040	400	1,071	40 – 50	-	-
	CAPA 3090	900	-	30 – 40	-	-
	CAPA 3200	2000	-	60 a 62	- 60	27,4

Fonte: \*Solvay [73].

**Tabela 03: Características do DOP**

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>VALORES</b>
<b>Massa Molar</b>	390
<b>Densidade a 25°C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,983
<b>Viscosidade a 20 °C (cP)</b>	85
<b>Ponto de Ebulição 760mmHg (°C)</b>	370
<b>Ponto de Fulgor (°C)</b>	218
<b>Volatilidade a 105°C a 1 hora (%)</b>	0,2

Fonte: Boletim Técnico Braskem <sup>74</sup>

A formulação base que foi utilizada para a obtenção do composto de PVC esta descrito em partes por cem de resina (pvc) sendo detalhada na Tabela 4, bem como a função de cada componente da formulação e a base química. Este composto (formulação) é normalmente utilizado para filmes de PVC e foi determinada com base em formulações normalmente empregadas comercialmente.

Assim, além das formulações de PVC com o DOP (plastificante comumente empregado em formulações de PVC flexível) este foi substituído pelo plastificante polimérico – PCL diol e triol (que é o foco do estudo) com diferentes massas molares. A Tabela 5 apresenta as formulações que se pretende realizar.

## **5.2. Métodos**

A metodologia utilizada para a realização deste trabalho é descrita a seguir.

### 5.2.1. Caracterização dos Materiais Empregados neste Estudo

A caracterização das matérias primas empregadas neste estudo foram realizadas para garantir as características e comparar com os dados do fornecedor.

**Tabela 04: Formulação base do PVC para obtenção do composto.**

<b>ADITIVOS</b>	<b>FABRICANTE</b>	<b>BASE QUÍMICA</b>	<b>QUANTIDADE (pcr)</b>	<b>FUNÇÃO</b>
<b>NORVIC® SP 1300 HP</b>	Braskem	Cloreto de carbono	100	Resina
<b>DOP</b>	Eleikeroz S. A.	Ftalato	40	Plastificante
<b>Drapex 6.8</b>	Chemtura	Éster graxo (óleo de soja epoxidado)	5	Plastificante e co-estabilizante
<b>Naftosafe DXC 1198</b>	Chenson	Sais orgânicos a base de Ca/Zn	1,5	Estabilizante térmico a base de Ca/Zn

#### 5.2.1.1. Determinação da Massa Molar

A massa molar do PVC foi determinada em quintuplicata através do valor K (norma ASTM D-1243[75]), no qual foi determinado o tempo de eluição do solvente puro (que no caso foi empregado a ciclohexanona PA – marca Cinetica) e da solução de 0,5g de PVC em 100mL de ciclohexanona com temperatura controlada de 25°C. Com os tempos obtidos foi determinada a viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ ) conforme a Equação 4 e com base neste resultado foi determinado a viscosidade inerente de acordo com a Equação 5. O resultado obtido foi comparado com os dados da norma. O viscosímetro empregado foi o de Ubbelohde.

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_o} \quad (4)$$

$$\eta_{Inerente} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad (5)$$

Sendo que t e t<sub>0</sub> representam os tempos de eluição da solução e do solvente puro no viscosímetro de Ubbelohde.

**Tabela 05: Formulações obtidas do composto de PVC plastificado.**

ADITIVOS	FORMULAÇÕES (PCR)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>PVC</b>	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>DOP</b>	0	40	0	0	0	0	0	0
<b>CAPA 2040</b>	0	0	40	0	0	0	0	0
<b>CAPA 2100</b>	0	0	0	40	0	0	0	0
<b>CAPA 2200</b>	0	0	0	0	40	0	0	0
<b>CAPA 3040</b>	0	0	0	0	0	40	0	0
<b>CAPA 3090</b>	0	0	0	0	0	0	40	0
<b>CAPA 3200</b>	0	0	0	0	0	0	0	40
<b>Drapex 6.8</b>	5	5	5	5	5	5	5	5
<b>Naftosafe DXC 1198</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Para caracterização das policaprolactonas diol com massa molar 400, 1000 e 2000 g/mol e da triol com massa molar 400, 900 e 2000 g/mol foi determinado a viscosidade

intrínseca das misturas, sendo empregado o THF como solvente. Para isto foi utilizado o viscosímetro de Ubbelohde e temperatura controlada de 25°C através do banho termostaticado. A massa molar não foi determinada devido a não confiabilidade das constantes necessárias da policaprolactona.

#### 5.2.1.2. Infravermelho

O espectro do PVC e dos plastificantes foram obtidos em um espectrômetro Infravermelho (FTIR) da Thermonicolet com transformada de Fourier com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. A caracterização foi realizada com 16 leituras, intervalo de 1cm<sup>-1</sup> e faixa de varredura de 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>. Esta análise foi realizada para determinar as bandas dos constituintes de cada formulação no laboratório de materiais do IST – SOCIESC.

A caracterização térmica de DSC e TGA também foi realizada, sendo que o procedimento encontra-se detalhado no item 5.4.1.

### 5.2.2. Preparação das Misturas de PVC com PCL

As misturas de PVC com PCL foram obtidas de duas formas diferentes, a primeira foi através da obtenção de filmes de PVC variando as porcentagens em 5, 10 e 30% de PCL e DOP pelo processo em solução (*casting*). Para o segundo método foi empregada a técnica de extrusão de filmes. Estas metodologias serão descritas a seguir.

#### 5.2.2.1. Preparação de Filmes pelo Processo de Mistura em Solução

Misturas de PVC com PCL foram preparadas através do processo de mistura de polímeros em solução (*casting*) empregado em vários estudos [40,52,56,76]. As misturas de PVC com PCL foram realizadas nas porcentagens em massa de PCL diol e triol de 5, 10 e 30%, além da obtenção do filme de PVC com DOP nas mesmas proporções e o PVC puro para efeito de comparação com as misturas.

O processo de mistura para cada formulação foi realizado em frascos fechados com agitação magnética por doze horas (Figura 09). Após a agitação cada formulação foi transferida para placas de petri com diâmetro médio de 150 mm para evaporação do solvente



em estufa a 60°C por 72 horas. Os filmes obtidos apresentaram uma espessura média entre 0,2 e 0,4 mm.



**Figura 09: Esquema de agitação para obtenção das misturas de PVC com PCL pelo processo *casting*.**

#### 5.2.2.2. Preparação do Composto de PVC

Para a obtenção do composto de PVC flexível (Tabela 5), primeiramente foi preparado o composto de PVC em um misturador de PVC (Mecanoplast), com capacidade máxima de 3 kg. Para isto foi adicionado o PVC no compartimento de mistura da máquina (Figura 10), e quando atingida a temperatura de 60 °C os aditivos listados na Tabela 5 foram incorporados na resina ficando sob agitação até a temperatura de 110 °C ser atingida. A rotação das hélices foi de 1280 rpm. Ao atingir esta temperatura foi acionado o sistema de resfriamento (com água a temperatura ambiente) até atingir a temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado para todas as formulações no laboratório de ensaios da empresa Unipol.

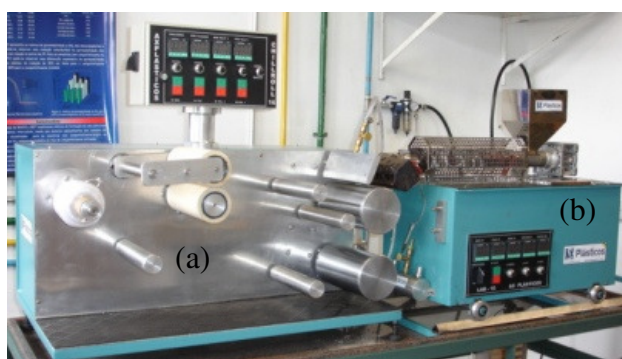


**Figura 10: Misturador de PVC.**

### 5.2.2.3. Preparação do Composto de PVC pelo Processo de Mistura no Estado Fundido

Para a obtenção do composto de PVC foi empregada a mistura no estado fundido (*melt blending*) pelo processo de extrusão por ser um dos métodos mais apropriados para a mistura completa dos aditivos na resina. A máquina utilizada para estas misturas foi da AX Plásticos modelo 16.26 (Figura 11 (b)) com cabeçote específico para filmes planos, sendo que para o resfriamento dos filmes processados foi utilizado o bobinador de filme conforme mostra a Figura 11.(a). Os parâmetros de processamento foram determinados com base nos dados do fornecedor do material polimérico, sendo que a temperatura de processamento foi de 150°C na primeira e segunda zona de aquecimento e 155°C no cabeçote, a rotação da rosca foi de 110 rpm. As formulações processadas estão descritas na Tabela 04.

Para a obtenção dos corpos de prova de tração, os filmes foram estampados com o emprego de uma prensa manual no qual foi empregado o molde específico para este corpo de prova.



**Figura 11: Extrusora de filmes planos e acessórios, (a) bobinador e (b) máquina extrusora.**

## 5.3. Caracterização das Misturas de PVC

As misturas obtidas por *casting* foram avaliadas através de ensaios químicos e físicos que determinam as propriedades do composto de PVC. Para a obtenção de corpos de prova dos filmes obtidos foi utilizado um gabarito para corte das amostras com o auxílio de uma prensa hidráulica.

### 5.3.1. Análise Térmica

#### 5.3.1.1. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) foi empregada para determinar a estabilidade térmica do PVC, do DOP, do PCL díol com massa molar 400, 1000 e 2000, do PCL triol com massa molar 400, 900 e 2000, além das misturas de PVC com PCL e DOP nas proporções de 5, 10 e 30% em massa.

O aparelho empregado para a realização deste ensaio foi da TA Instruments modelo Q20 (Figura 12 (b)) do Instituto Superior Tupy – SOCIESC. A taxa de aquecimento empregada foi de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio com temperatura de 25 a  $600^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 12: Aparelho empregado para determinar: a) as temperaturas de transição (DSC) e b) temperatura de degradação térmica (TG).**

#### 5.3.1.2. Calorimetria Diferencial Exploratória

A análise por calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi utilizada para determinar as temperaturas de transição das misturas, sendo elas à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) além da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e da capacidade térmica ( $\Delta C_p$ ). O equipamento que foi utilizado é da TA Instruments Q 50 (Figura 12 (a)) do Instituto Superior Tupy – SOCIESC. Amostras com aproximadamente 10 mg foram seladas em panelas de alumínio e aquecidas em atmosfera inerte de nitrogênio, de 25 a  $100^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e mantidas nesta temperatura por 2 minutos. Em seguida, elas foram resfriadas com taxa de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de 100 a  $-90^{\circ}\text{C}$  e mantidas nesta temperatura por 2 minutos. Um segundo aquecimento foi realizado no intervalo de temperatura de  $-90$  a  $100^{\circ}\text{C}$

com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Este ensaio foi realizado tanto para as matérias-primas puras como para as misturas.

#### 5.3.1.3. Análise Dinâmico Mecânico – DMA

O comportamento mecânico em relação a temperatura das misturas de PVC com plastificante podem ser determinadas através da análise dinâmico mecânico. Para tanto o aparelho empregado foi o DMA Q800 V 6.0 da Unidade da Braskem no Rio grande do Sul. Os parâmetros utilizados foram de 1 Hz, com aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , com temperatura de  $-150$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . Os ensaios foram realizados nos filmes de PVC com PCL e DOP e PVC puro obtidos por *casting*.

### 5.3.2. Propriedades Mecânicas

#### 5.3.2.1. Ensaio de Resistência à Tração

O ensaio de resistência à tração foi realizado nos filmes obtidos por solução, com base na norma ASTM D882 – 02 [77]. Com este ensaio foi possível determinar o módulo de elasticidade, a resistência à tração máxima e a deformação na ruptura, sendo caracterizado 15 corpos de prova por formulação. O equipamento utilizado para a realização deste ensaio foi a máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 2000 do laboratório de polímeros (POLIMAT) do Departamento de Química da UFSC. A célula de carga empregada foi de 10 Kgf e velocidade de afastamento das garras de  $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Este ensaio também foi realizado para os filmes obtidos pelo processo de extrusão.

#### 5.3.3. Determinação do Índice de Intumescimento

O ensaio de migração total ou intumescimento tem por objetivo avaliar a capacidade de o material absorver solvente ou eliminar aditivos (no caso deste estudo, plastificantes) a temperatura ambiente. Este ensaio foi realizado em triplicata sendo que a área das amostras foi de  $20\text{ mm}^2$ . Dentre as diferentes metodologias encontradas na literatura [78, 79, 80], para este estudo as amostras foram previamente pesadas em balança analítica e mergulhadas em água e em n-heptano a temperatura ambiente (Figura 13) sendo determinado a massa destas

amostras em tempos de 60 minutos nas primeiras 8 horas, seguido de intervalos maiores até chegar a aproximadamente 800 horas de imersão.



**Figura 13: Recipientes em que foram submersos os filmes de PVC com diferentes porcentagens de plastificantes para ensaio de intumescimento.**

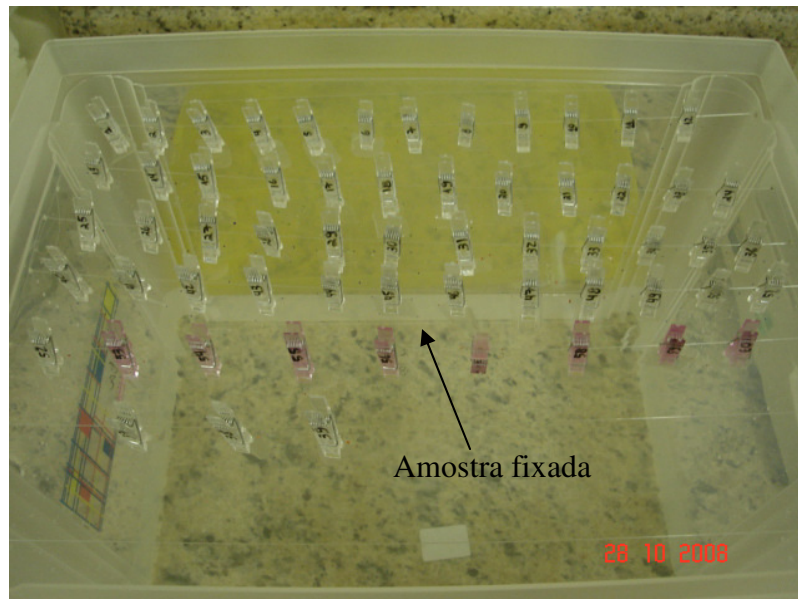
Cumpridos os intervalos de tempo pré-estabelecidos, as amostras foram removidas dos meios com auxílio de pinça e cuidadosamente enxugadas entre duas folhas de papel de filtro e repesadas. Para o cálculo do índice de intumescimento ( $I_i\%$ ) foi utilizada a equação 6. Os solventes (água destilada e heptano), a temperatura e os tempos de análise foram determinados com base na resolução 105/99 da ANVISA[81].

$$I_i(\%) = \frac{\text{Peso.final} - \text{Peso.inicial}}{\text{Peso.inicial}} * 100 \quad (6)$$

### 5.3.5. Determinação da Permeação de Plastificantes em Matriz de PVC

Para análise do comportamento dos filmes de PVC plastificado quando exposto em atmosfera saturada foi empregado uma solução de água com NaCl obtendo uma umidade relativa do ar de 80% a temperatura ambiente. As amostras com  $20\text{mm}^2$  foram pesadas em tempos curtos (nas primeiras 8 horas a cada 60 minutos) e aumento com o passar dos dias até obter a estabilização das massas. Na Figura 14 é apresentado o esquema elaborado para este ensaio, sendo que na Figura 14 (a) consta a disposição das amostras que foram fixadas com grampos de poliestireno com a solução de hidróxido de sódio na parte inferior do recipiente e na Figura 14 (b) é o sistema já sendo utilizado.

Para o cálculo da permeação de plastificante na matriz de PVC foi utilizado a equação



7.

**Figura 14: Demonstração do dispositivo e fixação das amostras para o ensaio de permeação de plastificante em atmosfera saturada de água.**

#### **5.4. Ensaio de biodegradação em solo simulado**

O ensaio de biodegradação em solo simulado foi realizado com base na norma ASTM G 160 [82] sendo que o solo foi preparado com aproximadamente 23% de esterco bovino, 23% de terra, 23% de areia fina e 31% de água. O ensaio de biodegradação foi realizado após 30 dias que o solo foi preparado, apresentando uma umidade de aproximadamente 20% quando estufado a 110°C e pH 7,0.

Para a realização deste ensaio foi obtido filmes de cada composição com a placa de petri com 80 mm de diâmetro. Estes filmes foram divididos em quatro pedaços, as quais foram pesadas e enterradas em recipientes contendo o solo simulado e armazenados em local à temperatura ambiente. A Figura 15 apresenta a disposição das amostras no solo preparado.

As medições foram realizadas quinzenalmente, buscando determinar a perda de massa de cada amostra no decorrer do tempo. As amostras foram retiradas, lavadas com água destilada e deixadas em repouso à temperatura ambiente, a fim de serem secas até não

apresentarem variação de massa. Em seguida, as amostras foram pesadas para determinação da massa em balança analítica.



**Figura 15: Esquema do ensaio de biodegradação em solo simulado.**

Para análise da biodegradação em solo compostado além da determinação da variação de massa utilizando a equação 6, as amostras foram fotografadas para análise visual das amostras. Também foi realizada a caracterização térmica (DSC e TG) das amostras com o objetivo de avaliar possíveis alterações na estrutura das misturas.

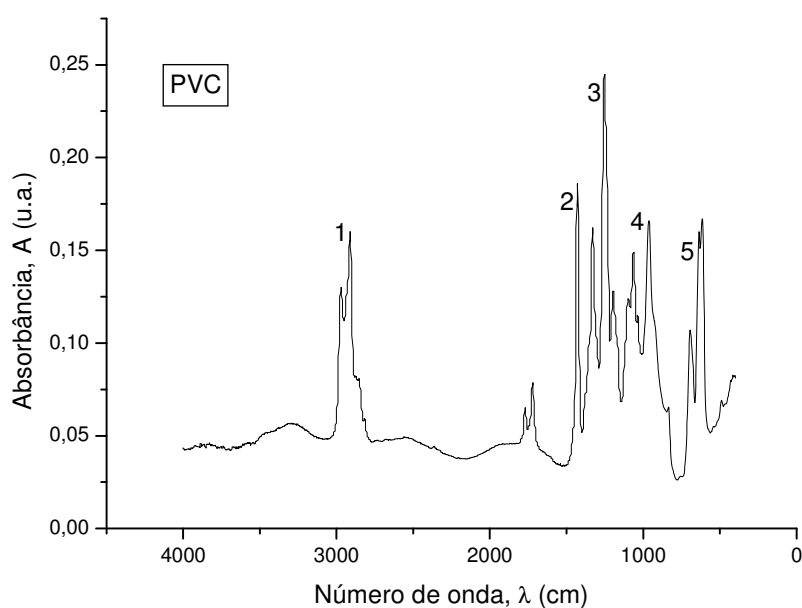
## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será apresentado os resultados obtidos bem como as discussões, para tanto, esta dividido em dois sub-capítulos, no primeiro é apresentado a caracterização das matérias-primas empregadas para este estudo e no segundo será apresentado os resultados e discussões das misturas propostas neste trabalho.

### 6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS EMPREGADOS

#### 6.1.1. Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com os espectros obtidos no ensaio de infravermelho, na Figura 16 tem-se as prováveis atribuições dos grupos químicos referentes as bandas de absorvâncias encontrados na amostra de PVC, apresentados na Tabela 06.



**Figura 16: Espectro de FTIR do PVC.**

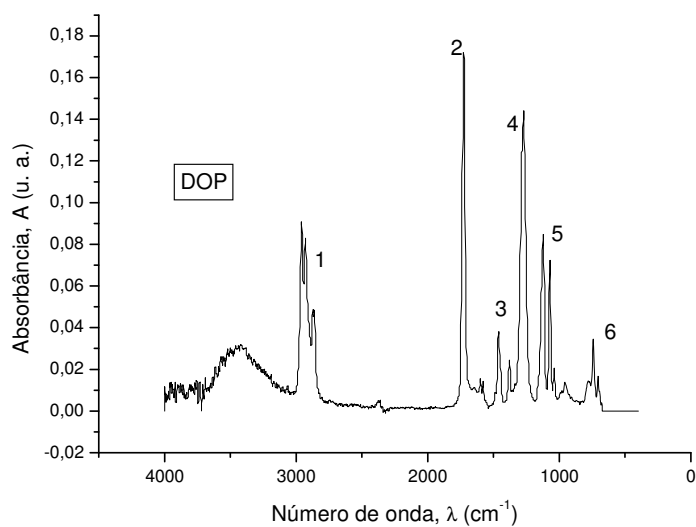


Verifica-se na Tabela 6, que o PVC apresenta grupos funcionais característicos como as bandas relacionadas ao C – H (banda 1 a 4) e a banda de baixa intensidade característica do PVC relacionada ao C – Cl (banda 5) como também determinada por Pohl e Hummel[83, 84]

**Tabela 06: Relação das bandas do espectro de FTIR do PVC.**

<b>Banda</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo de absorção</b>	<b>Tipo de Deformação</b>
<b>1</b>	2930 – 2860	– C – H alifático	Deformação axial no átomo de hidrogênio ligado ao carbono referente a carbonos secundários.
<b>2</b>	1430	– (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> –	Deformação angular de cadeia
<b>3</b>	1280	– CH <sub>2</sub> – Cl	Deformação angular simétrica fora do plano
<b>4</b>	1120 – 1070	– C – H	Estendido
<b>5</b>	615 – 742	– C – Cl alifático	Deformação axial

O espectro de FTIR obtido do DOP é apresentado na Figura 17 e suas prováveis atribuições são apresentadas na Tabela 07. A análise por FTIR do DOP revelou as bandas características deste plastificante, sendo semelhante à estrutura de um poliéster. Além da banda de C – H alifático (banda 1), é observado as bandas características do C = O e C – O identificando o grupo éster (banda 2 ,4 e 5) e as bandas referente a presença do anel benzênico (banda 3 e 6) [83].

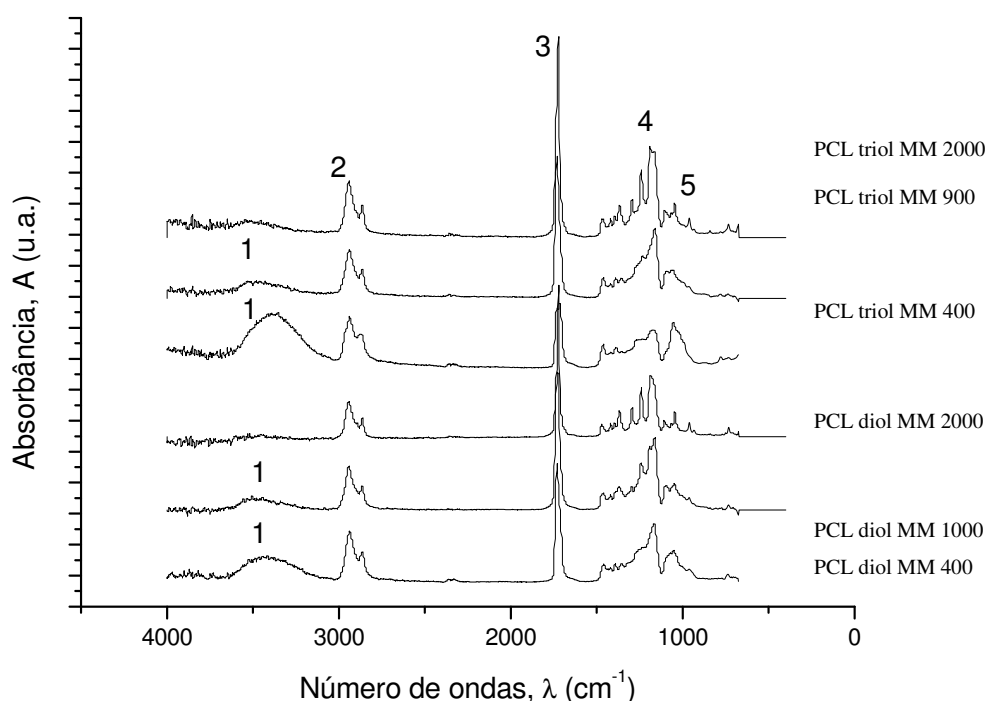


**Figura 17: Espectro de FTIR do DOP.**

**Tabela 07: Relação das bandas do espectro de FTIR do DOP.**

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo de absorção	Tipo de Deformação
1	2960 – 2860	C – H alifático	Deformação axial no átomo de hidrogênio ligado ao carbono referente a carbonos primários e secundários.
2	1730	C = O no grupo éster	Deformação axial da ligação.
3	1460	C = C no anel benzênico	Deformação axial
4	1270 – 1070	C – O, éster aromático	Deformação axial assimétrico
5	1120	C – O, éster aromático	Deformação axial assimétrico
6	742	Anel aromático	Deformação angular de 4H adjacentes (anéis orto-substituíveis)

Os espectros da policaprolactona diol e triol com diferentes massas molares estão apresentados na Figura 18 e Tabela 08. Analisando os espectros, se observa cinco bandas caracterísitcas, sendo que uma delas é própria da banda de C – H (banda 2), duas delas (banda 3, 4) detalham o grupo éster e as bandas 1 e 5 indicam a presença da hidroxila<sup>[83]</sup>. Analisando as bandas 1 e 5 constata-se que estas apresentam maior nitidez no PCL com menor massa molar (400g/mol), isto deve-se ao fato destes grupos fazerem parte das extremidades da cadeia, e como a massa molar é menor, estes picos tornam-se mais intensos devido a intensidade da banda depender da concentração.



**Figura 18: Espectro de FTIR da policaprolactona diol e triol com diferentes massas molares.**

### 6.1.2. Análise Termogravimétrica (TG)

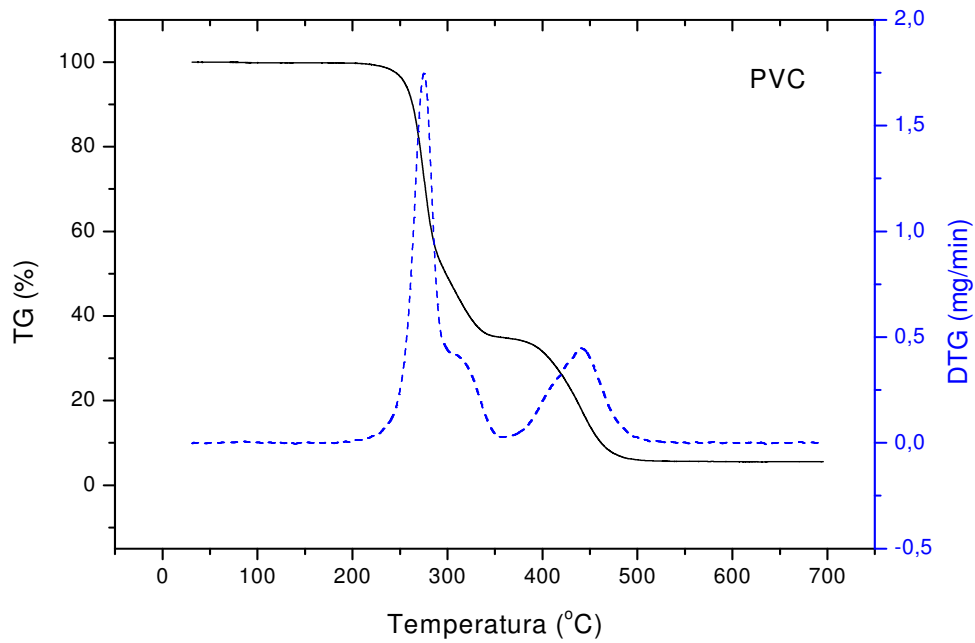
Na Figura 19 tem-se a curva de decomposição térmica (TG e DTG) para o PVC e na Tabela 09 encontram-se as temperaturas de início, temperatura de fim, temperatura de pico (determinada com a derivada) e de perda de massa em cada estágio de degradação, além da quantidade aproximada de perda de massa nestes estágios. A reação de degradação do PVC é

exotérmica e estequiométrica, sendo caracterizada pela eliminação de HCl, por volta de 250°C não ocorrendo despolimerização[85].

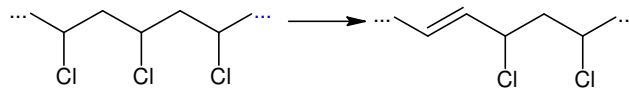
**Tabela 08: Relação das bandas do espectro de FTIR da policaprolactona diol.**

<b>Banda</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo de absorção</b>	<b>Tipo de Deformação</b>
<b>1</b>	3600 – 3400	O – H associado	Deformação axial
<b>2</b>	2940 – 2840	C – H alifático	Deformação axial no átomo de hidrogênio ligado ao carbono.
<b>3</b>	1730	C = O no grupo éster	Deformação axial da ligação
<b>4</b>	1170	C – O de éster saturado	Deformação axial assimétrico
<b>5</b>	1050	C – O de álcoois primários	Deformação axial

Na curva de TG do PVC observa-se três estágios de perda de massa em função da temperatura, sendo dois estágios bem definidos. O primeiro estágio (patamar) iniciou na temperatura próxima daquela utilizada no processamento e com perda de 64,61% de massa, em que ocorre a formação do HCl. A Figura 20 mostra o processo de degradação do PVC, no qual forma dienos devido a liberação de HCl, que acaba catalisando o processo de degradação. Já o segundo estágio de degradação pode estar relacionado com a reticulação C = C. A constante de velocidade de formação do HCl depende do grau de polimerização, presença de O<sub>2</sub> e de aditivos e a iniciação ocorre nos defeitos da cadeia [86,87,88], que são as ligações fracas indicadas na Figura 21, as flechas indicam as ligações C – Cl mais fáceis de serem rompidas.



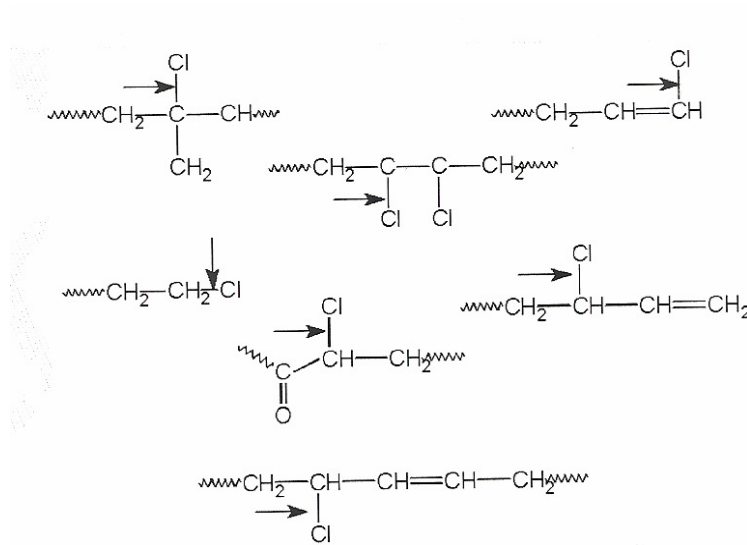
**Figura 19: Termograma obtido da análise de TG do PVC:(—) perda de massa (%) e(---) DTG (mg/min).**



**Figura 20: Mecanismo geral de degradação do PVC.**

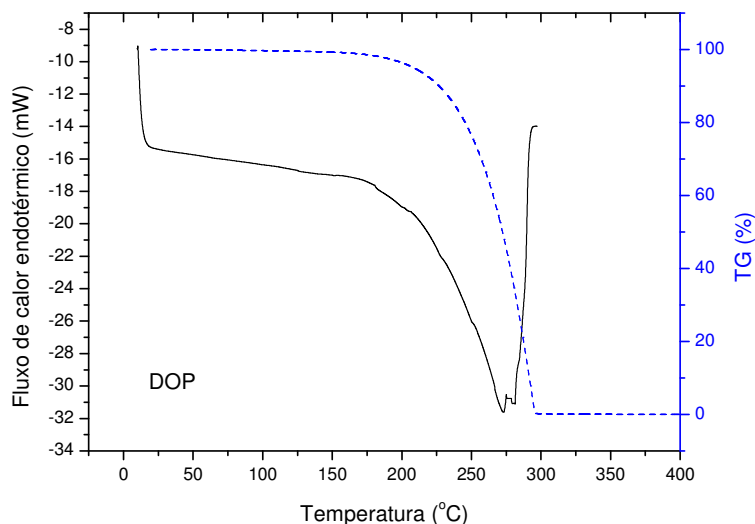
**Tabela 09: Temperaturas de início e fim da degradação e massa residual obtida da análise de TG do PVC.**

Estágios	T <sub>início</sub> (°C)	T <sub>fim</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda de massa (%)
1°	224,45	358,74	273,75	64,61
2°	358,74	501,33	441,28	29,04



**Figura 21: Tipos de defeitos encontrados no PVC [86].**

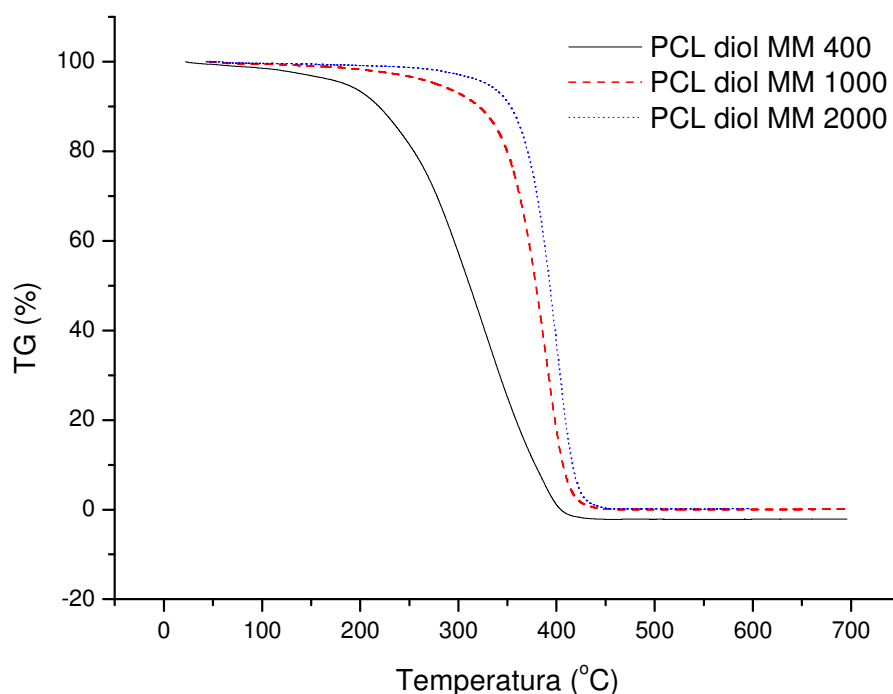
Os resultados de termogravimetria do DOP são apresentados na Figura 22. Consta-se que a temperatura de início de degradação foi de 152,74°C e a temperatura final de degradação foi de 299,62°C com uma perda de massa de 99,2 %, a temperatura de pico determinada pela derivada foi de 289,61°C.



**Figura 19: Termogramas do DOP obtido da análise de TG (---) e DSC (—).**

Os termogramas obtidos das amostras de PCL diol e triol com diferentes massas molares estão apresentados nas figuras 20 e 21, respectivamente, e Tabela 10. Analisando as

temperaturas de pico da derivada observa-se que a degradação do PCL, ocorre em um único estágio com temperaturas definidas de perda de massa, como observado por Wessler [89]. Com o aumento da massa molar do PCL, o início e o fim da temperatura de degradação aumentam tanto no PCL diol como no triol, isto se deve a maior susceptibilidade dos terminais de cadeia à degradação, ou seja, quanto maior a massa molar, menor é a concentração de números terminais de cadeia e assim, menor a estabilidade do polímero. Também é observado que a perda de massa é praticamente total para a PCL diol, já para a PCL triol, observa-se que a perda de massa apesar de pequena (não sendo superior a 10%) não é total.



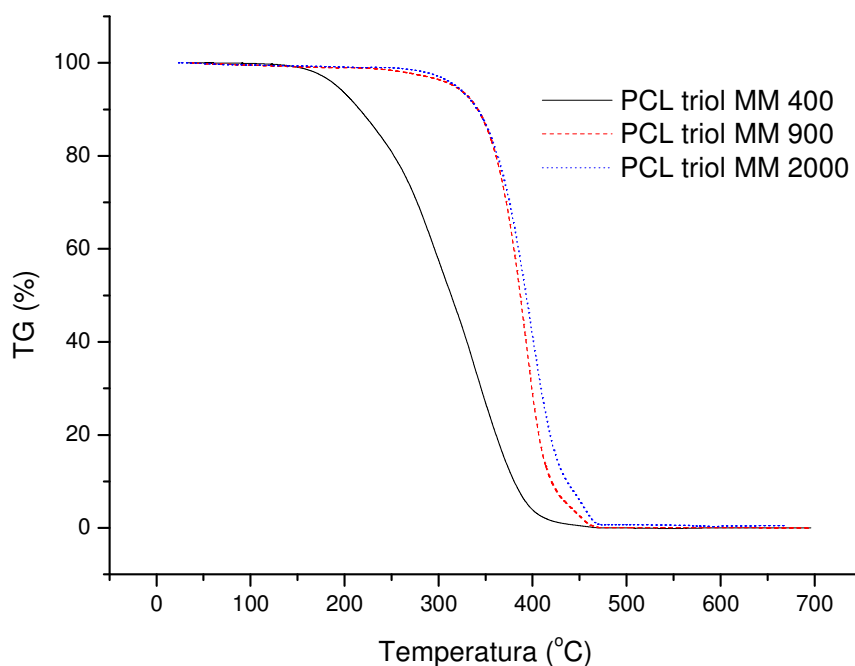
**Figura 20: Termograma obtido da análise de TG da PCL diol.**

### 6.1.3. Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC

A curva obtida na análise de DSC do PVC puro obtido por *casting* é mostrada na Figura 22, sendo observado a  $T_g$  de 86,51°C, muito próximo dos valores encontrados na literatura[90,91,92]. Para esta amostra não foi obtido o pico de cristalização indicando que este polímero é amorfo.

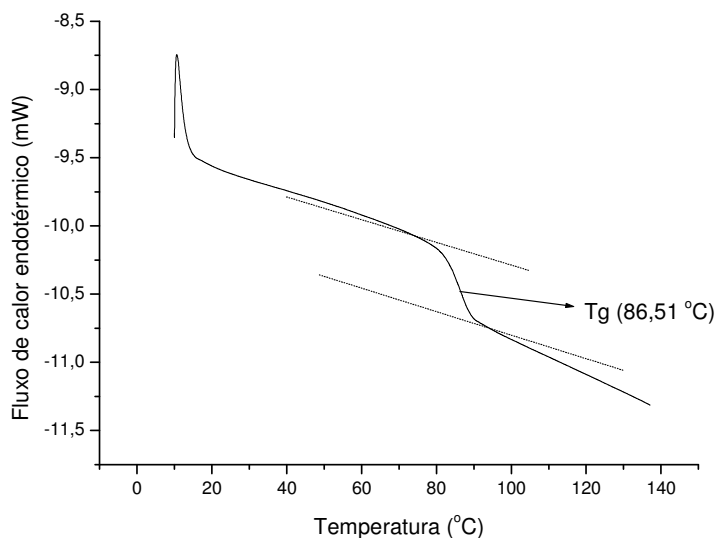
**Tabela 10: Temperaturas de início e fim da degradação e massa residual obtida da análise de TG da PCL diol e triol com massa molar 1000 e 2000.**

Amostras	T <sub>início</sub> (°C)	T <sub>fim</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda de massa (%)
PCL diol MM 400	92,63	425,54	327,34	100
PCL diol MM 1000	187,98	450,00	387,41	98,49
PCL diol MM 2000	250,43	464,60	400,15	98,53
PCL triol MM 400	100,58	417,75	341,04	99,89
PCL triol MM 900	198,00	430,00	393,74	94,83
PCL triol MM 2000	233,90	440,50	398,36	90,89



**Figura 21: Termograma obtido da análise de TG do PCL triol com massa molar 400 (—), 1000 (- - -) e 2000 (....).**

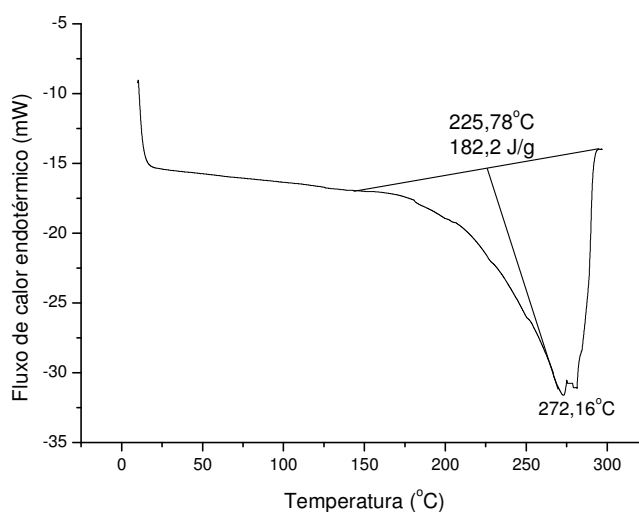




**Figura 22: Termograma de DSC obtido do filme de PVC.**

O termograma do DOP obtido pelo ensaio de DSC é apresentado na Figura 23 no qual consta uma temperatura de transição de 272,16°C e uma entalpia ( $\Delta H$ ) igual a 182,2 J/g. Comparando as curvas obtidas nos ensaios de TG e DSC pode-se afirmar que estas temperaturas (início da temperatura de degradação e da temperatura de transição) estão relacionadas a temperatura de ebulição do DOP, uma vez que estão muito próximas. Segundo WHELAN (1994)[93], a temperatura de ebulição do DOP é de aproximadamente 370°C, e a temperatura de fusão é de 50°C negativo. Acredita-se que esta diferença está ligada a técnica empregada para caracterização destas amostras.

Como já comentado nos materiais utilizados, as amostras de PCL diol com massa molar 400 e PCL triol com massa 400 e 900 apresentam-se na forma líquida, já as demais amostras (PCL diol com massa molar 1000 e 2000 e PCL triol com massa molar 2000) estão na forma de cera, sendo assim, analisando os termogramas obtidos das amostras de PCL diol com massas molares de 400, 1000 e 2000 g/mol que estão apresentados na Figura 24 e Tabela 11 percebe-se que com o aumento da massa molar ocorre o aumento da temperatura de fusão, além de ocorrer o aumento do fluxo de calor. Para as amostras de PCL diol com massa molar de 400 e 1000 constata-se uma temperatura de transição intermediária entre a  $T_g$  e a  $T_m$  sendo característico de óleos e graxas. Em todas as amostras ocorre uma reação endotérmica.



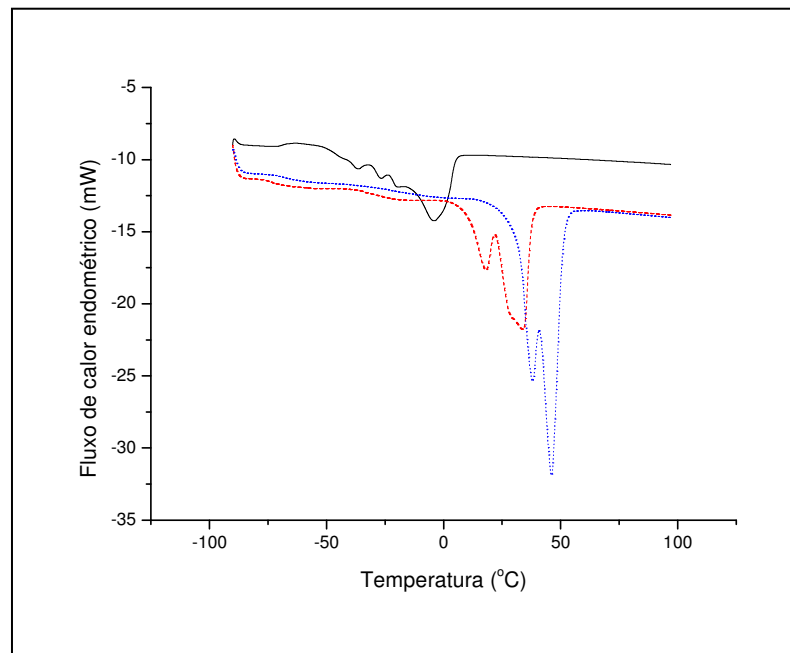
**Figura 23: Termograma de DSC do DOP.**

Na Figura 25 e Tabela 11 é apresentado os termogramas obtidos por DSC do PCL triol com massa molar de 400, 900 e 2000 g/mol. Constata-se comportamento semelhante ao PCL diol, apesar de que as amostras de PCL com massa molar 400 e 900 g/mol mostrou um comportamento diferente da massa molar 2000 g/mol, isto já comentado anteriormente, uma vez que as massas molares de 400 e 900 g/mol encontram-se na forma líquida e o PCL com massa molar 2000 g/mol é uma cera.

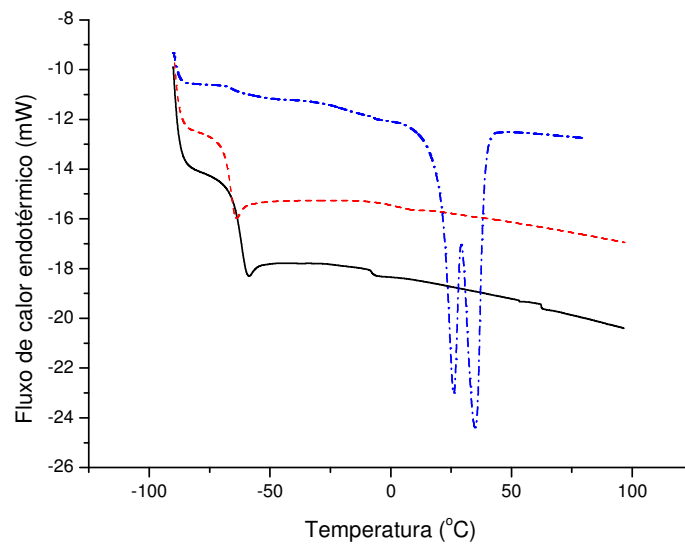
Analisando as Figuras 24 e 25 e a Tabela 11 constata-se que para as massas molares de 2000 g/mol do PCL diol e triol as temperaturas de transição são nítidas (tanto para a  $T_g$  como para a  $T_m$ ), já para as amostras de baixa massa molar ocorre à presença de temperaturas de transição secundárias.

#### 6.1.4. Viscosimetria

Através do ensaio de viscosimetria foi possível determinar o valor K da resina de PVC. Sendo que a média da viscosidade relativa obtida foi de 1,5956 e a média da viscosidade inerente foi de 0,8184. Com este resultado e tendo como base a norma ASTM D-1243[75] por extrapolação a massa molar da resina de PVC pura é de aproximadamente 50.625 g/mol, muito próximo da massa molar indicada pelo fabricante que é de 58.000.



**Figura 24:** Termograma de DSC das amostras de PCL diol 400 (—), 1000 (---) e 2000 (····).



**Figura 25:** Termograma de DSC das amostras de PCL triol com massa molar 400 (—), 900 (---) e 2000 (····).

**Tabela 11: Temperaturas de transição das amostras de PCL diol e triol com a entalpia de fusão  $\Delta H_m$ .**

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura de Transição de Segunda Ordem (°C)</b>	<b>Temperatura de Transição de Segunda Ordem (°C)</b>	<b>Temperatura de Transição de Primeira Ordem <math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>
<b>PCL 2040</b>	n.a	n.a	- 4,03	n.a.
<b>PCL 2100</b>	- 73,03	-34,02	33,68	137,30
<b>PCL 2200</b>	-61,13	n.a.	46,13	76,50
<b>PCL 3040</b>	n.a.	-61,64	- 8,01/62,26	n.a.
<b>PCL 3090</b>	n.a.	-65,33	3,56	n.a.
<b>PCL 3200</b>	-65,68	n.a.	34,93	57,14

A massa molar da PCL diol e triol utilizada neste estudo não foi possível determinar através da Equação de Staudinger-Mark-Houwink (Equação 8) devido a dificuldade de encontrar as constantes  $a$  e  $K$  destes polímeros; mas através da viscosidade reduzida e inerente foi possível encontrar os valores da viscosidade intrínseca nos gráficos plotados destas viscosidades em função da concentração. A Tabela 12 apresenta estes resultados. Observa-se que com o aumento da massa molar tanto a PCL diol como triol apresentam um aumento da viscosidade, indicando o aumento da massa molar.

$$[\eta] = k \cdot \overline{M}^a \quad \text{Equação (7)}$$

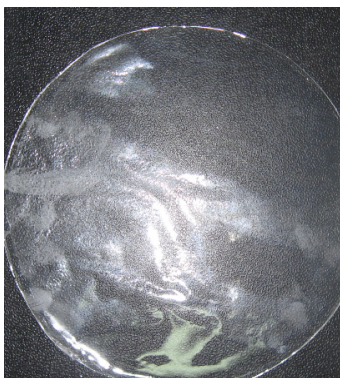
**Tabela 12: Viscosidade intrínseca das amostras de PCL diol e triol com diferentes massas molares.**

Amostras	$\eta_{\text{intrínseca}}$	
	$\eta_{\text{red}}/C$ (L/g)	$\eta_{\text{iner}}/C$ (L/g)
<b>PVC</b>	0,4684	0,3944
<b>PCL diol MM 400</b>	0,0094	0,0073
<b>PCL diol MM 1000</b>	0,1810	0,1260
<b>PCL diol MM 2000</b>	0,2359	0,2175
<b>PCL triol MM 400</b>	0,0104	0,0068
<b>PCL triol MM 1000</b>	0,0265	0,0175
<b>PCL triol MM 2000</b>	0,1709	0,0908

## 6.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE PVC COM PCL

### 6.2.1. Obtenção dos Filmes por *Casting*

Os filmes de PVC e PVC com 5, 10 e 30% de DOP obtidos por *casting* não apresentaram dificuldade quanto a sua obtenção, somente quando a umidade relativa do ar era superior a 85% os filmes apresentavam aspecto esbranquiçado como pode ser observado na Figura 26. Sendo necessário refazer as misturas.

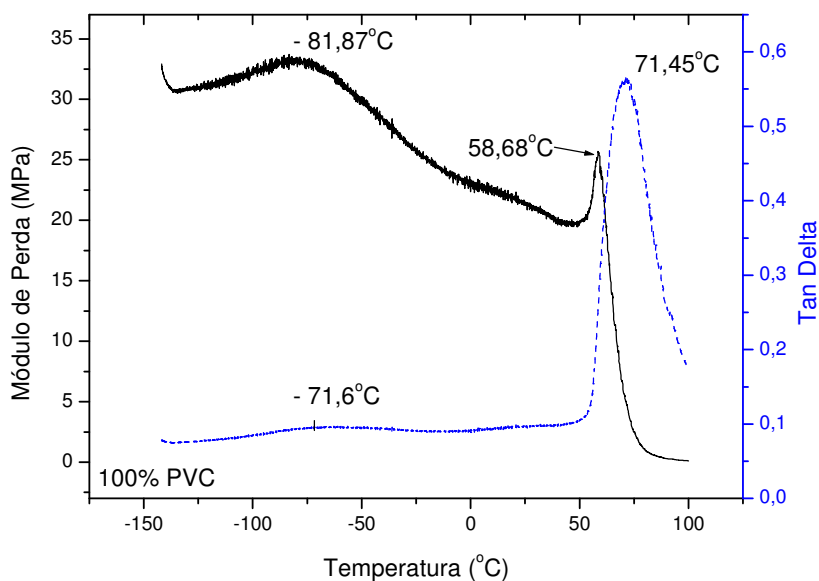


**Figura 26: Aspecto do filme de PVC com DOP quando a umidade relativa do ar era superior a 85%.**

O mesmo comportamento foi observado quanto a obtenção dos filmes por *casting* das misturas de PVC com PCL diol (massa molar 1000 e 2000 g/mol) e triol (massa molar 900 e 2000 g/mol). Mas para a obtenção de PVC com PCL diol e triol com massa molar 400 não foi possível obter filmes por *casting* uma vez que as misturas não apresentavam homogeneidade e tinham aspecto oleoso, pois estas policaprolactonas afluavam, não ficando na matriz de PVC, principalmente com o aumento da quantidade destes plastificantes. Sendo assim, para a caracterização dos filmes obtidos por *casting* as misturas com PCL diol e triol com massa molar de 400 g/mol não foram caracterizadas devido a dificuldade de obtenção nestas misturas.

### 6.2.2 Caracterização Térmica – DMA e DSC

A Figura 27 apresenta as curvas de módulo de perda e tan delta obtido no ensaio de DMA para o PVC puro. Percebe-se na curva do tan delta um pico referente ao movimento molecular de um segmento de cadeia em fase amorfa, característico da  $T_g$  (sendo que o pico chega a  $71,45^{\circ}\text{C}$ ) e um segundo pico, sendo este bem menor de  $-71,60^{\circ}\text{C}$  no qual corresponde a uma temperatura de transição secundária oriundo do movimento de grupos laterais da cadeia polimérica do PVC. Analisando o *on set* do pico do tan delta, constata-se um valor muito próximo do módulo de perda – em torno de  $58^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 27: Resultados de módulo de perda (—) e tan delta (---) obtido no ensaio de DMA do PVC puro.**

Comparando estes dados com a temperatura de transição vítrea obtido no DSC de 86,51°C percebe-se grande coerência nos resultados, fato este também constatado por GRIGOLIN e colaboradores [94] e por LUCAS e colaboradores[95].

Para facilitar a leitura dos dados obtidos por DSC e DMA, a Tabela 13 apresenta os resultados da  $T_g$ , módulo de perda e tan delta das misturas de PVC com PCL diol e triol com diferentes massas molares além do PVC com DOP em diferentes composições.

A Tabela 13 e as Figuras 28, 29 e 30 apresentam, respectivamente, os resultados das misturas de PVC com 5, 10 e 30% de DOP obtidos nos ensaios de DSC e DMA, no qual é obtida a temperatura de transição vítrea por DSC e tan delta por DMA. Analisando os gráficos de tan delta, as misturas de PVC com 5, 10 e 30% de DOP apresentam comportamento semelhante, com um único pico, indicando afinidade entre a matriz de PVC e DOP, e também observada nos estudos de plastificação com DOP e ESBO (óleo de soja epoxidado) com PVC por Semsarzadeh e colaboradores [96]. Quando comparado os resultados de Tan Delta com a  $T_g$  obtido por DSC para cada mistura, percebe-se que estas temperaturas de transição são muito semelhantes – principalmente se levar em consideração o *on set* dos picos obtidos no tan delta. Comparando estas curvas com o PVC puro, constata-se uma diminuição da  $T_g$  de aproximadamente 30% quando analisado as temperaturas do *on set* para as misturas com 5 e

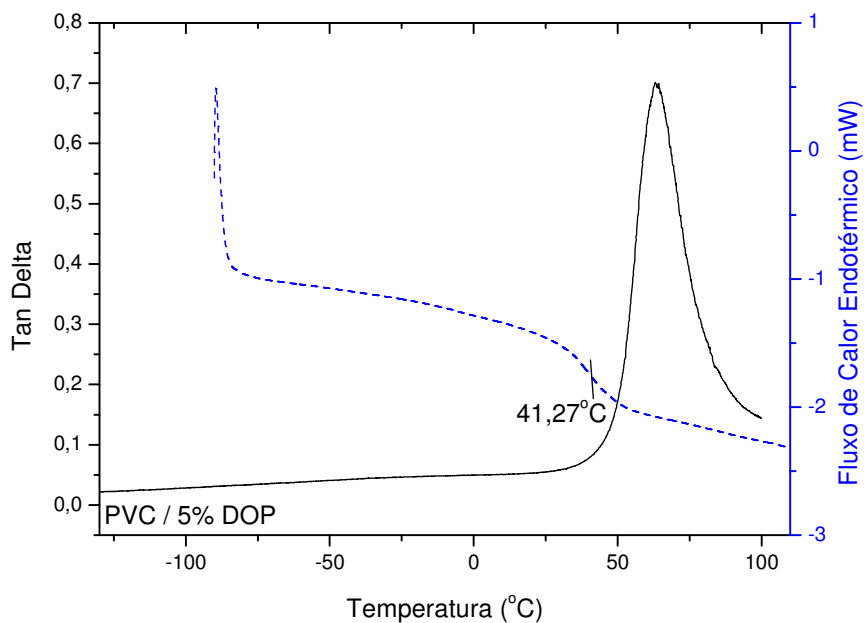
10 % de DOP. Para a mistura com 30% de DOP observa-se uma alteração da  $T_g$  ainda maior, chegando a 0°C, função esta do plastificante.

**Tabela 13: Resultados obtidos das temperaturas de transição por DSC e DMA das misturas de PVC com DOP e PCL diol e triol com diferentes massas molares.**

Misturas	Temperatura -DSC	Temperaturas – DMA (°C)					
	$T_g$ (°C)	Mód. Perda 1	Mód. Perda 2	Mód. Perda 3	Tan $\delta$ 1	Tan $\delta$ 2	Tan $\delta$ 3
<b>PVC/5% DOP</b>	41,27	- 34,1	49,93	-	63,06	-	-
<b>PVC/10% DOP</b>	41,54	- 40,37	38,46	-	63,95	- 43,96	-
<b>PVC/30% DOP</b>	0,69	- 6,23	-	-	35,07	-	-
<b>PVC/5% PCL D1000</b>	43,94	- 34,4	26,41	-	- 29,89	30,88	66,7
<b>PVC/10% PCL D1000</b>	49,64	- 68,4	- 23,92	-	- 62,79	0,86	66,41
<b>PVC/30% PCL D1000</b>	1,31	- 77,4	- 34,8	-	- 30,42	-	69,22
<b>PVC/5% PCL D2000</b>	46,59	- 24,2	- 2,32	-	- 24,47	- 1,76	71,75
<b>PVC/10% PCL D2000</b>	47,82	- 42,2	- 5,63	-	- 41,97	0,54	71,18
<b>PVC/30% PCL D2000</b>	10,52	- 46,3	8,94	-	- 45,46	-	42,85
<b>PVC/5% PCL T900</b>	46,59	- 43,6	- 1,79	-	- 41,67	1,99	65,55
<b>PVC/10% PCL T900</b>	59,00	- 80,6	3,68	-	4,09	-	82,04
<b>PVC/30% PCL T900</b>	- 9,44	- 80,6	-34,85	39,19	- 34,85	-	74,42
<b>PVC/5% PCL T2000</b>	55,00	- 33,3	-0,13	-12,87	- 4,39	-	66,82
<b>PVC/10% PCL T2000</b>	32,88	- 3,65	-	-	- 3,65	-	62,98
<b>PVC/30% PCL T2000</b>	-21,19	- 89,8	- 31,66	2,41	- 28,66	7,63	60,03

T\* – temperatura de transição secundária.

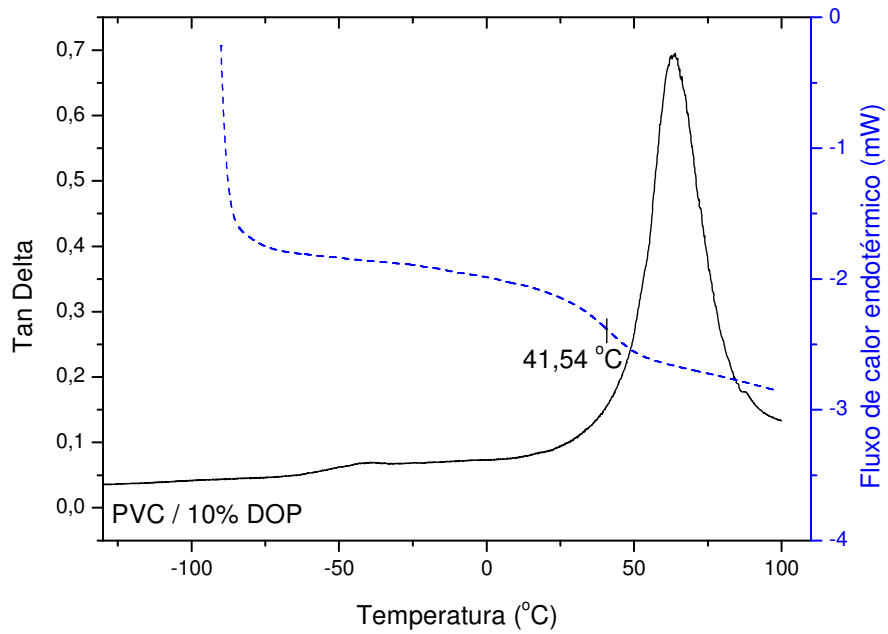




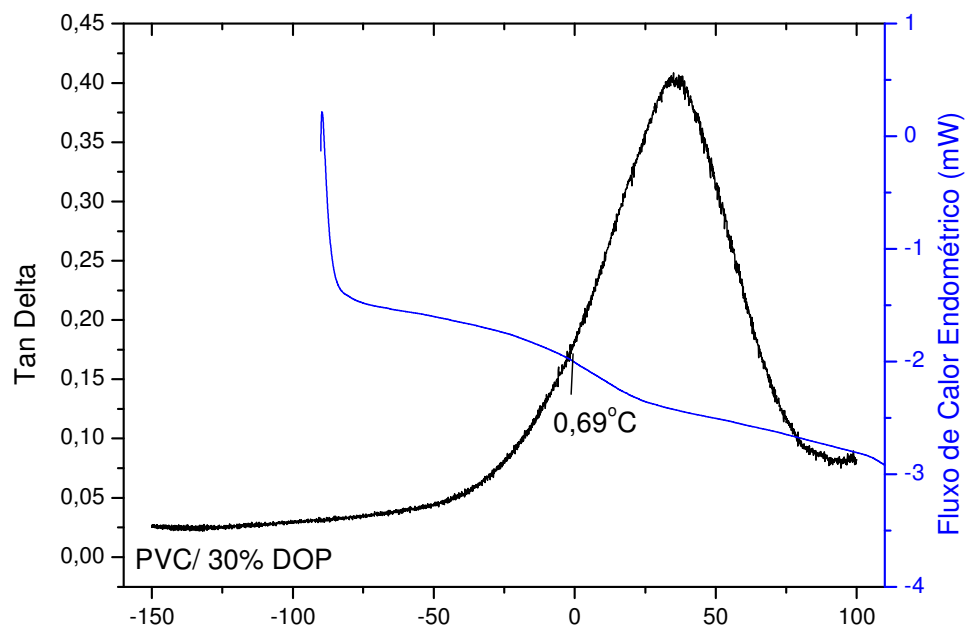
**Figura 28: Resultados de  $T_g$  e tan delta da mistura de PVC com 5% de DOP.**

Os resultados obtidos nas composições de PVC com PCL diol de massa molar 1000 e 2000 g/mol encontram-se na Tabela 12 e Figuras 31 a 33, para as demais formulações os resultados encontram-se no Anexo 1. Constatou-se, de uma maneira geral, que nas formulações com 5 e 10% de PCL diol e triol com diferentes massas molares não ocorre alterações significativas da  $T_g$  em relação ao PVC, ou seja, foram semelhantes às formulações com DOP nas mesmas concentrações. Já para as formulações com 30% de PCL (Figura 33) a  $T_g$  diminuiu ficando próximo de zero para todas as formulações. Este comportamento também é observado nos resultados obtidos por DMA, indicando coerência nos resultados.

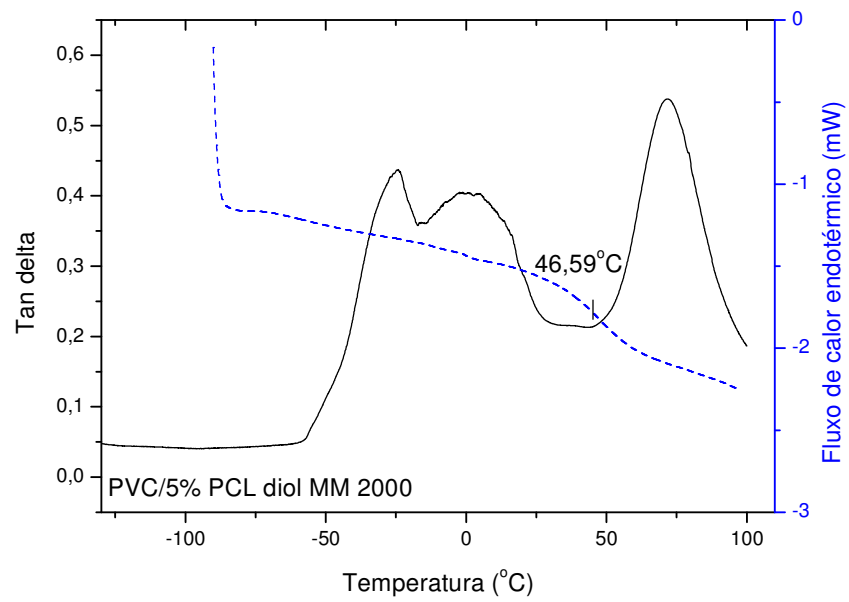
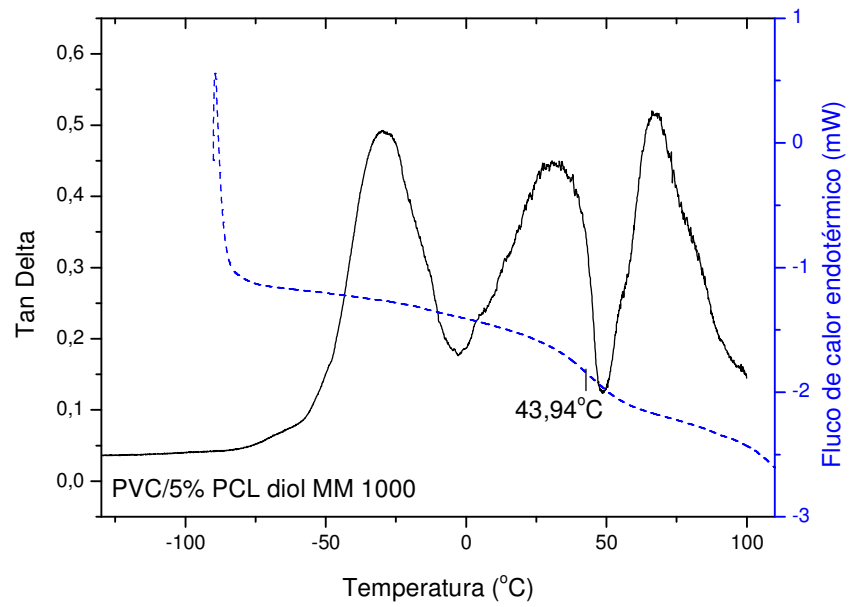
Analisando os resultados de DMA e comparando com a  $T_g$  das misturas obtidas por DSC, constata-se que os valores não são exatamente os mesmos e isto se deve à natureza cinética da temperatura de transição vítrea, da taxa de aquecimento e da frequência utilizada nos ensaios de DSC e DMA além da diferença dos ensaios quanto a mobilidade molecular dos polímeros aqui analisados.



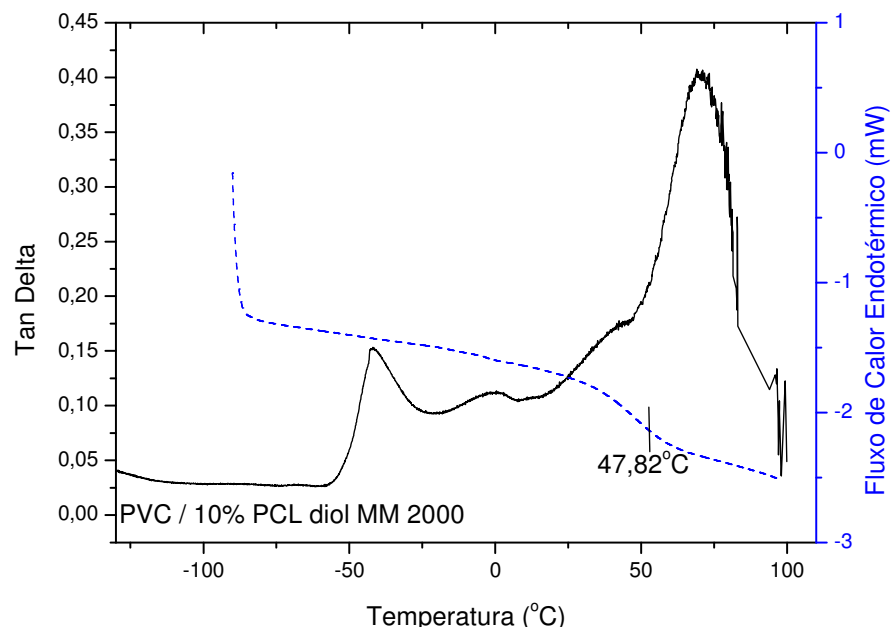
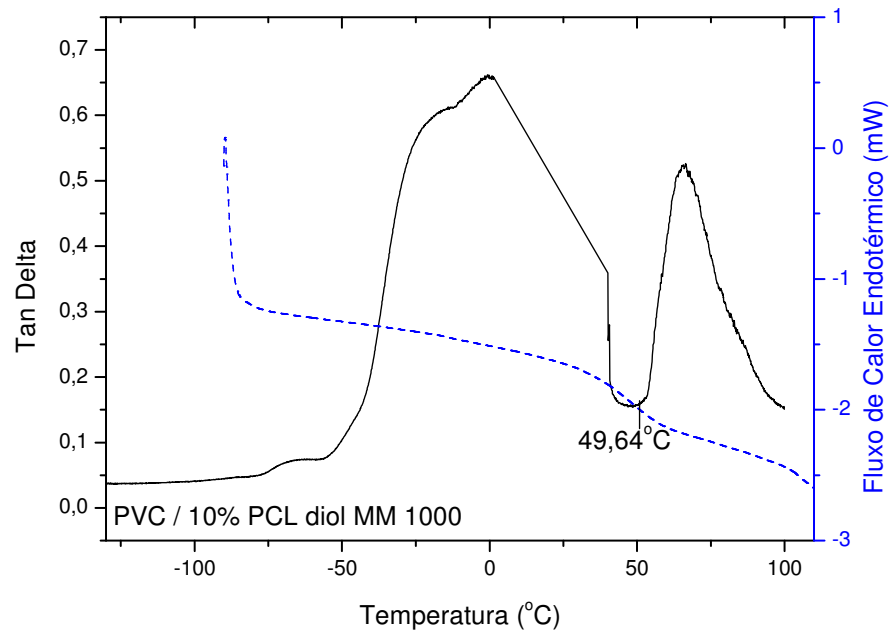
**Figura 29: Resultados de  $T_g$  e tan delta da mistura de PVC com 10% de DOP.**



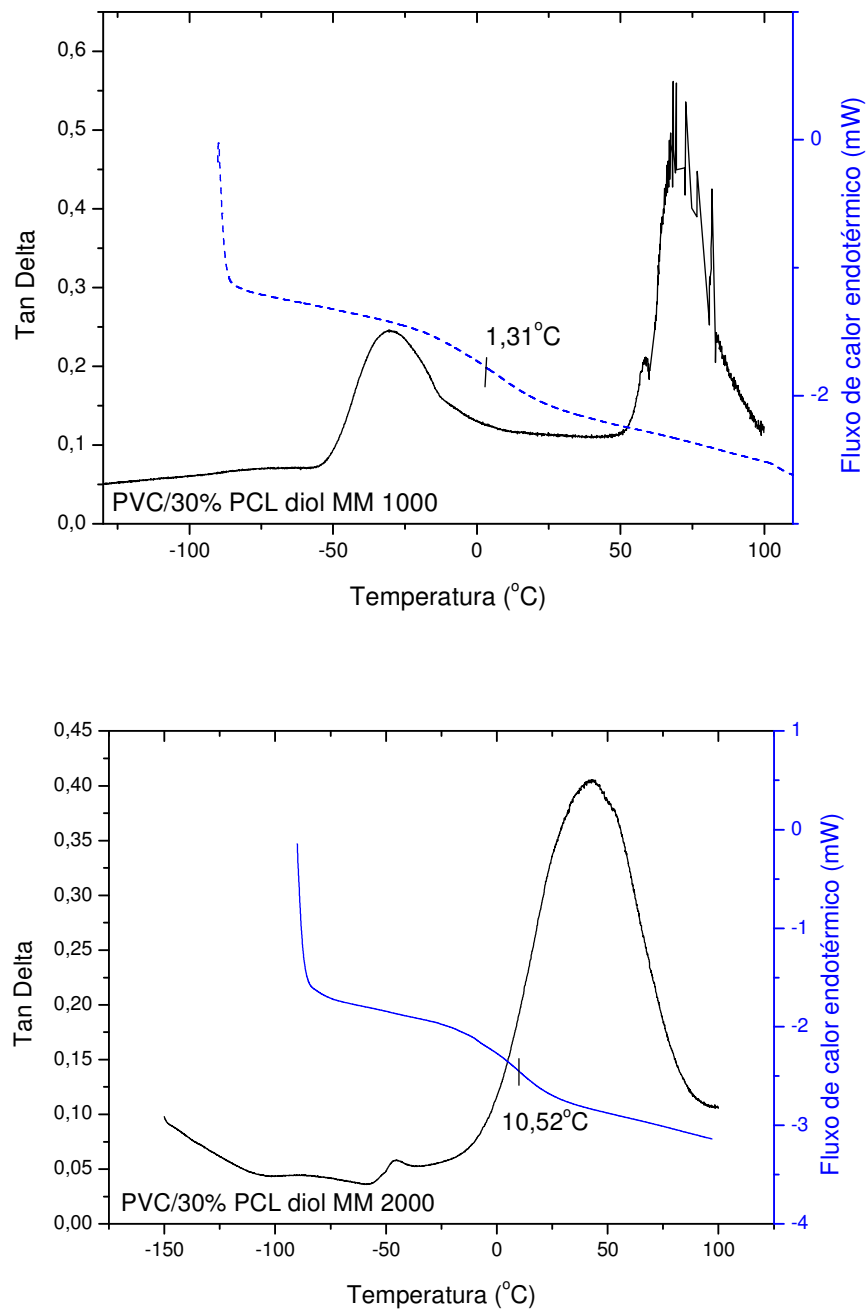
**Figura 30: Resultados de  $T_g$ , e tan delta da mistura de PVC com 30% de DOP.**



**Figura 31: Resultados de  $T_g$  e tan delta da mistura de PVC com 5% de PCL diol com MM 1000 e 2000.**



**Figura 32: Resultados de Tg e tan delta da mistura de PVC com 10% de PCL diol com MM 1000 e 2000.**



**Figura 33: Resultados de  $T_g$  e tan delta da mistura de PVC com 30% de PCL diol MM 1000 e 2000.**

Observa-se que os resultados de DMA apresentam mais de uma temperatura de transição para os sistemas PVC/PCL, indicando que o comportamento destas misturas é diferente sobre este ensaio. A presença de ruído nas curvas deve-se a pequena espessura dos filmes analisados.

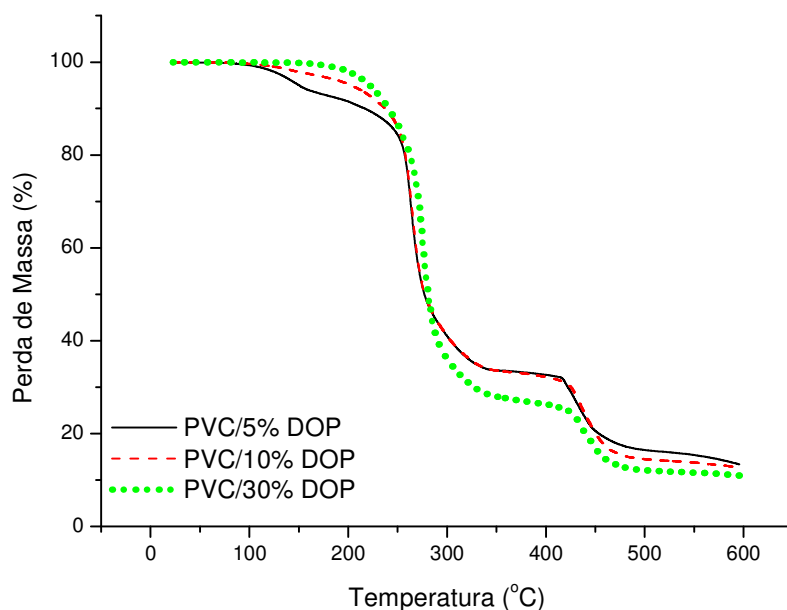
### 6.2.3. Termogravimetria

Neste estudo, o ensaio de TG foi realizado para avaliar a estabilidade térmica das misturas de PVC com DOP e com diferentes PCL. Os resultados obtidos neste ensaio encontram-se registrados na Tabela 14 no qual apresenta as temperaturas de degradação (determinadas no ponto máximo da derivada) e a perda de massa das misturas de PVC com DOP e PCL diol e triol com diferentes massas molares.

Com a realização deste ensaio constatou-se uma perda de massa de aproximadamente 4% a uma temperatura de pico em torno de 140°C nas amostras analisadas, acredita-se que tal fato deve-se a presença de THF na estrutura do PVC. Para as misturas com 30% de plastificante não foi encontrado a presença deste componente, este fato deve estar associado a afinidade que o PVC possui com o THF e que nas misturas com 30% de plastificante o THF migra com maior facilidade durante a obtenção do filme por *casting*, devido o maior volume livre na estrutura do PVC.

A Figura 34 apresenta a curva obtida no ensaio de termogravimetria para a mistura de PVC com 5, 10 e 30% de DOP. A curva assemelha-se a curva do PVC puro no qual se constata a presença de dois picos bem nítidos. Isto indica que o DOP não altera o comportamento de degradação quando em contato com o PVC e as temperaturas de degradação e a perda de massa são muito próximas a temperatura de degradação do PVC puro. Com o aumento da quantidade de DOP na matriz de PVC, observa-se um aumento da temperatura inicial de degradação das misturas [97].

Para as misturas de PVC com PCL constata-se comportamento semelhante para as misturas de PVC com DOP no qual com o aumento da quantidade de plastificante ocorre o aumento da temperatura da perda de massa além de que com o aumento da massa molar para as mesmas quantidades de plastificantes também ocorre o aumento no início da temperatura de degradação para as misturas de PCL diol e triol com diferentes massas molares. Isto indica que tanto o DOP como o PCL não altera significativamente o comportamento térmico de degradação da matriz de PVC, fato este favorável quando levado em consideração o processamento destas misturas [98,99,100].



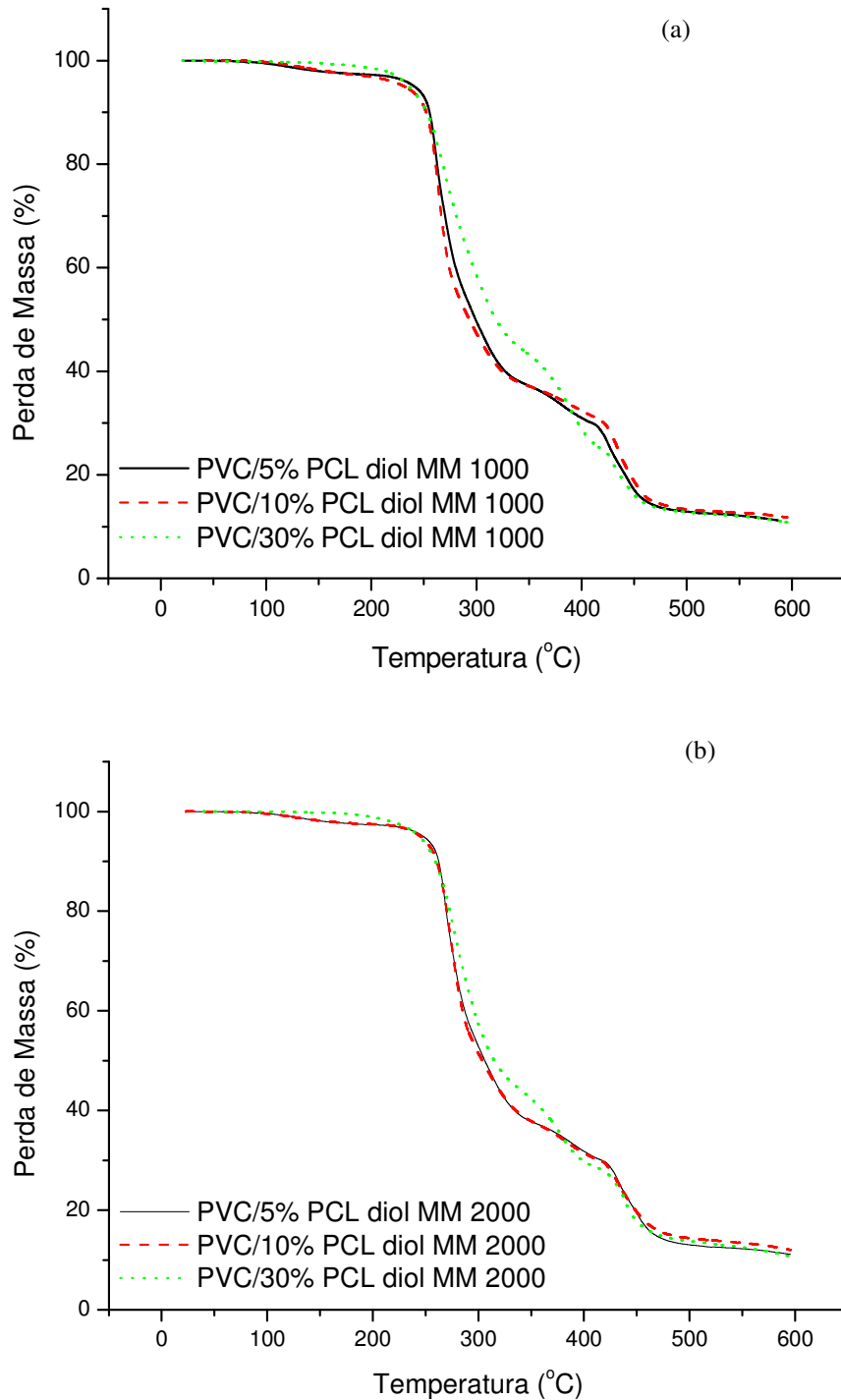
**Figura 34: Curvas de TG das misturas de PVC com (—) 5% de DOP, (---)10% de DOP e (••••) 30% de DOP.**

As Figuras 35 e 36 apresentam o comportamento das misturas de PVC com 5, 10 e 30% do PCL diol e triol, respectivamente, com massas molares diferentes. Observam-se estágios sobrepostos quanto ao comportamento de degradação do PVC, no qual com o PCL na mistura, ocorre a presença de mais um terceiro estágio de degradação sendo intermediário aos estágios característicos do PVC e estes são muito próximos a temperatura de degradação dos PCL's puros, conforme observado pelas amostras puras (Tabela 10). Apesar de não alterar significativamente a temperatura de início de degradação das misturas (em que há a maior perda de massa), constata-se um novo comportamento de degradação para estas misturas.

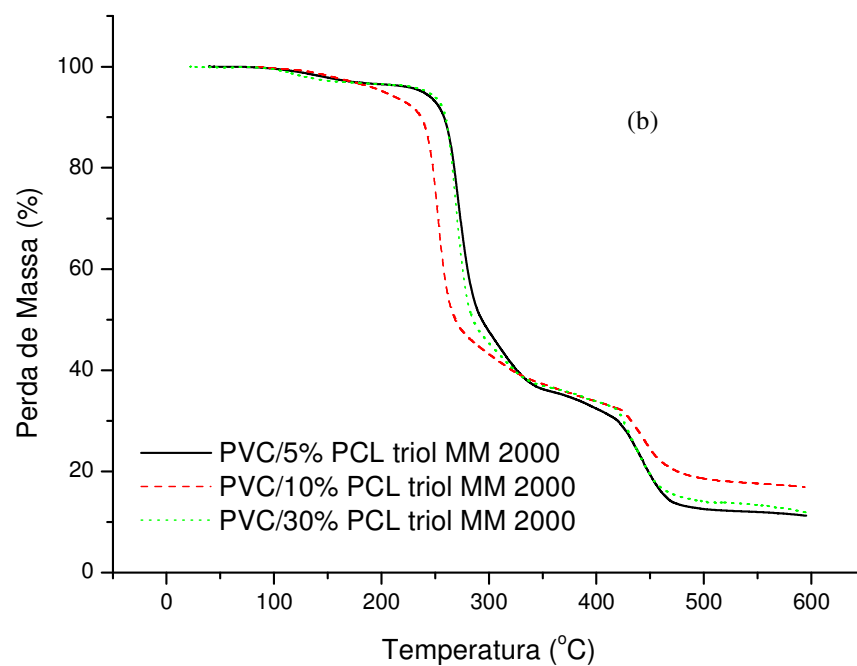
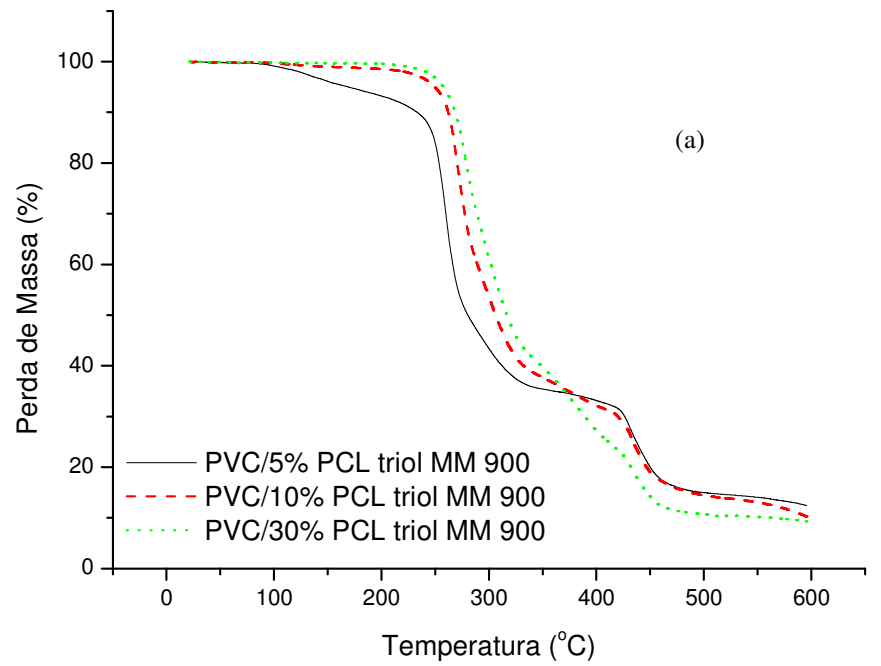
**Tabela 14: Resultado da perda de massa e temperatura de degradação obtida no ensaio de termogravimetria.**

Misturas	Temperaturas de Degradação Máxima (°C)			Perda de Massa (%)		
	T1	T2	T3	M1	M2	M3
<b>PVC puro</b>	255,73	-	438,87	63,52	-	16,98
<b>PVC/5% DOP</b>	263,76	-	430,25	54,14	-	15,03
<b>PVC/10% DOP</b>	264,88	-	434,96	62,71	-	18
<b>PVC/30% DOP</b>	274,82	-	434,97	71,49	-	13,09
<b>PVC/5% PCL D1000</b>	257,17	388,68	431,84	63,10	1,69	17,26
<b>PVC/10% PCLD1000</b>	264,19	386,57	433,67	59,90	6,05	23,94
<b>PVC/30% PCLD1000</b>	269,45	389,43	430,45	55,38	18,80	13,04
<b>PVC/5% PCL D2000</b>	268,81	388,85	433,04	59,65	1,07	24,25
<b>PVC/10% PCLD2000</b>	274,10	383,63	431,24	63,09	7,76	19,74
<b>PVC/30% PCLD2000</b>	275,76	376,79	438,68	54,65	15,75	14,97
<b>PVC/5% PCL T900</b>	259,73	382,95	431,46	63,63	2,64	15,76
<b>PVC/10% PCL T900</b>	271,59	376,97	433,56	62,68	7,43	23,36
<b>PVC/30% PCL T900</b>	278,76	380,13	433,24	58,52	17,87	12,86
<b>PVC/5% PCL T2000</b>	270,84	384,17	433,84	60,78	4,05	19,23
<b>PVC/10% PCLT2000</b>	262,61	363,28	443,93	54,28	5,87	15,67
<b>PVC/30% PCLT2000</b>	285,24	366,22	440,38	56,62	15,50	18,73





**Figura 35: Curvas de TG das misturas de PVC com (a) (—) 5%, (---) 10% e (····) 30% de PCL diol MM 1000; e (b) (—) 5%, (---) 10% e (····) 30% de PCL diol MM 2000.**



**Figura 36: Curvas de TG das misturas de PVC com (a) (—) 5%, (- - -)10% e (· · ·) 30% de PCL triol MM 900 e (b) (—) 5%, (- - -)10% e (· · ·) 30% de PCL triol MM 2000.**

## 6.2.4. Ensaio de Migração Total

### 6.2.4.1. Ensaio de Migração Total com Água

Na Tabela 15, 16 e 17 é apresentado os resultados de migração total (também denominado intumescimento) em água, do PVC puro e das misturas de PVC com os plastificantes DOP e PCL diol e triol (com diferentes massas molares) nas proporções de 5, 10 e 30%. Analisando a Tabela 15, em que são apresentados os resultados obtidos do intumescimento em água nas amostras de PVC puro e com DOP nas proporções de 5, 10 e 30% deste plastificante, apesar das amostras de PVC puro e PVC com 10% de DOP apresentarem maior absorção de água em 264 horas de intumescimento, este valor não chega a 4%, não sendo considerado de risco segundo a legislação da ANVISA[101], pois o DOP não migrou para a água. A União Européia estipula que o limite de migração específica (LME) em alimento para filmes de PVC com DOP é de 18 mg/Kg[102], e de acordo com a Directiva 2002/72[103] a migração de DOP de filmes de PVC deve ser expresso em termos de superfície ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ ). Vale ressaltar que estes valores são considerados em relação ao material retido no solvente quando realizado o ensaio de migração, fato este não possível determinar neste estudo uma vez que o que foi determinado foi a massa da amostra quando exposta no solvente.

**Tabela 15: Resultados obtidos no ensaio de migração total do PVC puro e com 5, 10 e 30% de DOP.**

AMOSTRAS	Intumescimento em água (%)		
	24 horas	168 horas	264 horas
<b>PVC puro</b>	1,4571 ( $\pm 0,1464$ )	2,6107 ( $\pm 0,4336$ )	2,7711 ( $\pm 0,5476$ )
<b>PVC/5% DOP</b>	0,6286 ( $\pm 0,1459$ )	1,1036 ( $\pm 0,3045$ )	1,3247 ( $\pm 0,3538$ )
<b>PVC/10% DOP</b>	1,3492 ( $\pm 0,4001$ )	2,9511 ( $\pm 0,06655$ )	3,4680 ( $\pm 0,2534$ )
<b>PVC/30% DOP</b>	0,0000	- 0,2469 ( $\pm 0,2382$ )	-0,3316 ( $\pm 0,1246$ )

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos das misturas de PVC com 5, 10 e 30% de PCL diol com massa molar 1000 e 2000 g/mol. Observando as médias obtidas constatou-se que a formulação de PVC com 30% de PCL diol de massa molar 1000 g/mol apresentou maior perda de massa para o solvente (em torno de 3%) dentre todas as outras misturas, valor este não significativo.

**Tabela 16: Resultados obtidos no ensaio de intumescimento do PVC com PCL diol de massa molar 1000 e 2000 g/mol.**

AMOSTRAS		Intumescimento em água (%)		
		24 horas	168 horas	264 horas
DIOL(MM 1.000)	PVC/5% PCL	0,6200 ( $\pm$ 0,5525)	- 0,0076 ( $\pm$ 0,3673)	0,1262 ( $\pm$ 0,4380)
	PVC/10% PCL	- 0,7380 ( $\pm$ 0,9925)	- 0,7716 ( $\pm$ 1,3666)	0,3821 ( $\pm$ 0,8624)
	PVC/30% PCL	- 2,6497 ( $\pm$ 1,3519)	- 3,2505 ( $\pm$ 0,4112)	-2,5878 ( $\pm$ 1,1302)
DIOL(MM 2.000)	PVC/5% PCL	0,8694 ( $\pm$ 0,0658)	0,0627 ( $\pm$ 0,3837)	0,4453 ( $\pm$ 1,0287)
	PVC/10% PCL	0,2632 ( $\pm$ 0,1255)	- 0,1331 ( $\pm$ 0,1153)	0,1935 ( $\pm$ 0,1882)
	PVC/30% PCL	- 0,1312 ( $\pm$ 0,2273)	0,1551 ( $\pm$ 0,2687)	- 0,1079 ( $\pm$ 0,5140)

Na Tabela 17 consta os resultados obtidos do PVC com PCL triol com massa molar de 900 e 2000 g/mol. As amostras de massa molar 900, principalmente nas proporções de 10 e 30% de PCL apresentaram maior variação de massa. A formulação com 10% de PCL triol (900 g/mol) apresentou absorção de água em torno de 3% para o tempo de 264 horas de imersão em água. Isto ocorre devido ao PCL triol apresentar maior número de hidroxilas na estrutura, propiciando maior absorção de água devido a semelhança de polaridade. Já para a formulação de PVC com 30% de PCL triol de mesma massa molar, ocorreu a diminuição da massa da amostra para o solvente, estando relacionado com a saturação do PCL na amostra como comentado anteriormente na amostra de PVC com PCL diol.

**Tabela 17: Resultados obtidos no ensaio de intumescimento do PVC com PCL triol de massa molar 900 e 2000 g/mol.**

AMOSTRAS		Intumescimento em água (%)		
		24 horas	168 horas	264 horas
TRIOL(MM 900)	PVC/5% PCL	- 0,3799 ( $\pm$ 0,3733)	- 0,1312 ( $\pm$ 0,2273)	- 0,2610 ( $\pm$ 1,2452)
	PVC/10% PCL	0,1694 ( $\pm$ 1,6849)	2,4299 ( $\pm$ 0,9771)	3,2639 ( $\pm$ 0,5349)
	PVC/30% PCL	- 2,3652 ( $\pm$ 1,2584)	- 4,3954 ( $\pm$ 1,2729)	- 5,1133 ( $\pm$ 1,5447)
TRIOL (MM2000)	PVC/5% PCL	0,2912 ( $\pm$ 0,3047)	1,1291 ( $\pm$ 0,3035)	0,1016 ( $\pm$ 0,1760)
	PVC/10% PCL	1,4228 ( $\pm$ 0,2135)	1,9198 ( $\pm$ 0,1955)	1,8879 ( $\pm$ 0,1957)
	PVC/30% PCL	-0,3986 ( $\pm$ 0,3459)	- 0,6082 ( $\pm$ 0,6257)	- 0,3141 ( $\pm$ 0,2911)

#### 6.2.4.2. Ensaio de Migração Total com Heptano

Os resultados de intumescimento em n-heptano das amostras com 5, 10 e 30% de DOP e dos PCL's diol e triol com diferentes massas molares estão apresentadas nas Tabelas 18, 19 e 20, respectivamente.

Analisando a Tabela 18, não são observados valores significativos de absorção de PVC puro e de PVC com DOP em n-heptano em pequenas porcentagens, já com a formulação de PVC com 30% de DOP constata-se a perda de massa de mais de 10% para o ensaio de intumescimento de 24 horas, seguido de aproximadamente 12% para o ensaio em 168 horas de imersão. Apesar do PVC e DOP serem polares e o solvente ser apolar, acredita-se que a saturação de DOP no PVC propicia a perda de plastificante da matriz de PVC para o solvente. Esta migração de plastificante também foi observado por Taverdet e colaboradores [104], em outros solventes como azeite de oliva e soluções intravenosas, demonstrando preocupação

quanto a utilização de filmes de PVC/DOP, por exemplo, em alimentos e brinquedos [105,106].

**Tabela 18: Resultados obtidos do ensaio de intumescimento em n-heptano de PVC puro e com DOP.**

AMOSTRAS	Intumescimento em heptano (%)	
	24 horas	168 horas
<b>PVC puro</b>	0,3732 ( $\pm$ 0,3412)	- 0,0609 ( $\pm$ 0,1178)
<b>PVC/5% DOP</b>	0,0998 ( $\pm$ 0,1211)	- 0,2482 ( $\pm$ 0,1828)
<b>PVC/10% DOP</b>	0,0722 ( $\pm$ 0,1387)	- 0,9151 ( $\pm$ 0,1230)
<b>PVC/30% DOP</b>	- 10,7265 ( $\pm$ 1,0187)	- 12,7265 ( $\pm$ 0,5786)

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos nas formulações de PVC com PCL diol com massas molares de 1000 e 2000 g/mol. Observa-se que as maiores alterações encontra-se em 168 horas de análise, mas estas alterações não são significativas, mostrando que o PVC com PCL diol com diferentes massas molares não são modificadas com a presença do solvente n-heptano. Acredita-se que isto ocorra devido a afinidade química que ocorre entre a matriz de PVC e o PCL como observado por Clark e colaboradores nos estudos da obtenção da blenda de PVC com PCL com massa molar ponderal média de 33.000 g/mol[107].

Análise semelhante aos resultados obtidos com PVC plastificado com PCL diol foi constatado com as misturas de PVC com PCL triol com massas molares de 900 e 2000 g/mol (Tabela 20). Mostrando que apesar da diferença de polaridade entre a mistura polimérica e o solvente, na porcentagem de 30% ocorre um leve aumento da massa molar, mas este não chega a 4% de absorção para a mistura de 30% de PCL triol com massa molar 2000 g/mol e de perda de massa para a mistura de 10% de PCL diol com massa molar 900 g/mol.

**Tabela 19: Resultados obtidos do ensaio de intumescimento em n-heptano de PVC com PCL diol com massa molar de 1000 e 2000 g/mol em diferentes porcentagens.**

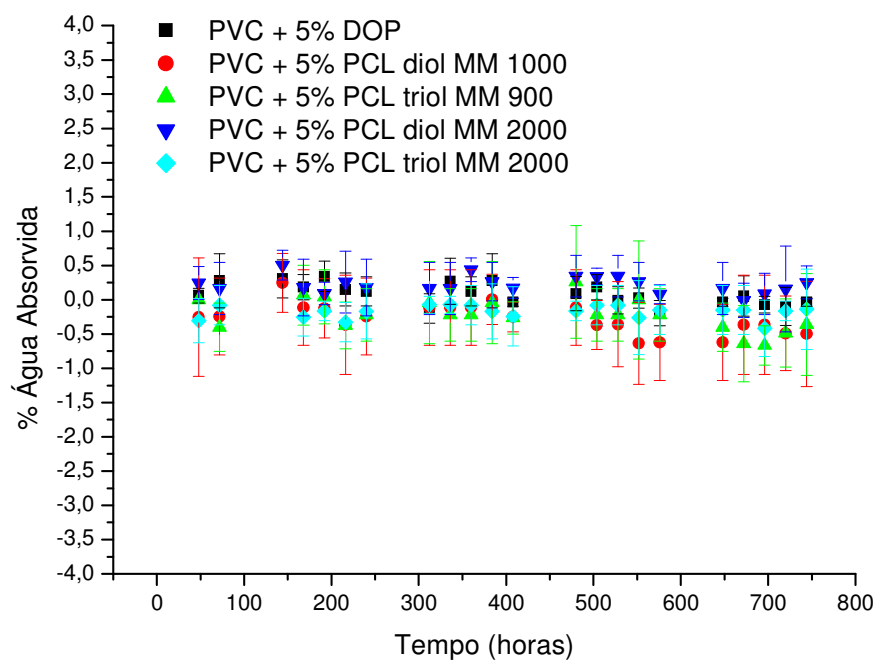
AMOSTRAS		Intumescimento em heptano (%)	
		24 horas	168 horas
DIOL(MM 1.000)	PVC/5% PCL	0,4991 ( $\pm$ 0,2634)	0,7327 ( $\pm$ 0,1223)
	PVC/10% PCL	0,1904 ( $\pm$ 0,3299)	- 3,6875 ( $\pm$ 1,3960)
	PVC/30% PCL	0,9249 ( $\pm$ 0,2618)	- 0,6501 ( $\pm$ 0,8180)
DIOL(MM 2.000)	PVC/5% PCL	0,9564 ( $\pm$ 0,7547)	0,3562 ( $\pm$ 0,7936)
	PVC/10% PCL	- 0,0870 ( $\pm$ 0,1507)	0,3410 ( $\pm$ 0,2955)
	PVC/30% PCL	1,2561 ( $\pm$ 0,2346)	3,3124 ( $\pm$ 1,3479)

#### 6.2.4.3. Ensaio de Absorção de Água em Atmosfera Saturada

No ensaio de absorção de água em atmosfera saturada a temperatura ambiente, os resultados obtidos das amostras de PVC com DOP, PCL diol e triol com diferentes massas molares são apresentadas nas Figuras 37, 38 e 39. A Figura 37 apresenta os resultados das misturas de PVC com os plastificantes estudados na concentração de 5%. Constata-se o mesmo comportamento do DOP na matriz de PVC quando comparado a policaprolactona diol ou triol com diferentes massas molares, não apresentando diferenças significativas quando as amostras foram expostas a atmosfera saturada de água. Nos estudos de Burgos e colaboradores [108] em que plastificou o PVC com o di-isononil-1,2 dicarboxilato de cicloexano e citrato de acetil tributil também não foi observado alterações significativas no ensaio de absorção de água saturada com 2% em peso de formaldeído.

**Tabela 20: Resultados obtidos do ensaio de intumescimento em n-heptano de PVC com PCL triol com massa molar de 900 e 2000 g/mol em diferentes porcentagens.**

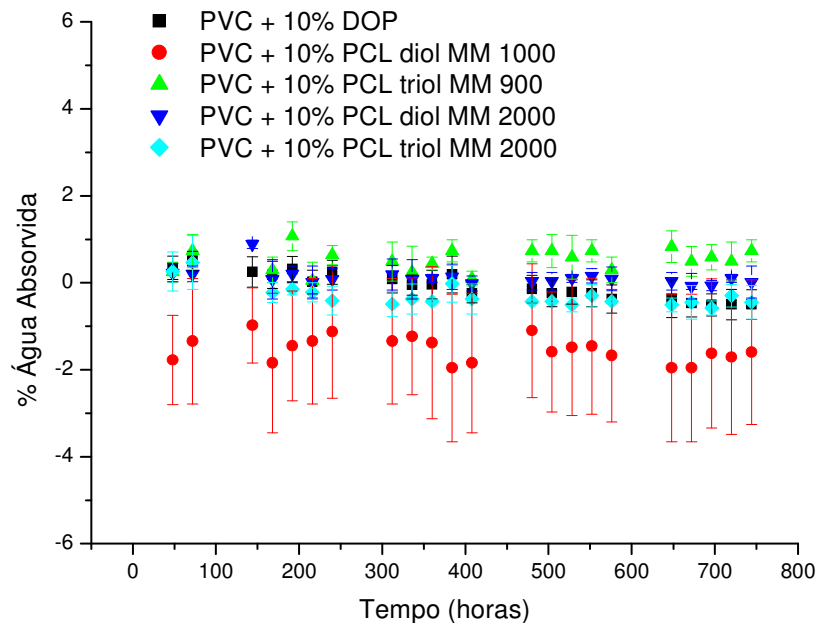
AMOSTRAS		Intumescimento em heptano (%)	
		24 horas	168 horas
TRIOLO (MM 900)	PVC/5% PCL	0,4125 ( $\pm$ 0,3617)	0,6377 ( $\pm$ 0,6788)
	PVC/10% PCL	0,4684 ( $\pm$ 0,7323)	- 1,0340 ( $\pm$ 0,7035)
	PVC/30% PCL	2,0269 ( $\pm$ 0,4866)	2,4340 ( $\pm$ 0,5472)
TRIOLO (MM 2.000)	PVC/5% PCL	0,2269 ( $\pm$ 0,2449)	0,0647 ( $\pm$ 0,1121)
	PVC/10% PCL	0,3689 ( $\pm$ 0,5674)	- 0,0848 ( $\pm$ 0,2456)
	PVC/30% PCL	2,2513 ( $\pm$ 0,4628)	3,1236 ( $\pm$ 0,9387)



**Figura 37: Resultados obtidos do ensaio de absorção de água saturada das misturas de PVC com 5% de plastificante.**



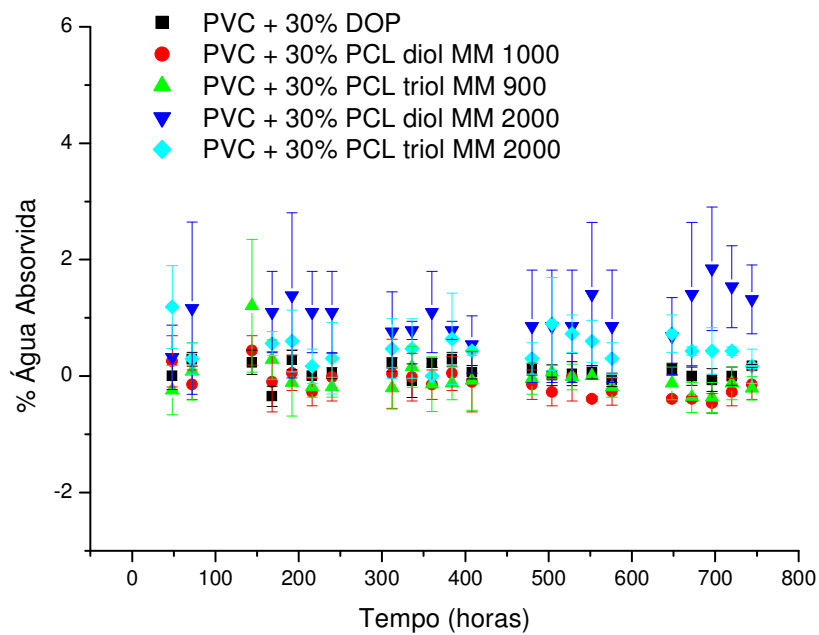
Analisando a Figura 38 e 39, no qual apresenta os resultados das misturas de PVC com DOP e PCL diol e triol na concentração de 10% e 30% também não foi observado variações significativas quanto absorção de água em atmosfera saturada.



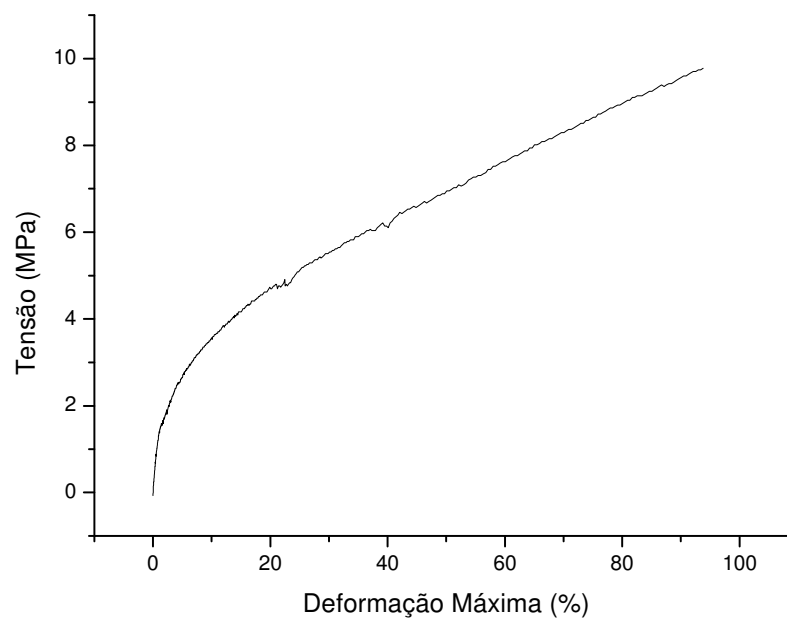
**Figura 38: Resultados obtidos do ensaio de absorção de água em atmosfera saturada das misturas de PVC com 10% de plastificante.**

### 6.2.5. Propriedades Mecânicas

Os filmes de PVC com os plastificantes deste estudo e o PVC puro, obtidos por *casting*, foram caracterizados através do ensaio de tração sendo analisado os resultados de resistência à tração máxima, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade. O comportamento típico da curva de tensão x deformação para o PVC plastificado é mostrada na Figura 40. A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos neste ensaio. Os filmes de PVC puro apresentaram propriedades mecânicas de tração muito próximas a apresentada na literatura [12]. Quando adicionado DOP à matriz de PVC observa-se uma diminuição da resistência à tração e do módulo de elasticidade e aumento do alongamento com o aumento da quantidade de plastificante. Este fato já era esperado, uma vez que como já comentado anteriormente, o plastificante diminui a energia coesiva entre as moléculas de PVC, neste caso a redução do módulo de elasticidade para a formulação com 30% de DOP chega a aproximadamente 95%.

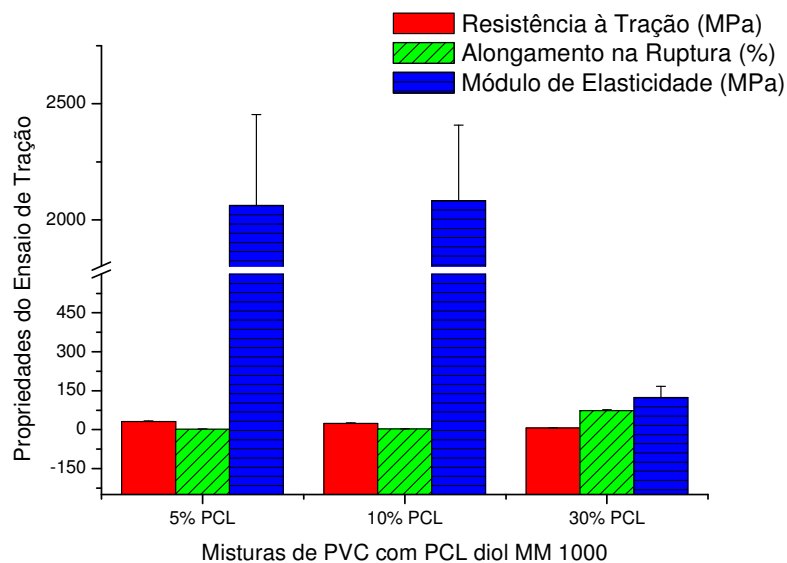


**Figura 39: Resultados obtidos do ensaio de absorção de água em atmosfera saturada das misturas de PVC com 30% de plastificante.**



**Figura 40: Comportamento da curva de PVC com 30% PCL diol MM 1000 g/mol em relação ao ensaio de tração.**

Comparando os resultados das misturas de PVC com DOP constata-se o mesmo comportamento para as misturas de PVC com PCL triol e diol com diferentes massas molares. Para tanto, a Figura 41 apresenta os resultados obtidos das misturas de PVC com PCL diol de massa molar de 1000g/mol (os demais gráficos estão apresentados no anexo 2). Estes resultados obtidos no ensaio de tração também foram observados por Semsarzadeh e colaboradores [109] em seus estudos de plastificação do PVC com óleo de soja epoxidado.



**Figura 41: Resultados do ensaio de tração para as misturas de PVC com PCL diol com massa molar de 1000 g/mol.**

### 6.2.6. Biodegradação

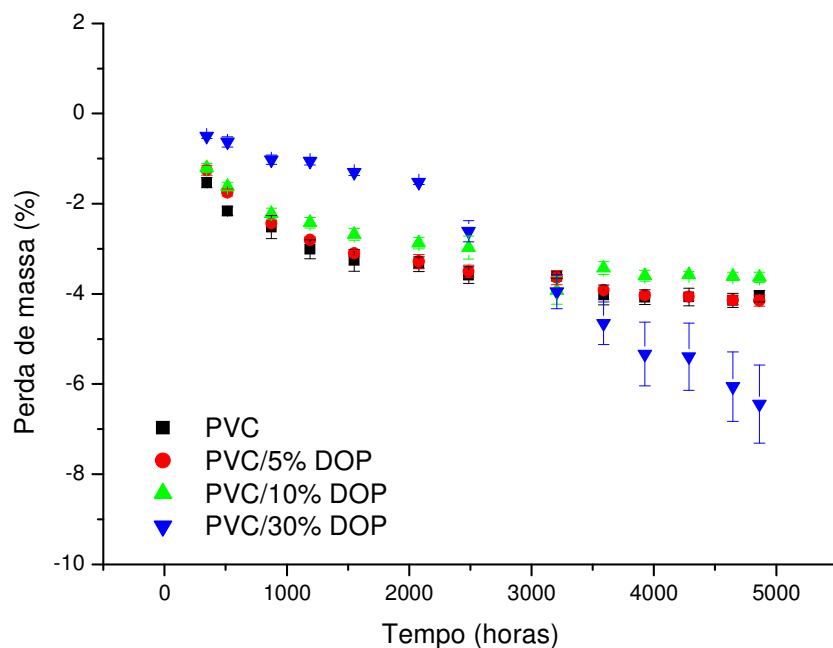
As amostras de PVC puro, e as misturas de PVC com DOP e PCL (diol e triol) com diferentes massas molares foram enterradas em solo compostado com o intuito de analisar o comportamento da biodegradação destas misturas, os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

**Tabela 21: Resultados obtidos do ensaio de tração para os filmes de PVC puro e PVC com os plastificantes.**

<b>Misturas</b>	<b>Resistência à Tração Máxima (MPa)</b>	<b>Deformação Máxima (%)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>
<b>PVC puro</b>	44,19 ( $\pm 3,41$ )	3,67( $\pm 0,42$ )	2716,34( $\pm 163,35$ )
<b>PVC/5% DOP</b>	44,52( $\pm 2,27$ )	3,55 ( $\pm 0,79$ )	2207,02 ( $\pm 189,08$ )
<b>PVC/10% DOP</b>	29,39( $\pm 4,97$ )	1,85( $\pm 1,06$ )	2057,44( $\pm 344,31$ )
<b>PVC/30% DOP</b>	10,56( $\pm 3,24$ )	93,24( $\pm 4,53$ )	148,23( $\pm 39,40$ )
<b>PVC/5% PCL diol MM 1000</b>	31,02( $\pm 3,29$ )	1,92 ( $\pm 0,45$ )	2062,01( $\pm 391,09$ )
<b>PVC/10% PCL diol MM 1000</b>	23,85( $\pm 3,10$ )	2,26( $\pm 0,52$ )	2082,97( $\pm 324,60$ )
<b>PVC/30% PCL diol MM 1000</b>	6,29( $\pm 0,42$ )	72,63( $\pm 3,55$ )	123,82( $\pm 43,65$ )
<b>PVC/5% PCL diol MM 2000</b>	37,46( $\pm 5,66$ )	2,79( $\pm 0,72$ )	1480,81( $\pm 367,25$ )
<b>PVC/10% PCL diol MM 2000</b>	33,55( $\pm 3,31$ )	3,35( $\pm 1,01$ )	1993,48( $\pm 181,29$ )
<b>PVC/30% PCL diol MM 2000</b>	8,76( $\pm 1,64$ )	90,33( $\pm 4,45$ )	140,98( $\pm 49,39$ )
<b>PVC/5% PCL triol MM 900</b>	40,24( $\pm 4,13$ )	1,85 ( $\pm 0,55$ )	2154,11( $\pm 697,19$ )
<b>PVC/10% PCL triol MM 900</b>	35,54( $\pm 2,97$ )	3,42( $\pm 0,61$ )	1935,67( $\pm 378,62$ )
<b>PVC/30% PCL triol MM 900</b>	8,46( $\pm 0,49$ )	82,16( $\pm 3,27$ )	136,42( $\pm 51,25$ )
<b>PVC/5% PCL triol MM 2000</b>	38,64( $\pm 4,98$ )	3,02( $\pm 0,91$ )	1582,19( $\pm 339,98$ )
<b>PVC/10% PCL triolMM 2000</b>	31,54( $\pm 4,49$ )	4,67( $\pm 0,93$ )	1428,41( $\pm 196,64$ )
<b>PVC/30% PCL triolMM 2000</b>	8,28( $\pm 2,08$ )	102,87( $\pm 9,61$ )	157,41( $\pm 36,87$ )

### 6.2.6.1. Variação de Massa

A variação de massa é comumente utilizada na caracterização da degradação de polímeros biorreabsorvíveis [110]. O PCL apesar de biodegradável é um dos polímeros que apresentam maior tempo para o início da biodegradação devido a grande quantidade de grupos  $\text{CH}_2$  no qual apresentam maior força de ligação e ausência de carbonos terciários [111], principalmente quando comparado a outros polímeros biodegradáveis como P(3HB) e P(3HB-co-3HV) [112], sendo vantajoso quando comparado aos polímeros sintéticos como PE, PA e PVC. A Figura 42 apresenta os dados de perda de massa para o PVC puro e para as misturas de PVC com 5, 10 e 30% de DOP.

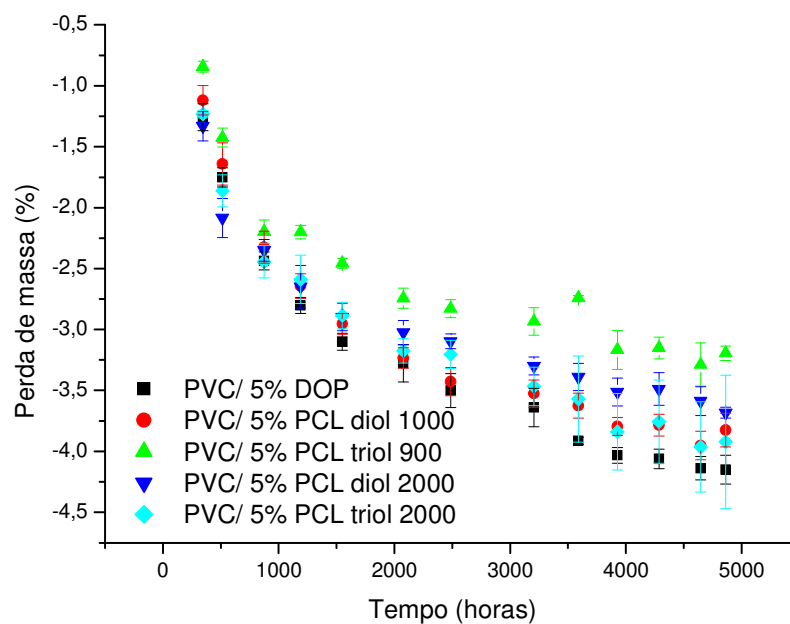


**Figura 42: Dados de perda de massa (%) para as amostras de PVC puro e PVC com 5, 10 e 30% de DOP.**

Constata-se que ocorre uma pequena perda de massa com o PVC puro e com 5 e 10% de DOP, não sendo superior a 4% após aproximadamente 3000 horas em contato com solo compostado. Como observado por Rasera e colaboradores [113], o PVC puro quando em contato com microorganismos apresenta variação de massa, indicando alteração da estrutura,

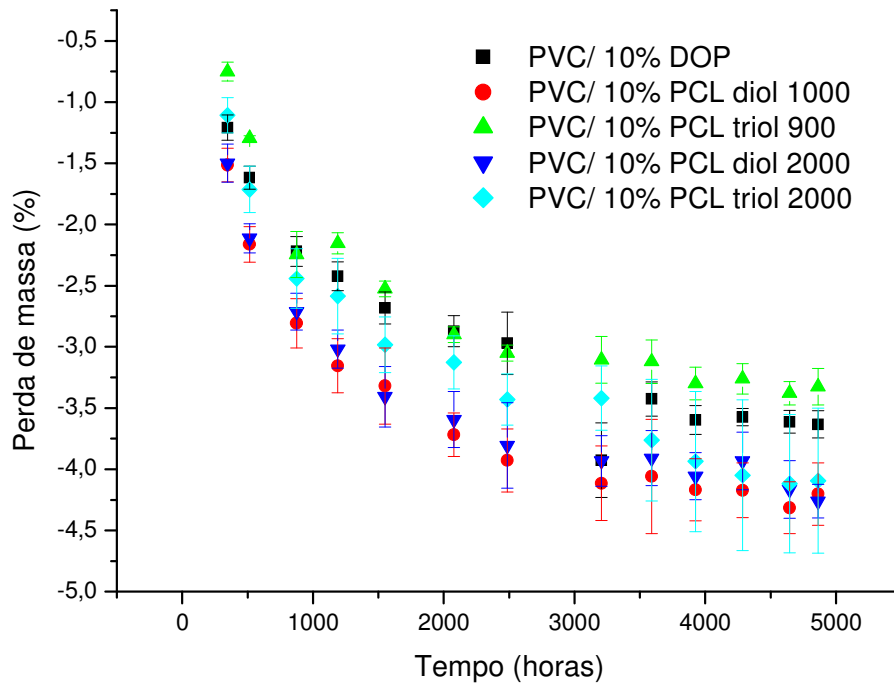
principalmente com a presença de fungos do que bactérias. Já com o aumento da quantidade de DOP, a quantidade de massa perdida nas amostras foi de aproximadamente 7%.

As Figuras 43 e 44 apresentam o comportamento das misturas em contato com o solo compostado das formulações de PVC com 5 e 10 % de plastificante em solo compostado, no qual a quantidade de plastificante não propiciou alterações significativas nestas misturas, não passando de 4% como observado nas misturas de PVC com DOP.



**Figura 43: Dados de perda de massa (%) para as amostras de PVC com 5% de plastificante.**

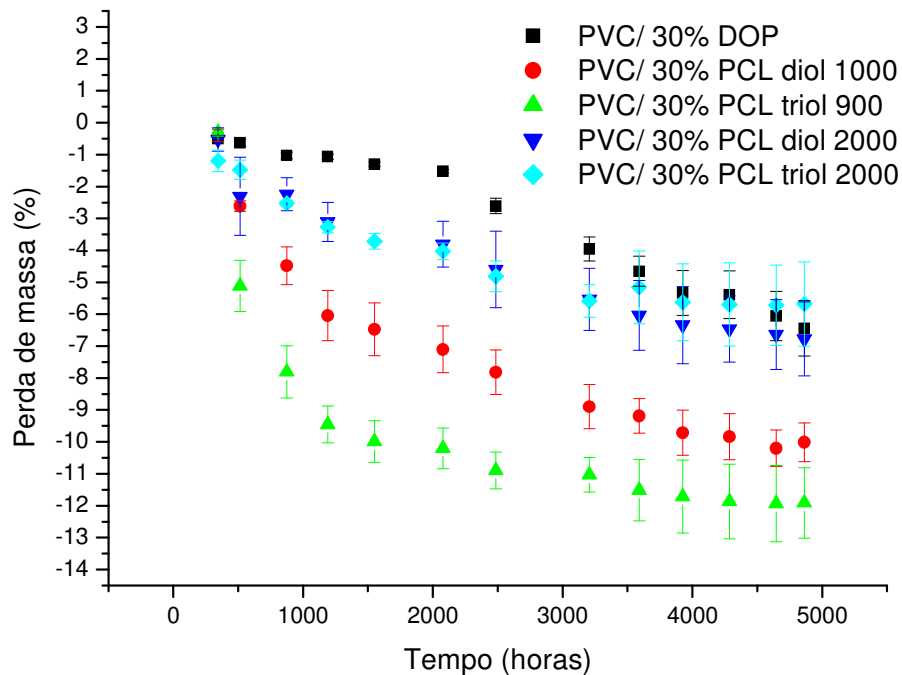
Já para as misturas de PVC com 30% de plastificante (Figura 45) constata-se maior perda de massa principalmente para as misturas com PCL de massa molar de 1000 g/mol para o PCL diol e de 900 g/mol para o PCL triol. Acredita-se que tal fato ocorra devido a facilidade de decomposição de estruturas de menor massa molar pelos microorganismos. Provavelmente, com um maior tempo de decomposição as demais misturas com PCL deverão também ser degradadas pelos microorganismos do solo.



**Figura 44: Dados de perda de massa (%) para as amostras de PVC com 10% de plastificante.**

#### 6.2.6.2. Caracterização Visual

Analisando as fotografias das amostras que estavam no solo compostado não é possível observar alterações significativas de decomposição uma vez que as amostras parecem intactas, mas é possível observar maior rigidez das amostras e pequenas fissuras na superfície das amostras com maior quantidade de plastificante. A Figura 46 apresenta as fotografias das amostras de PVC puro, e do PVC com 30% de PCL diol com massa molar 1000 e 2000 g/mol antes de serem enterradas no solo compostado e com 4646 horas em contato com o solo. As demais amostras encontram-se no anexo 3.



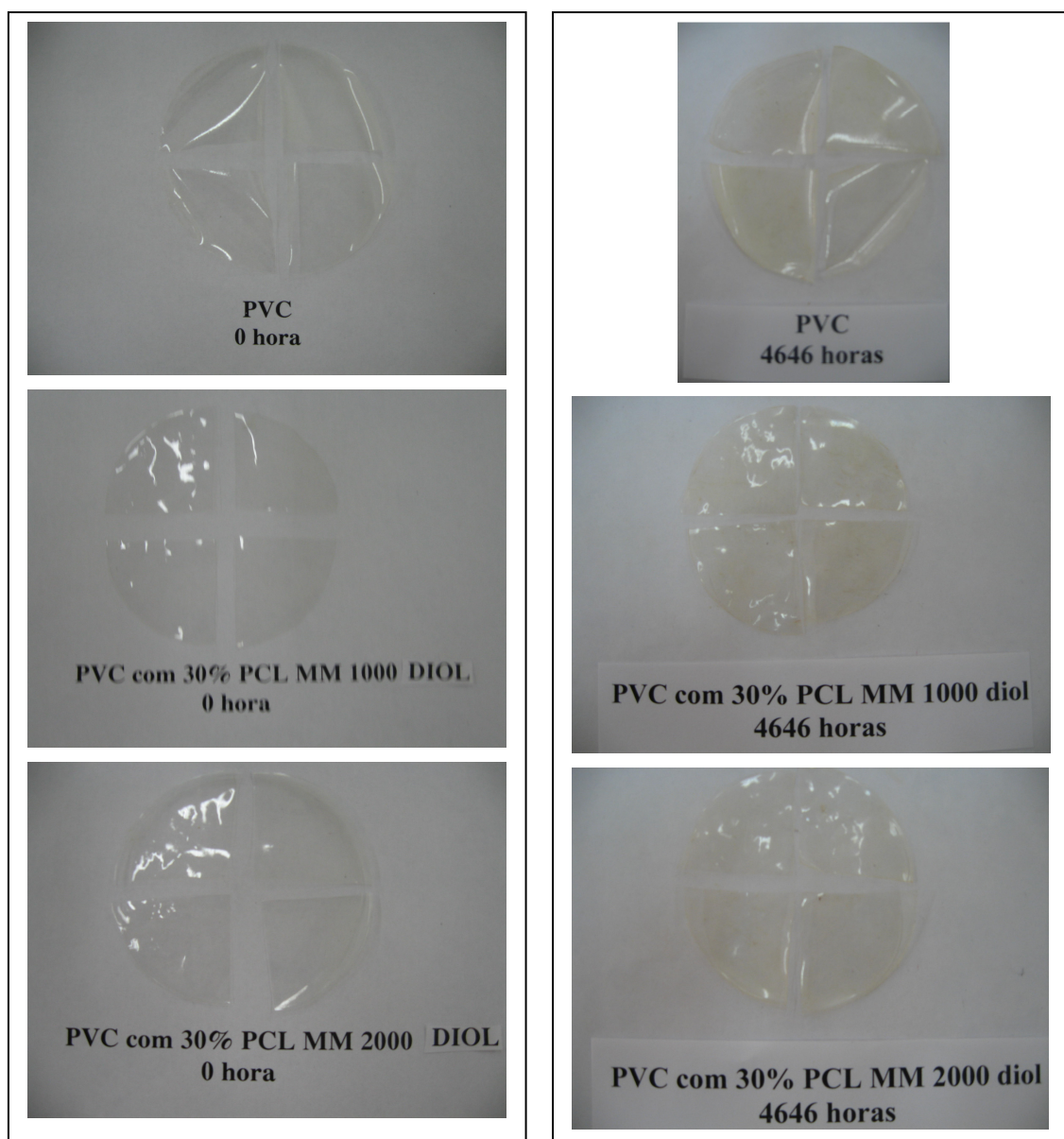
**Figura 45: Dados de perda de massa (%) para as amostras de PVC com 30% de plastificante.**

### 6.2.6.3. Propriedades Térmicas

Com o ensaio de envelhecimento em solo compostado foi possível obter as temperaturas de degradação térmica no qual foi utilizada para esta análise a temperatura de pico obtido com a derivada da curva do ensaio de TG e a perda de massa para cada amostra. As amostras foram analisadas após 4862 horas de ensaio de biodegradação e os resultados encontram-se compilados na Tabela 22.

Analisando a Tabela 22 percebe-se que os dois picos característicos do PVC não apresentaram alterações significativas e o pico observado nas misturas de PVC com PCL (Tabela 14) não foram encontrados no ensaio de TG após a biodegradação. Isto indica que apesar das amostras não apresentarem grandes alterações físicas (como comentado no item 6.2.6.2), houve alterações na estrutura, uma vez que o PCL foi absorvido pelos microorganismos do solo compostado.





**Figura 46: Imagens dos filmes antes e após 4646 horas em solo compostado.**

### **6.2.7. Caracterização das Misturas Processadas**

Com base nos resultados dos filmes obtidos por *casting*, as misturas de PVC com plastificante foram preparadas através do emprego de um misturador intensivo. Vale ressaltar que os aditivos líquidos são adicionados a resina de PVC quando a temperatura do sistema chega a 60°C com o intuito de facilitar a mistura e não formar aglomerados. Como a PCL diol

e triol com massa molar 2000 g/mol apresentam-se com característica de cera, ou seja, não é líquido como o DOP, a PCL foi adicionada ao início do processo de mistura.

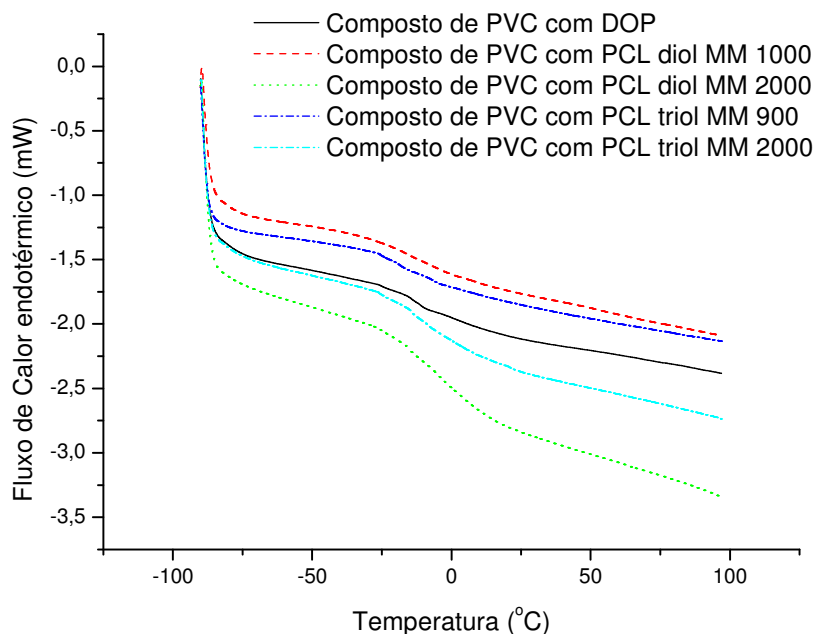
Depois de obtido o composto, os mesmos foram processados na extrusora de filmes. O processo da formulação de PVC com DOP ocorreu normalmente sem dificuldade de processamento além de ser mantidos os parâmetros de processamento.

#### 6.2.7.1. DSC

Os resultados obtidos de DSC das formulações de PVC plastificado na extrusora encontram-se na Figura 47. Constata-se que o PVC plastificado com o PCL diol e triol com massa molar 1000 e 900 g/mol apresentaram menor  $T_g$ , sendo de aproximadamente  $-18^{\circ}\text{C}$ , não tendo variações significativas entre um PCL e outro. Já para as massas molares de 2000 g/mol diol e triol apresentaram  $T_g$  igual a  $-4,65$  e  $-13,84^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Para o composto de PVC com DOP a  $T_g$  foi de  $-14,25^{\circ}\text{C}$ . Os compostos com PCL de menor massa molar apresentaram menor  $T_g$  uma vez que, segundo a teoria de plastificação, as macromoléculas do plastificante possuem maior facilidade de estar entre as macromoléculas do PVC devido o menor tamanho das macromoléculas e conseqüentemente diminuïrem as forças dipolo-dipolo do PVC. Conforme observado, a  $T_g$  foi aproximadamente 22% menor quando comparado ao composto de PVC com DOP.

**Tabela 22: Resultados obtidos no ensaio de degradação térmica das amostras de PVC puro e PVC com plastificante após ensaio de biodegradação.**

<b>MISTURAS</b>	<b>Temperaturas de Degradação Máxima (°C)</b>		<b>Perda de Massa (%)</b>	
	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>
<b>PVC puro</b>	267,84	437,36	56,19	17,97
<b>PVC/5% DOP</b>	270,14	438,07	59,36	18,19
<b>PVC/10% DOP</b>	271,63	436,23	60,98	17,70
<b>PVC/30% DOP</b>	279,76	442,01	70,95	14,09
<b>PVC/5% PCL D1000</b>	276,92	444,92	58,45	19,86
<b>PVC/10% PCLD1000</b>	270,16	438,87	61,34	17,56
<b>PVC/30% PCLD1000</b>	282,97	442,65	66,54	17,73
<b>PVC/5% PCL D2000</b>	292,59	444,68	58,88	21,62
<b>PVC/10% PCLD2000</b>	270,87	443,71	61,12	19,16
<b>PVC/30% PCLD2000</b>	307,19	465,36	66,38	17,63
<b>PVC/5% PCL T900</b>	268,92	431,44	57,77	17,24
<b>PVC/10% PCL T900</b>	270,85	445,55	61,44	19,50
<b>PVC/30% PCL T900</b>	304,67	469,90	67,91	16,17
<b>PVC/5% PCL T2000</b>	364,91	440,50	58,24	17,89
<b>PVC/10% PCLT2000</b>	272,26	443,13	60,49	17,62
<b>PVC/30% PCLT2000</b>	280,23	441,56	64,88	18,78



**Figura 47: Resultados obtidos por DSC dos filmes processados de PVC com DOP e PCL diol e triol com diferentes massas molares.**

Quando comparado os resultados do composto de PVC com PCL triol de massa molar 2000 g/mol com o composto de PVC plastificado com DOP as alterações da  $T_g$  não foram significativas, mas para as misturas com PCL diol de mesma massa molar a  $T_g$  reduziu 70% considerando a mesma comparação. Acredita-se que tal alteração deva-se a estrutura do PCL diol com esta massa molar, no qual a organização espacial (linear) (Figura 5) propicia maior contato do PVC com o PCL quando comparado com o PCL triol (Figura 6) de mesma massa molar.

#### 6.2.7.2. TG

Após o processamento dos compostos de PVC com plastificante foi realizado o ensaio de TG e os dados estão apresentados na Tabela 23, no qual constam os valores obtidos de temperatura de degradação no ponto máximo da derivada e a perda de massa dos compostos.

No composto de PVC com DOP foi constatada uma terceira temperatura de pico quando comparado ao filme obtido por *casting*, acredita-se que tal pico seja relativo ao aditivo incorporado ao composto com o objetivo de atuar como co-estabilizante da formulação

(drapex). Para as demais formulações não foi observado quantidades significativas destes aditivos.

Para as demais formulações de PVC com diferentes PCL's foram observadas as mesmas características dos filmes obtidos por *casting*, ou seja, dois picos característicos do PVC e um terceiro (intermediário) referente ao PCL, sendo que estes picos apresentaram um aumento de aproximadamente 8% da temperatura de pico de degradação.

**Tabela 23: Resultados da perda de massa e temperatura de degradação obtida no ensaio de termogravimetria para os compostos processados de PVC com plastificantes.**

Compostos	Temperaturas de Degradação Máxima (°C)			Perda de Massa (%)		
	T1	T2	T3	M1	M2	M3
<b>PVC/DOP</b>	207,03	286,79	445,52	5,78	74,07	19,19
<b>PVC/PCLdiolMM1000</b>	284,44	388,65	434,68	67,39	18,94	14,96
<b>PVC/PCLdiolMM2000</b>	288,73	392,26	442,11	65,13	21,09	13,23
<b>PVC/PCLtriolMM900</b>	290,59	394,37	443,23	65,16	20,10	15,4
<b>PVC/PCLtriolMM2000</b>	307,45	396,40	443,58	64,25	20,31	15,40

### 6.2.7.3. Caracterização Mecânica

Os filmes obtidos pelo processo de extrusão foram caracterizados através do ensaio de tração no qual foi analisada a resistência à tração máxima, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade. Os dados estão apresentados na Tabela 24 e analisando os compostos de PVC com PCL não são observadas alterações significativas entre um composto e outro, com exceção do composto de PVC com PCL triol de massa molar 900 g/mol que apresentou baixo alongamento e alto módulo de elasticidade.

Quando comparados os resultados obtidos no ensaio de tração dos compostos de PVC com PCL com o PVC plastificado com DOP, constata-se que este apresenta menor resistência à tração (em torno de 25% menor) e conseqüentemente maior alongamento e menor módulo, isto demonstra que o DOP tende a afastar mais as cadeias de PVC que as diferentes PCL's.

**Tabela 24: Resultados obtidos no ensaio de tração para os compostos processados de PVC com os diversos plastificantes.**

<b>Compostos</b>	<b>Resistência à Tração Máxima (MPa)</b>	<b>Alongamento Máxima (%)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>
<b>PVC/DOP</b>	15,48 ( $\pm 1,84$ )	123,84 ( $\pm 6,55$ )	21,33 ( $\pm 9,92$ )
<b>PVC/PCLdiolMM1000</b>	20,49 ( $\pm 0,69$ )	100,82 ( $\pm 0,84$ )	46,82 ( $\pm 6,98$ )
<b>PVC/PCLdiolMM2000</b>	22,42 ( $\pm 0,63$ )	107,40 ( $\pm 4,90$ )	33,94 ( $\pm 6,55$ )
<b>PVC/PCLtriolMM900</b>	20,03 ( $\pm 1,38$ )	4,74 ( $\pm 2,49$ )	62,54 ( $\pm 26,74$ )
<b>PVC/PCLtriolMM2000</b>	21,89 ( $\pm 0,54$ )	106,95 ( $\pm 10,58$ )	40,12 ( $\pm 7,23$ )

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a realização deste trabalho foi possível obter informações importantes a respeito dos sistemas PVC/PCL diol e triol com diferentes massas molares. Para melhor compreensão, a seguir estarão descritas as considerações finais na forma de tópicos.

- Sistemas de Misturas

A metodologia empregada para a obtenção dos filmes de PVC por *casting* mostrou-se viável com o emprego de THF como solvente, no qual foi possível obter filmes com diferentes concentrações de plastificante.

Para a obtenção do composto de PVC através do estado fundido além do composto de PVC com DOP, as formulações que apresentaram melhor processabilidade foi as misturas de PVC com PCL diol e triol com massa molar de 2000 g/mol e com o PCL diol de massa molar de 1000 g/mol, o composto com PCL triol de massa molar 900g/mol apresentou exudação do plastificante, não mostrando-se viável.

- Caracterização Térmica

Constatou-se que nas formulações de PVC com DOP não ocorrem alterações nas temperaturas de degradação do PVC, já com a adição de PCL diol ou triol, observa-se a presença de mais um estágio entre as temperaturas de degradação do PVC próxima a temperatura de degradação do PCL. Com o aumento da quantidade de PCL na mistura, maior é a quantidade de perda de massa neste estágio. A presença de mais um estágio de degradação foi observado tanto nos filmes obtidos por *casting* como pelos filmes obtidos pelo processo de extrusão.

Para a caracterização das temperaturas de transição por DSC foi verificado que com o aumento da quantidade de plastificante, a  $T_g$  diminuiu significativamente para todos os tipos de plastificantes estudados. As misturas com PCL triol com massa molar 2000 g/mol apresentaram a menor  $T_g$ , próxima a  $-20^{\circ}\text{C}$ , tanto para os filmes obtidos por *casting*, como aqueles obtidos pelo processo de extrusão.

- Biodegradação

Como observado por análise termogravimétrica, a perda de massa para os sistemas PVC/DOP foi desprezível. Por outro lado, a biodegradação em solo compostado das misturas PVC/PCL foi significativa (acima de 10%) principalmente para PCL's de baixa massa molar.

- Caracterização Mecânica

Através do ensaio de tração foi possível observar a redução do módulo de elasticidade e da resistência à tração e o conseqüente aumento do alongamento na ruptura dos filmes de PVC com ambos os plastificantes. Este comportamento foi também observado para os filmes obtidos via processo de extrusão.

- Migração total e permeação ao vapor de água

As misturas de PVC com PCL e DOP não apresentaram alterações significativas no ensaio de permeação ou de migração total quando em contato com a água. Por outro lado, em contato com o n-heptano observou-se uma maior perda de massa para os sistemas com 30% de plastificante, sugerindo que o plastificante entra em contato com o meio, podendo, dessa forma, causar danos a saúde.

Os resultados mostraram que as propriedades dos filmes PVC/PCL foram similares ao sistema tradicional PVC/DOP, sugerindo viabilidade na substituição do DOP uma vez que apresenta elevado grau de toxicidade, por PCL, que além da característica biodegradável, não apresenta toxicidade.



## 8. REFERÊNCIAS

---

- 1 HONG, K. Z. *Poly (vinyl chloride) in medical and packaging applications*. ANTEC '95. v. III - Special Areas; Boston, Massachusetts; USA; 1995, 4192 – 4198.
- 2 VINCENT, W. W. *Plastics in medical tubing applications – manufacturing considerations*. *Biomaterials*. 1981: **2**, 194 – 200.
- 3 WALSH, D. J. and CHENG, G. L. *The miscibility of polyacrylates and polymethacrylates with PVC: In situ polymerization and the miscibility of poly (methyl acrylate) and poly (ethyl acrylate) with PVC*. *Polymer*. 1984: **25**, 495 – 498.
- 4 KARAL, O.; HAMURCU, E. E. and BAYSAL, B. M. *Blends of polycaprolactone-poly (dimethyloxane) - polycaprolactone triblock copolymer with poly (vinyl chloride): preparation and characterization*. *Polymer*. 1997: **38**, 1997, 6071 – 6078.
- 5 JAYAKRISHNAN, A. and SUNNY, M. C. *Phase transfer catalysed surface modification of plasticized poly (vinyl chloride) in aqueous media to retard plasticizer migration*. *Polymer*. 1996: **37**, 5213 – 5218.
- 6 PAL, S. N.; Ramani, A. V. Subramanian, N. *Gas permeability studies on poly(vinyl chloride) based polymer blends intended for medical applications*. *J. Appl. Polymer Science*. 1992: **46**, 981-990.
- 7 LI, J. X and CHAN, C. M. *Effect of the size of the dispersed NBR phase in PVC/NBR blends on the stability of PVC to electron radiation*. 2001: **42**, 6833 – 6839.
- 8 MADALENO, E. *Formulação de PVC Biodegradável com adição de plastificante e amido de origem vegetal*. Dissertação de Mestrado em Pr. Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade São Francisco. 2009.
- 9 RODOLFO Jr., A., *Estudo da Processabilidade e das Propriedades de PVC Reforçado com Resíduos de Pinus*. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.

- 
- 10 L. M. Matuana, C. B. Park and J. J. Balatinecz; *Cell Morphology and Property relationships of Microcellular Foamed PVC/Wood-Fiber Composites*. Polymer Eng. and Science, 1998: **38**, 1863.
- 11 DEANIN, R. D. and ZHENG-BAI, Z. *Polycaprolactone as a permanent plasticizer for poly (vinyl chloride)*. Organic Coatings and Applied Polymer Sci. 1983: **48**, 799.
- 12 RODOLFO Jr., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. – *Tecnologia do PVC*. 2a ed. ProEditores/Braskem, São Paulo, 2006.
- 13 Domingos Zaparolli. *PVC e Compostos: Construção civil acelera os negócios e alavanca os projetos para expandir a produção do polímero*. Revista Plástico Moderno. 2008: ed. 401. <http://www.plastico.com.br/revista/pm401/pvc/pvc01.htm> (acessado em outubro de 2008).
- 14 [http://www.institutodopvc.org/publico/?a=noticia&not\\_id=193](http://www.institutodopvc.org/publico/?a=noticia&not_id=193) (acessado em maio 2008).
- 15 <http://www.siresp.org.br/indicadores/balanco.php> (acessado em junho de 2009).
- 16 Gray, T. J. B. and Gangolli, S. D. *Aspects of the testicular toxicity of phthalate esters*. Environ. Health Perspect. 1986: **65**, 229–235.
- 17 Wine, R. N., Li, L.-H., Barnes, L. H., Gulati, D. K. and Chapin, R. E. *Reproductive toxicity of di-n-butylphthalate in a continuous breeding protocol in Sprague-Dawley rats*. Environ. Health Perspect. 1997: **105**, 102–107.
- 18 RUSU, M.; URUSU, M. and RUSU, D. *Poly (vinyl chloride) and Poly (ε-caprolactone) Blends for Medical Use*. J. Thermoplastic Composite Materials. 2006: **19**, 173-190.
- 19 HAKKARAINEN, M. *New PVC materials for medical applications – the release profile of PVC/polycaprolactone – polycarbonate aged in aqueous environments*. Polymer Degradation and Stability. 2003: **80**, 451 – 458.
- 20 MEIER, M. M.; KANIS, L. A. and SOLDI, V. *Characterization and Drug Permeation Profile of Microporous and Dense Cellulose Acetate Membranes:*

---

*Influence of Plasticizer and Pore-forming Agent.* International Journal of Pharmaceutics. 2004: **278**, 99-110

21 NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. (Ed.). *Encyclopedia of PVC – Resin manufacture and properties.* Vol. 1, 2<sup>a</sup>.ed. New York: Marcel Dekker, 1986.

22 ANDRADE, C. T., COUTINHO, F. M. B., DIAS, M. L., LUCAS, E. F., OLIVEIRA, C. M. F., TABAK, D. *Dicionário de Polímeros.* Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

23 BRYDSON, J. A. – *Plastics Materials.* 7<sup>a</sup> ed. Oxford; Butterworth-Heinemann, 1999.

24 WAN, C.; OIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. *Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites.* Polymer Testing, **22**, 2003, 453-461.

25 ZWEIFEL, H. – *Plastics Additives Handbook.* 5<sup>a</sup> ed. Hanser Publishers, Munich, 2000.

26 Swain, S. N.; Biswal, S. M.; Nanda, P. K.; Nayak, P. L. *Biodegradable soy-based plastics: opportunities and challenges.* J Polym Environ. 2004: **12**, 35-42.

27 RABELLO, M. S. – *Aditivação de Polímeros,* Artliber Editora, São Paulo, 2000.

28 [http://www.pvc.org/code/page.cfm?id\\_page=342](http://www.pvc.org/code/page.cfm?id_page=342) – (acessado em junho de 2007).

29 SHAH, B. L. and SHERTUKDE, V. V. *Effect of plasticizers on mechanical, electrical, permanence, and thermal properties of poly (vinyl chloride).* J. Applied Polymer Science.2003: **90**, 3278.

30 ACKLEY, DAVID C. Effects of Di-isononyl Phthalate, Di-2-ethylhexyl Phthalate, and Clofibrate in Cynomolgus Monkeys. Toxicological Sciences. 2000: **56**, 181-188.

31 RALOFF, J. *Girls May Face Risks from Phthalates.* Science News. 2000: Sept 9, **158**, 165.

32 ZACHAREWSKI, T.R., M.D. MEEK, J.H. CLEMONS, Z.F. WU, M.R. FIELDEN and MATTHEWS, J.B. *Examination of the in vitro and in vivo estrogenic activities of eight commercial phthalate esters.* Toxicological Sciences. 1998: **46**, pp.282-293.

- 
- 33 RUBIN, R. J. and NESS, P. M. *What Price Progress? An Upgrade on Vinyl Plastic Bags*. *Transfusion*. 1989: **29** (4), 358.
- 34 LAKSHIMI, S. and JAYAKRISHNAN, A. *Migration Resistant, Blood – Compatible Plasticized PVC for Medical and Related Applications*. *Artificial Organ*. 1998: **22** (3), 222.
- 35 RUBIN, R. J. and SCHIFFER C. A. *Fate in Humans of Plasticiser DEHP Arising from Transfusion Platelets Stored in Vinyl Plastic Bags*. *Transfusion*. 1976: **16** (4), 330 – 335.
- 36 LUBAN, N.; RAIS-BAHRAMI, K. and SHORT, B. *I want to say one word to you – just one word – “plastics”*. *Transfusion*. 2006: **46**, 503-506.
- 37 *Safety assessment of Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) released from PVC medical devices* [monograph on the Internet]. Rockville (MD): Center for Devices and Radiological Health, U.S. Food and Drug Administration; 2001. Available from: <http://www.fda.gov/cdrh/ost/dehp-pvc.pdf>, acessado em junho de 2007.
- 38 VINCENT, W. W. *Plastics in Medical Tubing Applications – Manufacturing Considerations*. *Biomaterials*. 1981: **2**, 194 – 200.
- 39 LIANG, H.; FAVIS, B. D.; YU, Y. S. e EISENBERG, A. *Correlation between the Interfacial Tension and Dispersed Phase Morphology in Interfacially Modified Blends of LLDPE and PVC*. *Macromolecules*. 1999: **32**, 1637 – 1642.
- 40 ZHANG Y.; LEBLANC-BOILY, V.; ZHAO, Y. and PRUD´HOMME, R. E. *Wide angle X-ray diffraction investigation of crystal orientation in miscible blend of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/poly (vinyl chloride) crystallized under strain*. *Polymer*. 2005: **46**, 2005, 8141 – 8150.
- 41 LIM, L. T.; TUNG, M. A. *Vapor Pressure of Allyl Isothiocyanate and Its Transport in PVDC/PVC Copolymer Packaging*. *Journal of Food Science*. 1997: **62**, 1061-1062.
- 42 PAL, S. N.; RAMANI, A. V.; SUBRAMANIAN, N. *Studies on poly (vinyl chloride) – based polymer blends intended for medical applications. Part II: Mechanical properties*. *Polym Eng. Science*. 1992: **32**, 845 – 853.

- 
- 43 SUNNY, M. C.; RAMESH, P. and GEORGE, K. E. *Use of Polymeric Plasticizers in Poly(vinyl chloride) to Reduce Conventional Plasticizer Migration for Critical Applications*. J. Elastomers and Plastics. 2004: **36**, 19-31.
- 44 CLENDINNING, R. A., POTTS, J. E. and NIEGISCH, W. D., (to Union Carbide Corp.), *US Patent n<sup>os</sup>. 3,850,862; 3,850,863 and 3,844,984*, 1974.
- 45 ROSÁRIO, F. *Estudo do Processamento, Plastificação e Incorporação de Farinha de Madeira em polímeros Biodegradáveis PHB e de sua Blenda Polimérica PHB/PCL*. Tese de Doutorado, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- 46 CHANDRA, R.; RUSTGI, R. *Biodegradable Polymers*. Prog. Polymers Science. 1998: **23**, 1273 – 1335.
- 47 PANDEY, J. K.; REDDY, R.; KUMAR, A. P. and SINGH, R. P. *An overview on the degradability of polymer nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability. 2005: **88**, 234 – 250.
- 48 MEIER, M. M.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. *Estudo da Interação entre Acetato de Celulose e Poli (caprolactona triol)*. Revista Matéria. 2005: **10**, 331-337.
- 49 CAMPOS, A.; FRANCHETTI, S. M. M.; MUNIZ, D. K. *Biotransformação da blenda PBV/PCL 3:1 com Fungos de Solo (Phanerochaete Chrysosporium e Aspergillus sp)*. Arq. Inst. Biol. 2004: **71**, 659 – 662.
- 50 LI, H.; RIVA, R.; JEROME, R. and LECOMTE, P. *Combination of Ring-Opening Polymerization and “Click” Chemistry for the Synthesis of an Amphiphilic Tadpole-Shaped Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) rafted by PEO*. Macromolecules. 2007: **40**, 824-831.
- 51 MATZINOS, P.; TSERKI, V. GIANIKOURIS, C.; PAVLIDOU, E. and PANAYIOTOU, C. *Processing and characterization of LCPE/satarch/PCL blends*. European Polymer Journal. 2002: **38**, 1712 – 1730.
- 52 PINGPING, Z.; HAIYANG, Y. and SHIQIANG, W. *Viscosity Behavior of Poly ( $\epsilon$ -caprolactone (PCL)/Poly (vinyl chloride) (PVC) blends in Various Solvents*. European Polymer Journal. 1998: **34**, 91 – 94.

- 
- 53 TOKIWA, Y. and SUZUKI, T. *Hydrolysis of Polyesters by Lipases*. Nature. 1977: **270**, 76 – 78.
- 54 <http://www.poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter1/15Polyester.htm>; [acessado em 14 de abril de 2009].
- 55 CHEN, H. L.; LI, L. J. AND LIN T. L. *Formation of Segregation Morphology in Crystalline/Amorphous Polymer Blends: Molecular Weight Effect*. Macromolecules. 1998: **31**, 2255 – 2264.
- 56 MAREAU, V. H. and PRUD'HOMME, R. E. *Grow Rates and Morphologies of Miscible PCL/PVC Blend Thin and Thick Films*. Macromolecules. 2003: **36**, 675 – 684.
- 57 OLABISI, O. *Polymer Compatibility by Gas-Liquid Chromatography*. Macromolecules. 1975: **8**, 316 – 322.
- 58 CASTRO, T. M. R. *Caracterização de Bandejas Termoformadas de Fécula de Mandioca. Dissertação de mestrado em Energia na Agricultura*. Faculdade de Ciências Agrômicas, Universidade Estadual Paulista, 2004, Botucatu, SP.
- 59 SOUZA, J. P. e LOPES, J. C. *Plásticos Degradáveis*. Revista Plástico Moderno. 1993: **230**, 15 – 17.
- 60 SCHMIDT, V. SOLDI, V. *Influence of polycaprolactone-triol addition on thermal stability of soy protein isolate based films*. Polymer Degradation and Stability. 2006: **91**, 3124 – 3130.
- 61 ROSA, D. S. CHUI, Q. S. H., PANTANO FILHO, R., AGNELLI, J. A. M. *Avaliação da Biodegradação de Poli -  $\beta$  - (Hidroxibutirato), poli -  $\beta$  - (Hidroxibutirato – co – Valetaro) e Poli -  $\epsilon$  - (Caprolactona) em Solo Compostado*. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2002: **12**, 311 – 317.
- 62 BENEDICT, C. V.; COOK, C. V.; JARRETT, P.; CAMERON, J. A.; HUANG, S. J. and BELL, J. P. *Fungal Degradation of Polycaprolactones*. Journal of Applied Polymer Science. 1983: **28**, 327 – 334.

- 
- 63 MURPHY, C. A., CAMERON, J. A., HUANG, S. J. and VINOPAL, R. T. *Fusarium polycaprolactone depolymerase is cutinase*. Appl. Environ. Microbiol. 1996: 62, 456 – 460.
- 64 CARRAHER Jr., C. E. *Polymer Chemistry*, Sixth Edition, Marcel Dekker Inc. Florida, EUA, 2003.
- 65 BAKAR, M. AND DJAIDER, F. *Effect of Plasticizers Content on the Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin*. Composite Materials Journal of Thermoplastic, 2007: **20**, 53 – 64.
- 66 PITA, V. J. R. R.; SAMPAIO, E. E. M.; MONTEIRO, E. E. C.; *Mechanical Properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/Thermoplastic polyurethane Blends from Extrusion Processing*. Polymer Testing. 2002: **21**, 545.
- 67 BALZER, P. S.; BECKER, D.; SOLDI, V. *Estudo das Propriedades Térmicas da Blenda de Poli (cloreto de vinila) e Policaprolactona*. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campinas Grande, 2007.
- 68 Internally plasticized vinyl chloride polymers and process for their manufacture United States Patent 5382636.
- 69 Composições de flexíveis à base de poli(cloreto de vinila) e de policaprolactona. Patente número: PI8803664-2.
- 70 BRASKEM, [http://www.braskem.com.br/site/portal\\_braskem/pt/home/home.aspx](http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/home/home.aspx), acessado em 9 de julho de 2007.
- 71 Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB [http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=DI METILFORMAMIDA](http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=DI METILFORMAMIDA), acessado em 25 de agosto de 2007.
- 72 Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB [http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=TE TRAHIDROFURANO](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=TE TRAHIDROFURANO), acessado em 25 de agosto de 2007.
- 73 [www.solvaycaprolactones.com](http://www.solvaycaprolactones.com), acessado em 25 de junho de 2007.

---

74 Boletim técnico da BRASKEM, acessado 30 de maio de 2009, 22:20h [http://www.braskem.com.br/upload/portal\\_braskem/pt/produtos\\_e\\_servicos/boletins/Plastificantes.pdf](http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/boletins/Plastificantes.pdf);

75 NORMA ASTM D 1243 Standard Test Method for Dilute Solution Viscosity of Vinyl Chloride Polymers, 1995.

76 SCHMIDT, J. J. and GARDELLA Jr., J. A. Surface Studies of Polymers Blends. 2. *An ESCA and IR Study of Poly (methyl methacrylate)/Poly (vinyl chloride) Homopolymer Blends*. *Macromolecules*. 1989: **22**, 4489 – 4495.

77 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM D882 – 02. American Society for Testing and Materials.

78 MONNEY, L.; JAMOIS – TASSERIE, M.; DUBOIS, C.; LALLET, P.; VILLA, F. and RENAUD, C. *Plasticiser migration and structural changes in an aged poly (vinyl chloride) coating*. *Polymer Degradation and Stability*. 2001: **72**, 459 – 468.

79 GUERRA, R. M.; MARÍN, M. L.; SANCHEZ, A.; JIMÉNEZ, A. *Effect of pressure, temperature and time on supercritical fluid extraction of citrate and benzoate plasticizers from poly(vinyl chloride)*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2002: **22**, 111 – 118.

80 BOUSSOUM, M. O.; ATEK, D. BELHANECHÉ – BENSEMRA, N. *Interactions between poly (vinyl chloride) stabilised with epoxidised sunflower oil and food simulants*. 2006: **91**, 579 – 584.

81 Legislação da ANVISA – resolução 105/99, acessado em 30 de maio de 2009, <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php>.

82 ASTM G160 - 03 *Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial*, 1998.

83. NISHIKIDA, K.; NISHIO, E.; HANNAH, R. W. *Selected Applications of Modern FT-IR Techniques*. Kodansha Ltd. And Gordon and Breach Science Publishers S. A. British Library Cataloguing, 1995.



- 
84. 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.
- 85 DE PAOLI, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2ª versão on line (revisada) 2008. Editada por João Carlos de Andrade.
- 86 PAOLI, M.A.De; Velasquez, N.R.R. *Degradacion fotoquímica del poli(cloruro de vinil), PVC*. Química e Indústria, Chile. 1990: 2, 35-37.
- 87 RODOLFO, Jr. A. MEI, L. H. I. *Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC*. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2007: 17, 3, 263 – 275.
- 88 GUARDA, E. A. *Avaliação de Poli(cloreto de vinila) livre de estabilizantes térmicos à base de chumbo*. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- 89 WESSLER, K. *Sistemas de P(3HB) e P(3HB-co-3HV) com policaprolactona triol: Comportamento de fases, reologia, propriedades mecânicas e processabilidade*. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica, Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais (PGCEM), Universidade do Estado de Santa Catarina, 2007.
- 90 ANDRADY, A. L. *Polymer Data Handbook*, I. E. Mark, Ed.. Oxford University Press, Oxford. 1999: 928.
- 91 COLLINS, E. A., DANIELS, C. A., WITENHAFER, D. E. *Polymer Handbook*, fourth edition, vol.1.
- 92 CHIU, F. C., MIN, K. *Miscibility, morphology and tensile properties of vinyl chloride polymer and poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends*. Polymer International. 2000: 49, p. 223-234.
- 93 WHELAN, Tony. *Polymer Technologic Dictionary*, Publicado por Springer, 1994: 114.

- 
- 94 GRIGOLIN, R. FELISBERTI, M. I., MANO, V. *Propriedades Térmicas e Mecânicas do PVC Modificado com Sais de Metais de Transição*. Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT). Águas de Lindóia – SP. 1996: 1257 – 1260.
- 95 LUCAS, E. F., SOARES, B. G. e MONTEIRO, E. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Massa Molar e Análise Térmica*. Editora E-papers, p.315.
- 96 SEMSARZADEH, M. A., MEHRABZADEH, M., ARABSHAHI, S. S. *Dynamic mechanical behavior of the dioctyl phthalate plasticized polyvinyl chloride-epoxidized soya bean oil*. *European Polymer Journal*, 2002: **38**, 351-358, 2002.
- 97 BALZER, P. S., BECKER, D., SOLDI, V. *Estudo das Propriedades Térmicas da Blenda de Poli(Cloreto de Vinila) e Policaprolactona*. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007.
- 98 RODOLFO Jr., Antonio, MEI, L. H. I.; *Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2007: **17**, 3, 263-275, 2007.
- 99 K. Chrissafis, G. Antoniadis, K.M. Paraskevopoulos, A. Vassiliou, D.N. Bikiaris. *Composites Science and Technology*. Article in press. 2006.
- 100 Roxana A. Ruseckaite, Alfonso Jiménez. *Polymer Degradation and Stability*. 2003: **81**, 353–358.
- 101 Legislação da ANVISA – resolução 105/99, acessado em 30 de maio de 2009, <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php>.
- 102 EC, Synoptic Document no. 7. *Draft of provisional list of monomers and additives used in the manufacture of plastics and coatings intended to come into contact with foodstuffs*, CS/PM/2356, Brussels (1994).
- 103 EC, Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002, relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, Official Journal of the European Union, L. 2002: **39**, 46, 1 – 42.

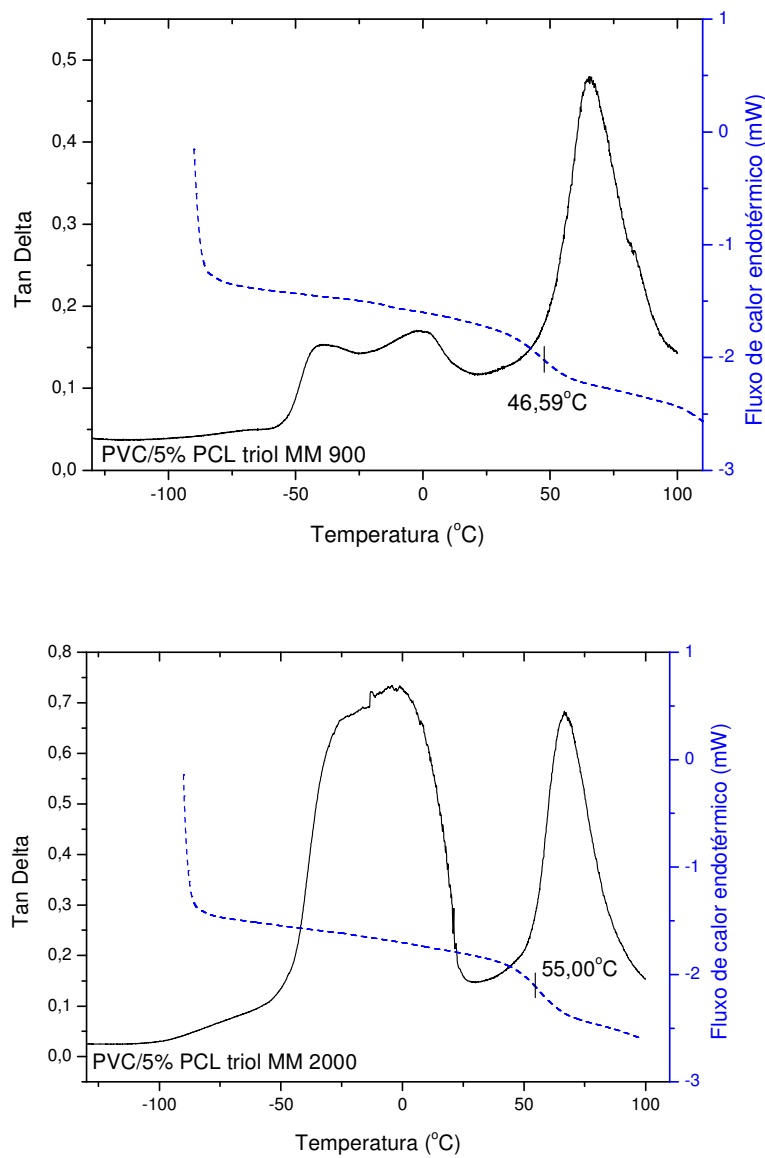
- 
- 104 TAVERDET, J. L., VERGNAUD, J. M. *Study of transfer process of liquid into and plasticizer out of plasticized PVC by using short tests.* J. Appl Polymer Science. 1984: 29, 3391.
- 105 HAKKARAINEN, M. *Migration of Monomeric and Polymeric PVC Plasticizers.* Adv. Polym, Sci.. 2008: 211, 159 – 185.
- 106 Castle L, Mercer AJ, Gilbert J. *Effect of microwave heating on the migration of dioctyl adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food grade PVC and PVDC/PVC films into ground meat.* Food Addit Contam. 1991: **8**, 565.
- 107 CLARK Jr., M. B., BURKHARDT, C. A., GARDELLA Jr. J. A. *Surface Studies of Polymer Blends. 4. An ESCA, IR, and DSC Study of the Effect of Homopolymer Molecular Weight on Crystallinity and Miscibility of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Poly(vinyl chloride) Homopolymer Blends.* Macromolecules. 1991: **24**, 799-805.
- 108 BURGOS, N. JIMÉNEZ, A. *Degradation of poly(vinyl chloride) plasticized with non-phthalate plasticizers under sterilization conditions.* Polymer Degradations and Stability. 2009: **94**, 1473 – 1478.
- 109 Semsarzadeh, M. A., Mehrabzadeh, M., Arabshahi, S. S. *Mechanical and Thermal Properties of the Plasticized PVC-ESBO.* Iranian Polymer Journal. 2005: 14, 9, 769 – 773.
- 110 Hedberg, E. L.; Shih, C. K.; Lemoine, J. J.; Timmer, M. D.; Liebschner, M. A.; Jansen, J. A. & Mikos, A. G. – *Biomaterials.* 2005: **26**, 3215.
- 111 ROSA, S. R., CHUI, Q. S. H., PANTANO Filho, Rubens, AGNELLI, J. A. M. *Avaliação da Biodegradação de Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- $\epsilon$ -(caprolactona) em Solo Compostado.* Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2002:**12**, 4.
- 112 VOGELSAGER Jr., N., FURLAN, S. A., SCHENEIDER, A. L. S., PIRES, A. T. N., PEZZIN, S. H., PEZZIN, A. P. T. *Filmes de P(3HB) e PCL: Acompanhamento da Biodegradação em Solo por Propriedades Térmicas e Morfológicas,* Revista Matéria. 2004: 9, 4, 370 – 377, <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10621>.

---

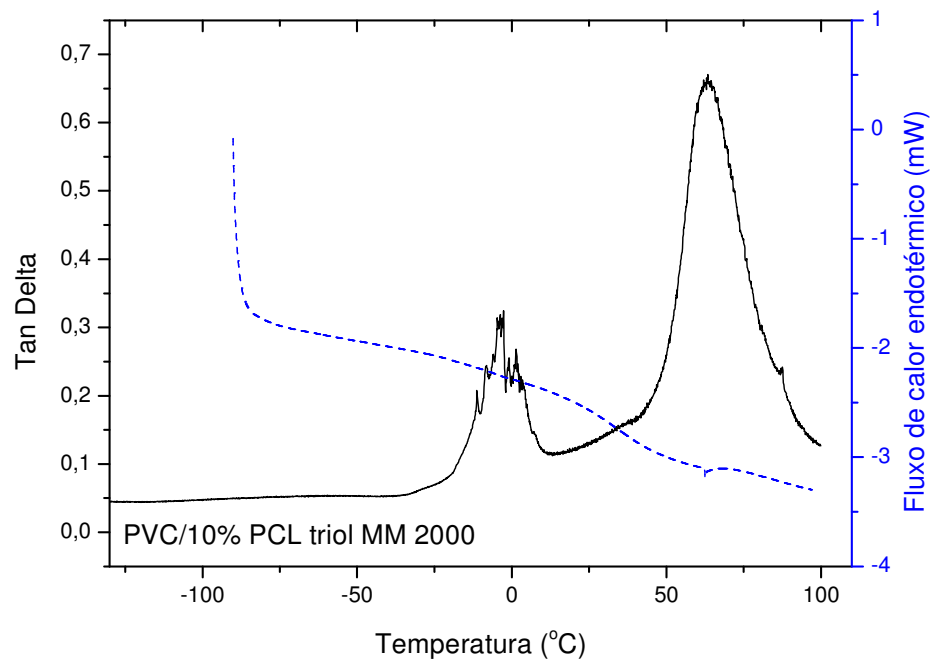
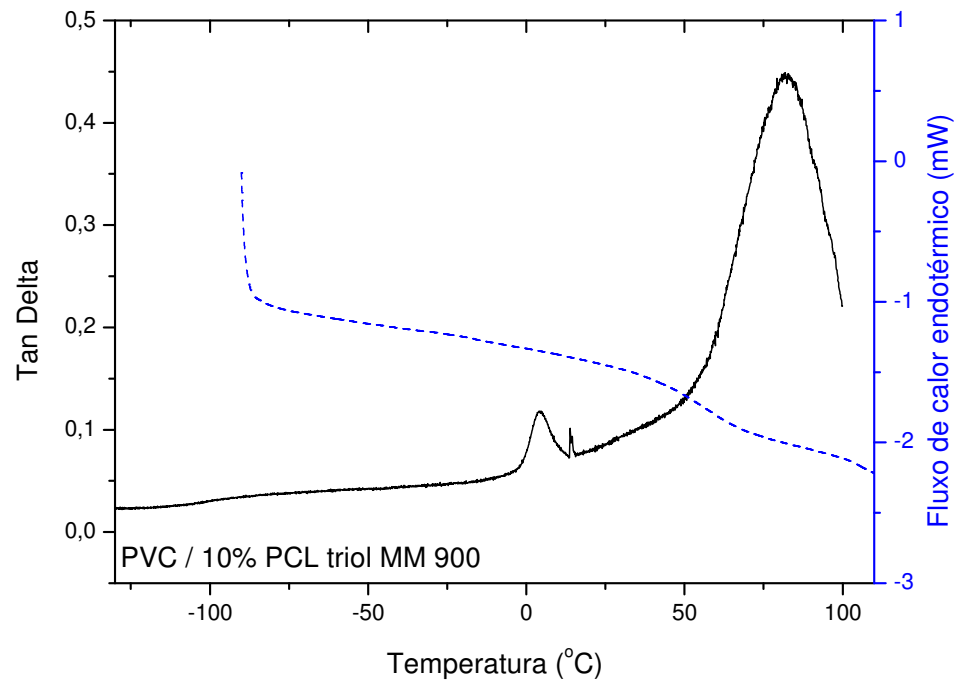
113 RASERA, K.; ROSSI, L.; MASSAROTO, G. LIMA, A. B.; RECH, S. G.; GRISA, A. C. E ZENI, M. *Análise da biodegradação de PVC II. Meio sólido*. 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2005.

## 9. ANEXOS

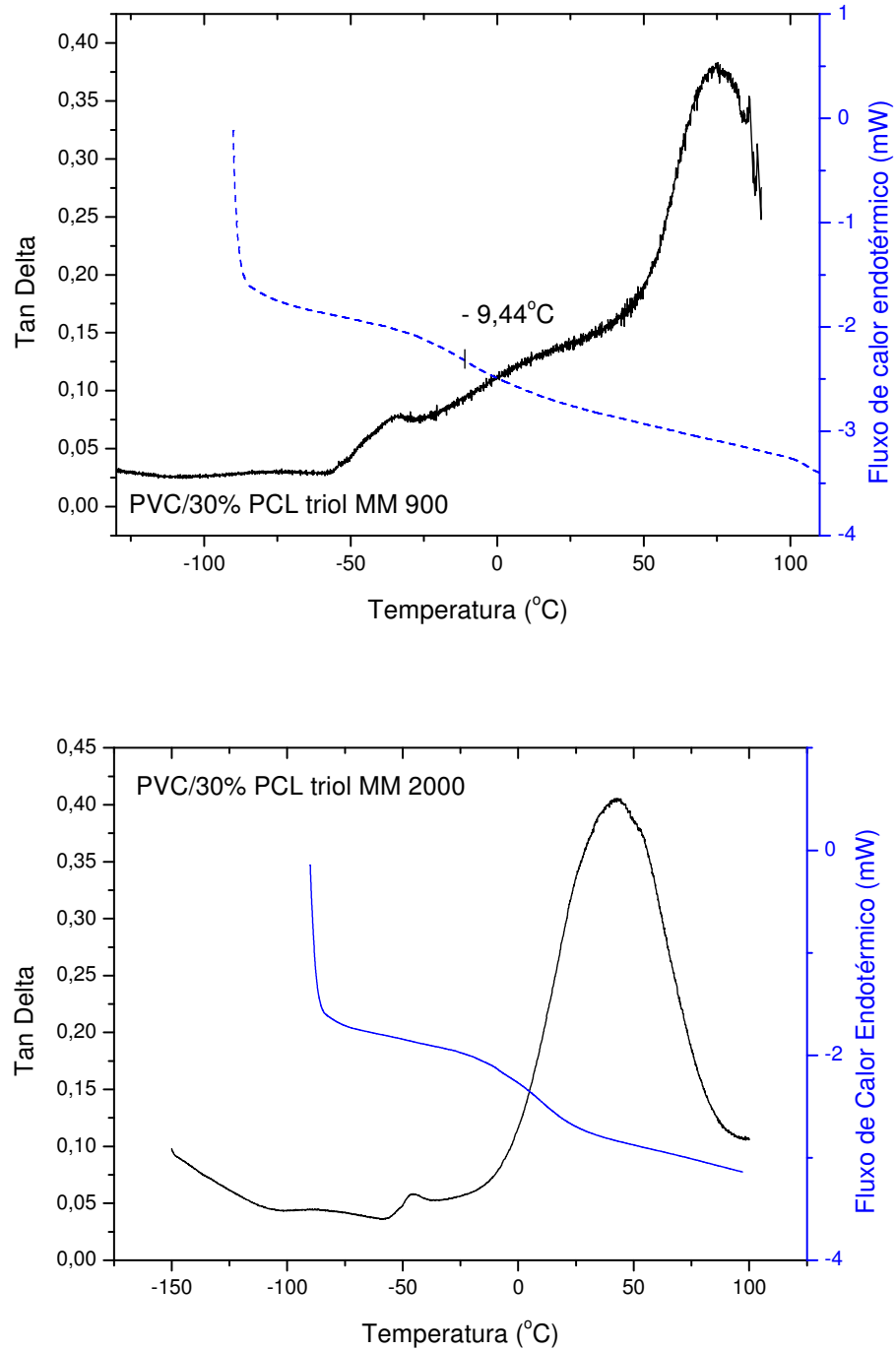
### 9.1 ANEXO 1 – Resultados obtidos nos ensaios de DSC e DMA.



**Figura 47: Resultados de  $T_g$ , módulo de perda e tan delta da mistura de PVC com 5% de PCL triol com MM de 900 e 2000.**

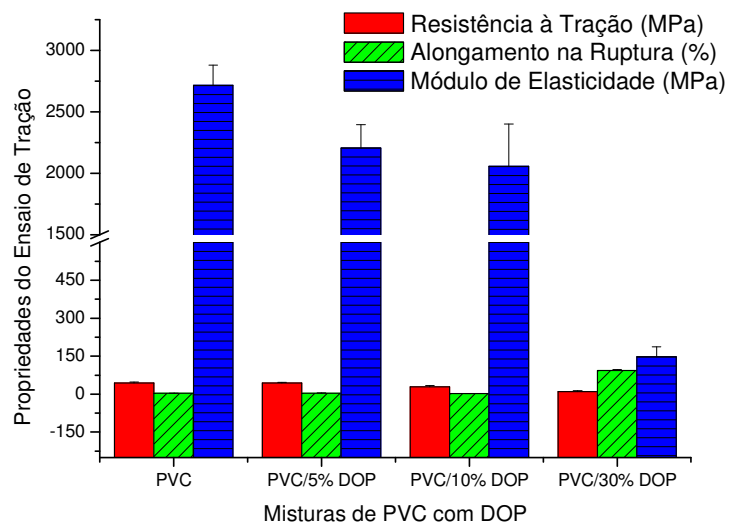


**Figura 48: Resultados de  $T_g$  e tan delta da mistura de PVC com 10% de PCL triol com MM de 900 e 2000.**



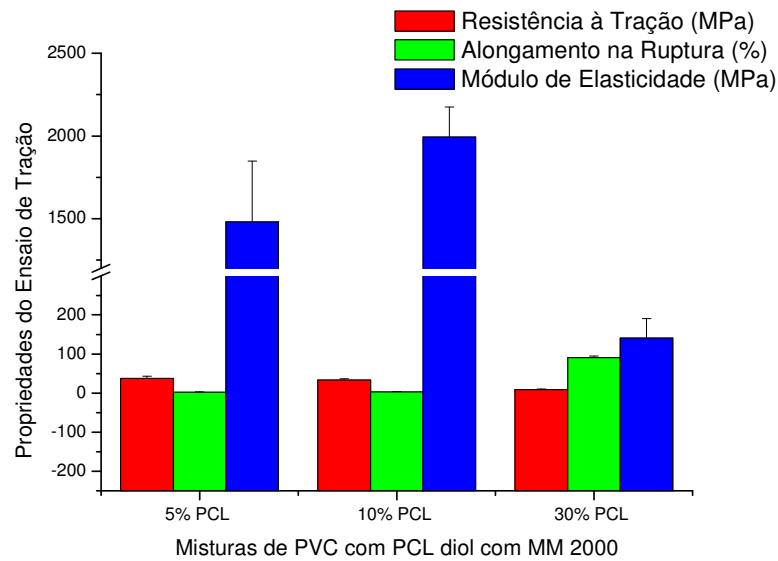
**Figura 49: Resultados de  $T_g$  e tan delta da mistura de PVC com 30% de PCL triol com MM de 900 e 2000.**

## 9.2. ANEXO 2 - Resultados obtidos no ensaio de tração para as misturas de PVC com PCL diol e triol com diferentes massas molares

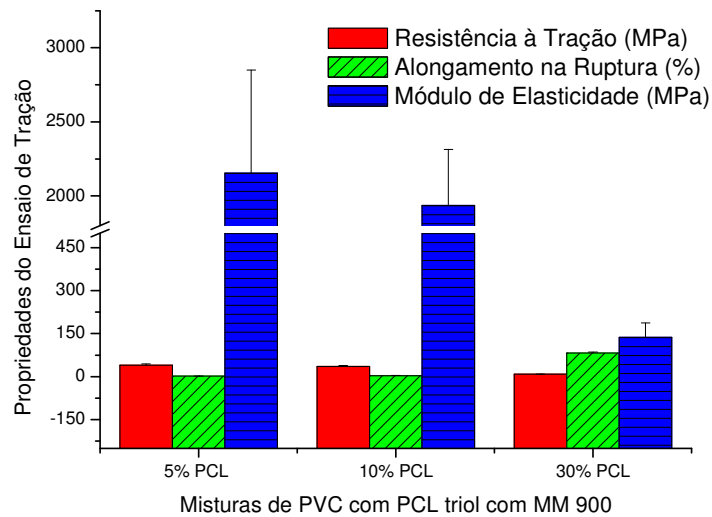


**Figura 50: Resultados obtidos do ensaio de tração para as misturas de PVC puro e PVC com 5, 10 e 30% DOP.**

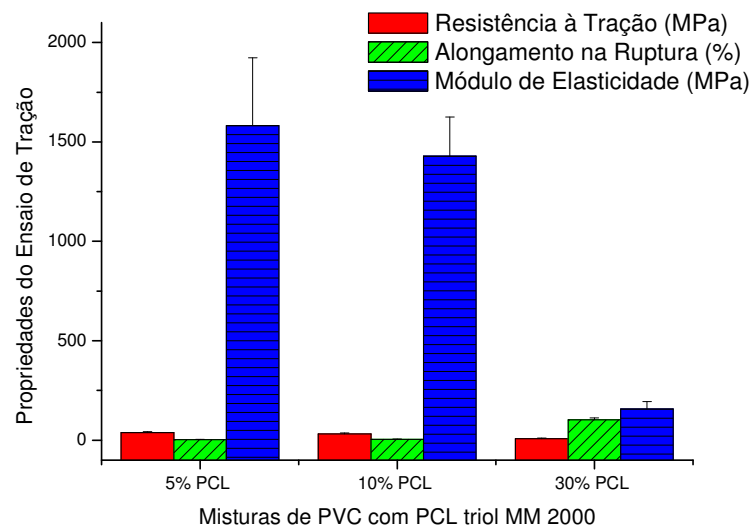




**Figura 51: Resultados obtidos do ensaio de tração para as misturas de PVC com 5, 10 e 30% de PCL diol com MM 2000.**



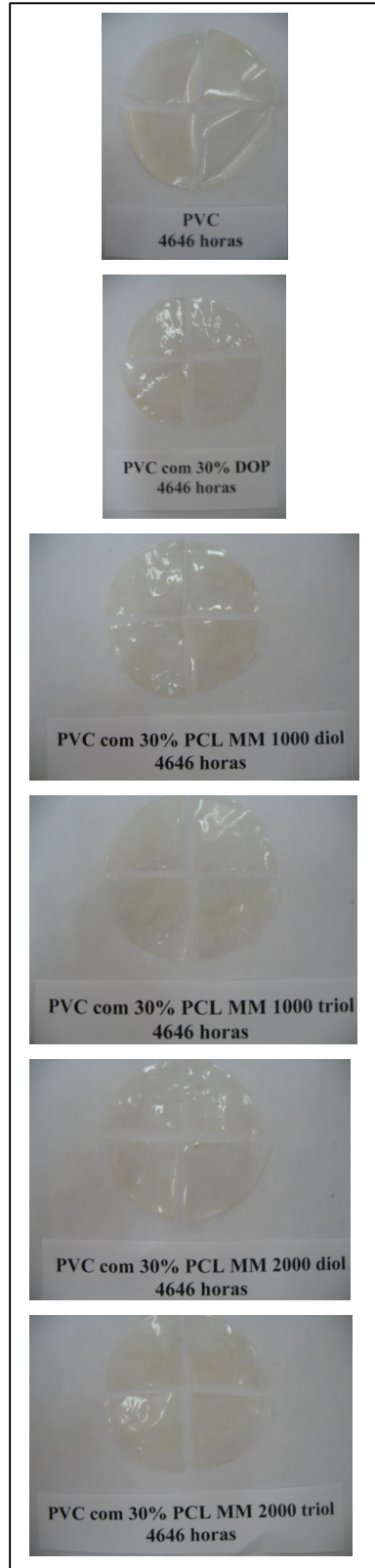
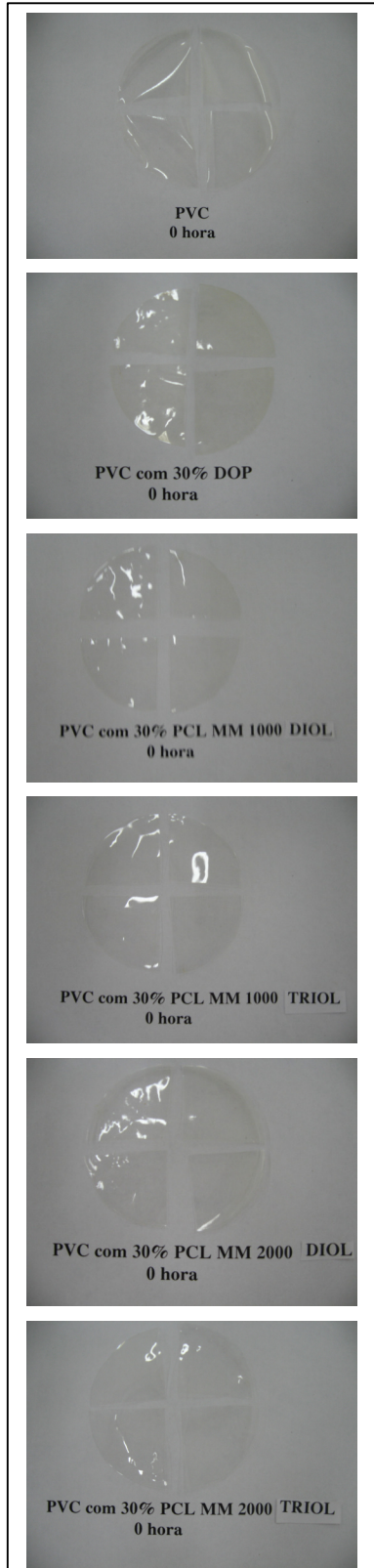
**Figura 52: Resultados obtidos do ensaio de tração para as misturas de PVC com 5, 10 e 30% de PCL triol com MM 900.**



**Figura 53: Resultados obtidos do ensaio de tração para as misturas de PVC com 5, 10 e 30% de PCL triol com MM 2000.**

---

**ANEXO 3 – Fotografia dos filmes submetidos ao ensaio de biodegradação com 0 e 4646 4646 horas de ensaio.**





# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)