



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CAMPUS DE JOINVILLE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICAS

Denise Pereira Lima Lucht

**Caracterização das Propriedades Físicas, Mecânicas e Térmicas de Formulações de
Poli (cloreto de vinila) com Diferentes Massas Molares**

Joinville

2020

Denise Pereira Lima Lucht

Caracterização das Propriedades Físicas, Mecânicas e Térmicas de Formulações de Poli (cloro de vinila) com Diferentes Massas Molares

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientadora: Profa. Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux

Joinville

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Lucht, Denise Pereira Lima
Caracterização das Propriedades Físicas, Mecânicas e
Térmicas de Formulações de Poli (cloreto de vinila) com
Diferentes Massas Molares / Denise Pereira Lima Lucht;
orientadora, Derce de Oliveira Souza Recouvreux, 2020.
79 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Poli (cloreto de
vinila). 3. Valor K/Massa molar. 4. Propriedades mecânicas.
5. Propriedades térmicas. I. Recouvreux, Derce de Oliveira
Souza. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas.
III. Título.

Denise Pereira Lima Lucht

**Caracterização das Propriedades Físicas, Mecânicas e Térmicas de
Formulações de Poli (cloreto de vinila) com Diferentes Massas Molares**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Claudimir Antonio Carminatti
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Alexandre Mikowski
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Gabriel Benedet Dutra
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão
que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia e
Ciências Mecânicas.

Prof. Dr. Rafael de Camargo Catapan
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências
Mecânicas

Prof^a. Dr^a. Derce de Oliveira Souza Recouvreux
Orientadora

Joinville, 2020.

Este trabalho é dedicado aos meus colegas de classe e aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

À Deus que guiou as minhas escolhas e atitudes durante este período e me deu forças para dar sempre o melhor de mim no meu trabalho e neste projeto.

À empresa ILPEA do Brasil Ltda, a qual me proporcionou a oportunidade de realizar este trabalho fornecendo toda a estrutura, suporte, confiança e incentivo para sua realização.

À empresa Braskem, que proporcionou a estrutura para realização de ensaios e apoio técnico no andamento e análise das conclusões do projeto.

Ao meu gerente Juliano Joaquim Tonon, que me apoiou em todo trabalho, disponibilizando horários, ensaios, estrutura e por estar sempre me motivando para realização deste projeto.

A todos os companheiros de trabalho do laboratório da Ilpea do Brasil e da empresa parceira Braskem, pelo apoio, auxílio, incentivo, troca de experiências, conhecimentos e amizade durante todo o projeto.

À UFSC, à coordenação e aos professores do curso de pós-graduação em engenharia de ciências mecânicas, por todo apoio, estrutura de ensino, base teórica e pelas oportunidades de aprendizado oferecidas.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Derce Recouvreux, por ter acreditado neste trabalho, por toda ajuda na elaboração, execução e finalização do mestrado, o qual sempre me ajudou a escolher as disciplinas que auxiliariam na execução do projeto.

Aos meus pais, João Carlos e Ula Júlia, por me apoiarem e me mostrarem que o melhor caminho é sempre o de estudar e se dedicar ao máximo aos objetivos. Por me disponibilizarem toda base de família e estudos que foi possível e por apoiarem minhas escolhas.

Aos meus irmãos, Dalton e Dinara, meu filho Diego e meus amigos, por todo amor e carinho dedicados a mim, mas principalmente por entenderem minha ausência em vários momentos.

À minha amiga e parceira de estudos, Michelle de Araújo, que me apoiou em muitos momentos difíceis.

RESUMO

O poli (cloreto de vinila) (PVC) é um material ambientalmente correto, pois sua estrutura é composta de 57% de insumos provenientes do sal marinho e 43% de fontes não renováveis, petróleo e gás natural, sendo que atualmente existe tecnologia para substituir as fontes não renováveis pelo álcool vegetal, proveniente da cana-de-açúcar. O PVC é um dos polímeros termoplásticos mais versáteis no mercado, em termos das suas aplicações, devido à possibilidade da resina ser formulada mediante a incorporação de diversos aditivos, como por exemplo: estabilizantes, lubrificantes, pigmentos, antioxidantes, plastificantes, entre outros. No desenvolvimento de uma formulação de PVC, além do emprego dos aditivos, é primordial a escolha da resina com valor K adequado à especificação do material e o processo de moldagem a ser utilizado na aplicação final. O valor K da resina de PVC tem relação com sua massa molar, sendo determinado por meio de técnicas de viscosimetria capilar. A massa molar das resinas de PVC é determinada no momento da sua polimerização, e depende dos parâmetros utilizados durante o processo, sendo a temperatura de polimerização um parâmetro imprescindível para o controle da massa molar, onde maiores temperaturas de polimerização geram menores massas molares, por consequência, menor valor K da resina polimerizada. Por isto, é importante conhecer a influência que o valor K exerce sobre as propriedades mecânicas e térmicas dos compostos de PVC. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do valor K nas propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas de formulações de PVC. Para isto foi elaborada uma formulação padrão para todas as misturas, variando-se somente o tipo de resina de PVC, as quais possuem dois diferentes valores K. As formulações obtidas foram caracterizadas quanto as suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas considerando os aspectos densidade, estabilidade térmica e comportamento reológico, dureza Shore D, resistência ao impacto Izod, resistência à tração, alongamento, temperatura de amolecimento Vicat e temperatura de deflexão. Este estudo tem como aplicação, uma formulação desenvolvida para perfis rígidos, utilizados para conformar molduras de freezers horizontais. Neste tipo de aplicação as propriedades mecânicas e térmicas são muito importantes para a montabilidade e desempenho das molduras acopladas aos freezers horizontais. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que com a redução da massa molar, houve perda de mais de 30% da resistência ao impacto, mais de 90% de queda no alongamento, em torno de 10% de perda da resistência a tração, 25% de perda na temperatura de deflexão térmica, 25% de perda na temperatura de amolecimento Vicat, e ganho de aproximadamente 30% na estabilidade térmica, redução em 50% do torque de gelificação, redução de 30% no torque de plastificação e aumento de aproximadamente 5% na temperatura de gelificação e fusão. Esses dados nos mostram a relevância do estudo, pois em quase todas as propriedades caracterizadas sofreram grandes alterações, apenas com uma pequena variação no valor K da resina PVC utilizada como base nos compostos.

Palavras-chave: Poli (cloreto de vinila). Valor K/Massa molar. Propriedades mecânicas. Propriedades térmicas.

ABSTRACT

Poly (vinyl chloride) (PVC) is an environmentally friendly material, as its structure is composed of 57% of inputs from sea salt and 43% of non-renewable sources, oil and natural gas, and currently there is technology to replace non-renewable sources of vegetable alcohol from sugar cane. PVC is one of the most versatile thermoplastic polymers on the market, in terms of its applications, due to the possibility of the resin being formulated through the incorporation of various additives, such as: stabilizers, lubricants, pigments, antioxidants, plasticizers, among others. In the development of a PVC formulation, in addition to the use of additives, it is essential to choose the resin with K value appropriate to the material specification and the molding process to be used in the final application. The K value of PVC resin is related to its molar mass, being determined using capillary viscometry techniques. The molar mass of PVC resins is determined at the time of their polymerization, and depends on the parameters used during the process, the polymerization temperature being an essential parameter for the control of molar mass, where higher polymerization temperatures generate lower molar masses, for example. consequently, lower K value of the polymerized resin. For this reason, it is important to know the influence that the K value has on the mechanical and thermal properties of PVC compounds. The objective of this work was to evaluate the influence of the K value on the physical-chemical, mechanical and thermal properties of PVC formulations. For this, a standard formulation was prepared for all mixtures, varying only the type of PVC resin, which have two different K values. The formulations obtained were characterized in terms of their physical, mechanical and thermal properties considering the density, thermal stability and rheological behavior, Shore D hardness, Izod impact resistance, tensile strength, elongation, Vicat softening temperature and deflection temperature. This study has as application, a formulation developed for rigid profiles, used to shape frames of horizontal freezers. In this type of application, the mechanical and thermal properties are very important for the assemblability and performance of the frames attached to the horizontal freezers. The results obtained in this study showed that with the reduction of molar mass, there was a loss of more than 30% of the resistance to impact, more than 90% of drop in elongation, around 10% of loss of tensile strength, 25% loss in thermal deflection temperature, 25% loss in Vicat softening temperature, and approximately 30% gain in thermal stability, 50% reduction in gelling torque, 30% reduction in plasticization torque and an increase of approximately 5% in the gelling and melting temperature. These data show us the relevance of the study, because in almost all the properties characterized, they underwent major changes, with only a small variation in the K value of the PVC resin used as a base in the compounds.

Keywords: Poly (vinyl chloride). K Value. Molar mass. Mechanical properties. Thermal properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular no monômero do poli(cloreto de vinila).	22
Figura 2 - Esquema de atração da força intermolecular dipolo-dipolo entre as moléculas de PCV.....	23
Figura 3 - Micrografias da superfície e do interior dos grãos de PVC.....	24
Figura 4 - Micrografia do MEV do corte de um grão de PVC obtida pelo processo de suspensão.....	25
Figura 5 - Relação entre o valor K e a massa molar numérica média de resinas PVC.	26
Figura 6 - Mecanismo simplificado da desidrocloração do PVC.....	29
Figura 7 - Representação esquemática do conjunto misturador intensivo/resfriador.	32
Figura 8 - Curva de resultado de reometria de torque.....	35
Figura 9 - Foto do misturador utilizado para a execução das formulações.	45
Figura 10 - Viscosímetro Ubbelohde.....	46
Figura 11 - Banho Cinemático	48
Figura 12 - Solução da resina PVC em Ciclohexanona.....	48
Figura 13 - Balança Analítica e dispositivo de verificação de densidade.....	49
Figura 14 - Durômetro Shore A.....	50
Figura 15 - Durômetro shore D	50
Figura 16 - Representação do ensaio de impacto Izod.	52
Figura 17 - Máquina Universal de Ensaios.....	53
Figura 18 - Instrumento de Ensaios Térmicos, HDT e Vicat.....	54
Figura 19 - Equipamento reômetro de torque	57
Figura 20 - Valor K obtida nos ensaios de viscosimetria para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).	59
Figura 21 - Densidade para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).	60
Figura 22 - Curvas de reometria capilar das formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).....	62

Figura 23 - Dureza (Shore D 15") para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).....	64
Figura 24 - Resistência ao impacto Izod para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).....	65
Figura 25 - Resistência à tração para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).....	66
Figura 26 - Alongamento na ruptura para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).....	66
Figura 27 - Curva de Tensão x Deformação para Formulação 1.....	67
Figura 28 - Curva de Tensão x Deformação para Formulação 2.....	67
Figura 29 - Temperatura de deflexão térmica para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).	69
Figura 30 - Temperatura de amolecimento Vicat para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).	70
Figura 31 - Índice de Amarelamento para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Protocolo de busca para a presente dissertação.	20
Tabela 2 - Especificações das resinas PVC.....	43
Tabela 3 - Formulações realizadas.....	44
Tabela 4 - Caracterização reológica das formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).....	63
Tabela 5 - Caracterização mecânica das formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).....	68
Tabela 6 - Resultados das caracterizações térmicas das formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CLP	Controlador Lógico Programável
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HDT	Temperatura de Deflexão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MVC	Monômero Cloreto de Vinila
PVC	Poli (cloreto de vinila)
S-PVC	Processo de polimerização em suspensão
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
Tm	Temperatura de Fusão Cristalina
Ubbelohde	Denominação tipo de viscosímetro capilar
Valor K	Medida da viscosidade inerente do PVC
Vicat	Temperatura de Amolecimento

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Percentual
η_r	Viscosidade relativa
<	Menor que
>	Maior que
®	Marca registrada
°C	Graus Celsius
μm	Unidade de medida micrométrica
A	Área
E	Módulo de Elasticidade
F_x	Força aplicada
g	grama
g/cm^3	gramas por centímetros cúbicos
kg	Quilograma
kN	Unidade de medida de força Quilo Newton
mL	mililitro
Shore	Unidade de medida de dureza (plásticos)
β	Concentração em g/cm^3 do polímero de cloreto de vinila
γ	Taxa de cisalhamento
ε	Deformação
σ	Tensão
τ	Tensão de cisalhamento
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar ponderal
dU_x	Variação de velocidade das camadas do fluido na direção do fluxo
dx	Variação de velocidade das camadas do fluido no sentido transversal ao fluxo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS.....	18
1.1.1	Objetivo Geral.....	18
1.1.2	Objetivos Específicos.....	18
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1	REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA	20
2.2	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO PVC	21
2.3	ESTRUTURA MOLECULAR DO PVC	22
2.4	MASSA MOLAR DO PVC	25
2.5	DENSIDADE APARENTE.....	27
2.5.1	Distribuição Granulométrica	27
2.6	GELIFICAÇÃO E FUSÃO DE COMPOSTOS DE PVC.....	28
2.7	ESTABILIDADE TÉRMICA DA RESINA PVC.....	29
2.8	PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE PVC.....	31
2.9	PROPRIEDADES DO PVC.....	32
2.9.1	Reologia.....	33
2.9.1.1	Reometria de Torque.....	34
2.9.2	Propriedades Mecânicas.....	36
2.9.2.1	Deformação Elástica	37
2.9.2.2	Deformação Plástica	38
2.9.2.3	Ensaio de Tração.....	39
2.9.2.4	Fatores que influenciam as propriedades mecânicas.....	40
2.10	APLICAÇÕES DO PVC.....	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43

3.1	MATERIAIS.....	43
3.2	MÉTODOS.....	43
3.2.1	Preparação das amostras.....	44
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45
3.3.1	Determinação do valor K	45
3.3.2	Determinação da Densidade	48
3.3.3	Ensaio de dureza Shore D.....	49
3.3.4	Ensaio de Impacto Izod	51
3.3.5	Ensaio de Tração e Alongamento	52
3.3.6	Temperatura de Deflexão Térmica.....	53
3.3.7	Temperatura de Amolecimento Vicat.....	54
3.3.8	Estabilidade ao Envelhecimento Térmico	55
3.3.9	Comportamento Reológico - Reometria de Torque	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	58
4.1.1	Valor K.....	58
4.1.2	Densidade	59
4.1.3	Caracterização do Comportamento Reológico - Reometria de Torque	60
4.2	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	63
4.2.1	Dureza.....	63
4.2.2	Resistência ao Impacto Izod	64
4.2.3	Resistência à Tração e Alongamento	65
4.3	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	68
4.3.1	Temperatura de Deflexão Térmica.....	68
4.3.2	Temperatura de Amolecimento Vicat.....	69
4.3.3	Estabilidade Térmica (Metrastat)	70

5	CONCLUSÃO	72
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Os produtos de poli (cloreto de vinila) (PVC) têm importante papel para a sociedade por meio de soluções com excelente relação custo/benefício destinadas à infraestrutura e à construção civil, além de seu emprego em utilidades de uso pessoal, embalagens, brinquedos, aplicações técnicas e outros bens duráveis (NUNES; RODOLFO Junior; ORMANJI, 2006).

O PVC é um dos polímeros de maior versatilidade em função da necessidade de a resina ser formulada mediante aditivação, podendo ter suas características alteradas dentro de uma ampla faixa de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível. As aplicações dos produtos plásticos de PVC vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para aplicações médicas. A grande versatilidade do PVC deve-se também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, injeção, extrusão, calandragem, entre outras alternativas (NUNES; RODOLFO Junior; ORMANJI, 2006).

Em agosto/2018 a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) publicou uma revisão na norma ABNT NBR 14285:2018 - Perfis de PVC rígido para forros. A norma estabelece os requisitos mínimos de desempenho e de durabilidade para os perfis de poli (cloreto de vinila) - PVC rígido - para forros, presos ao teto por sistema de sustentação, protegidos do intemperismo, instalados em construções de uso residencial ou comercial, desempenhando as funções de acabamento interno do teto e/ou decorativas. Nesta revisão houve a eliminação da limitação do teor de cinzas dos compostos PVC utilizados para esta aplicação. Desta forma, ficou permitida, em norma, a maior incorporação de carga mineral neste tipo de composto. Neste cenário, surgiu à demanda de uma nova grade de resina PVC, capaz de absorver maior quantidade de carga mineral. Então a Braskem lançou em setembro/2018 a resina Norvic SP 750RA, com propriedades otimizadas frente à demanda do mercado.

O volume da Braskem para o mercado de forros em PVC é de 94%, razão que levou a descontinuação da resina PVC para compostos rígidos anteriores, a Norvic SP 800. Com isto, os produtores de composto de PVC rígido que utilizavam esta resina partiram para o desenvolvimento de novos compostos com a nova resina.

A principal alteração na nova resina desenvolvida pela Braskem foi a redução da massa molar do polímero, que resultou em um menor valor K da resina final. O presente estudo teve seu foco principal voltado para a caracterização das principais propriedades de um composto de PVC, frente a esta alteração no valor K.

Os resultados obtidos neste estudo serão de grande valia para as empresas formuladoras de compostos de PVC, pois apresentará os principais impactos resultantes da alteração do valor K, e desta forma, otimizar o ajuste das formulações, buscando um melhor equilíbrio entre as propriedades obtidas e a formulação utilizada.

1.1 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos.

1.1.1 Objetivo Geral

Caracterizar as propriedades físicas, mecânicas e térmicas de duas formulações de PVC rígido, produzidas com duas resinas de diferentes massas molares, que resultam em diferentes valores K.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Determinar o valor K das resinas PVC utilizadas no desenvolvimento deste estudo;
- b) Produzir formulações de PVC rígido com dois tipos diferentes de resina de PVC possuindo diferentes massas molares;

- c) Caracterizar as propriedades físicas das formulações de PVC preparadas para determinar a densidade e o comportamento reológico de gelificação e fusão;
- d) Caracterizar as propriedades mecânicas dureza Shore D, resistência ao impacto IZOD, resistência à tração e alongamento das formulações de PVC preparadas;
- e) Caracterizar as propriedades térmicas do compósito de PVC produzido utilizando as técnicas de temperatura de amolecimento Vicat, temperatura de deflexão térmica (HDT) e Estabilidade térmica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Serão apresentados nesta seção alguns conceitos teóricos, bem como o estado da arte relacionado com o objeto desta pesquisa.

2.1 REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA

A Tabela 1 apresenta o protocolo de busca dos documentos relacionados ao tema da presente dissertação. A primeira pesquisa com os termos “K value polyvynilchloride” não encontrou documentos com relevância ao tema. Na segunda pesquisa foi utilizado o termo “molar mass”, porém também não foram encontrados documentos. Na terceira pesquisa, substitui-se o termo por “molecular weight”, sobre o qual foi estabelecido o protocolo descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Protocolo de busca para a presente dissertação.

Base de dados	Scopus
Período da coleta	2010 a 2020
Campos	Título, resumo e palavras-chave
Tipo	Artigos e periódicos
Área	Sem restrição
Termos	Molecular AND Weight AND PVC
Total de documentos com livre acesso	34
Lista de candidatos	6

Fonte: Autora (2020).

Em nenhum dos seis documentos analisados foi mencionada a avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e reológicas do composto de PVC com variação do valor K da resina base, o que demonstra uma lacuna neste tipo de estudo. Muitos documentos ainda trazem o termo obsoleto “peso molecular”, porém, avalia-se esta característica nos plastificantes, mas não especificamente na resina PVC base.

2.2 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO PVC

Segundo Souza (2009), o desenvolvimento das resinas de PVC iniciou-se em 1835, com o descobrimento do monômero cloreto de vinila (MVC) por Justus Von Liebig. Posteriormente, em 1839, Victor Regnault, aluno de Von Liebig, publicou um trabalho relatando a ocorrência de um pó branco após a exposição à luz solar de ampolas com o MVC, resultado da polimerização do MVC (SOUZA, 2009; NUNES; RODOLFO Junior; ORMANJI, 2006).

Somente em 1872, quando Baumann verificou a formação de uma substância compacta através da mudança do MVC pela indução da luz, é que se teve registro da primeira polimerização do PVC (SOUZA, 2009; MELLO, 2009).

Conforme Balzer (2009), o PVC é um termoplástico considerado de uso comum (*commodity*) rígido e linear, no qual prevalece a estrutura amorfa, sendo que o PVC pode apresentar um percentual de cristalinidade que varia entre 10% e 30% dependendo das técnicas e condições de polimerização aplicadas. Vinhas, Souto-Maior e Almeida (2005) escrevem que o PVC é um termoplástico de natureza polar, compatível com uma grande variedade de produtos de diversas naturezas.

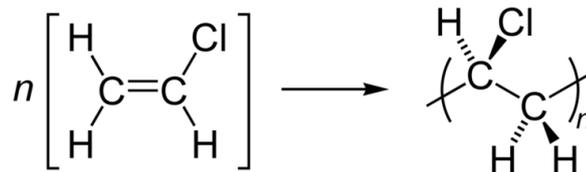
O PVC é o segundo termoplástico mais consumido no mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 43 milhões de toneladas em 2017, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em torno de 60 milhões de toneladas anuais. Desta demanda total, aproximadamente 40% foram consumidas na China, 11% nos Estados Unidos, 10% nos países da Europa Ocidental, 7% na Índia e 2% no Japão, segundo Rodolfo Junior e Tsukamoto (2018).

Essa elevada demanda de consumo do PVC deve-se a alta versatilidade de aplicações nas quais ele pode ser empregado, uma vez que pode ser aditivado para se obter a formulação desejada com os mais diversos aditivos, que propiciam a modificação das propriedades do PVC (MELLO, 2009; MARCILLA; GARCÍA; GARCÍA-QUESADA, 2004).

2.3 ESTRUTURA MOLECULAR DO PVC

O monômero de cloreto de vinila é produzido a partir da cloração do etileno e da pirólise do dicloreto de etileno resultante em uma unidade de craqueamento. O PVC é produzido pela polimerização do monômero de cloreto de vinila (Figura 1). Os métodos populares usados para produzir PVC comercialmente são o processo de polimerização em suspensão (S-PVC) e o processo de polimerização em massa ou emulsão (NUNES; RODOLFO Junior; ORMANJI, 2006).

Figura 1 - Estrutura molecular no monômero do poli(cloreto de vinila).



Fonte: Figueiredo e Ürményi (2020).

Aproximadamente 80% da resina de PVC consumida no mundo é produzida através da técnica de polimerização em suspensão, resultando em partículas com diâmetro na faixa de 90 a 200 μm (MELLO, 2009).

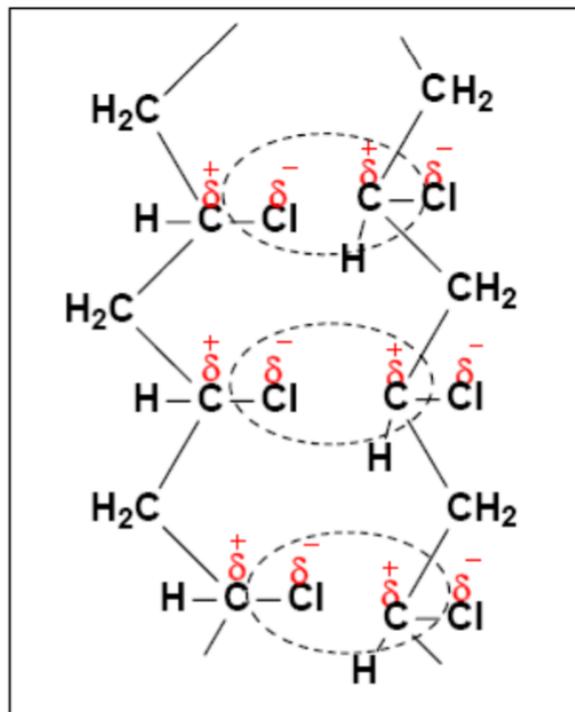
No processo de polimerização por suspensão, o monômero é introduzido com iniciador de polimerização e outros aditivos em um reator pressurizado. O conteúdo do reator é misturado continuamente para manter a suspensão e assegurar o tamanho uniforme das partículas da resina de PVC (NUNES; RODOLFO Junior; ORMANJI, 2006).

Conforme Coelho et al. (2006), uma das principais características da polimerização do monômero de cloreto de vinila, em comparação com muitos outros monômeros, é o fato de que a massa molar é completamente controlada pela temperatura de polimerização. O aumento da temperatura de polimerização tem efeito inverso sobre a massa molar média ou valor K da resina produzida. Quanto maior a temperatura de polimerização, menor a massa molar. Isso se deve ao fato de a reação de polimerização ser baseada em mecanismo via radical livre. Por outro lado, na produção de resinas de menor valor K, ganha-se em produtividade por hora,

ou seja, a reação de polimerização se dá por finalizada em tempo menor do que resinas com maiores valores K.

A força de atração intermolecular que ocorre no PVC é do tipo dipolo-dipolo devido à presença do elemento cloro na estrutura, o que gera uma forte atração eletrostática na estrutura molecular do PVC, possibilitando a incorporação de aditivos (BALZER, 2009). A Figura 2 ilustra um esquema das forças de atração intermoleculares presentes no PVC.

Figura 2 – Esquema de atração da força intermolecular dipolo-dipolo entre as moléculas de PCV.



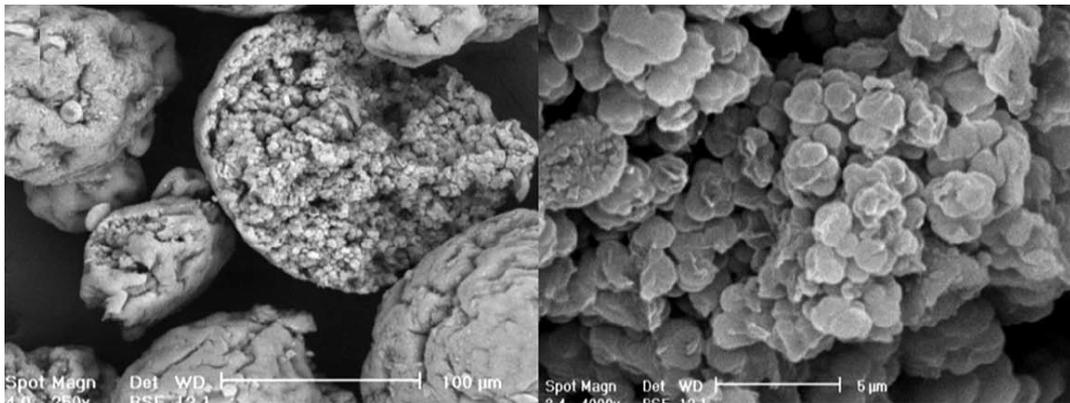
Fonte: Nunes; Rodolfo Junior; Ormanji (2006).

Conforme Rodolfo Junior e Mei (2007), o que torna o PVC um polímero resistente à propagação de chamas é a presença do átomo de cloro em sua estrutura, contribuindo para aplicações nas quais a baixa inflamabilidade é item obrigatório.

A Figura 3 apresenta micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) que mostra a superfície e o interior de grãos de PVC. Como visto

nas micrografias, os grãos de PVC têm agregados com espaços livres entre as partículas, o que resulta em grãos de PVC com porosidade (BIJHANMANESH; ETESAMI; ESFAHANY, 2018).

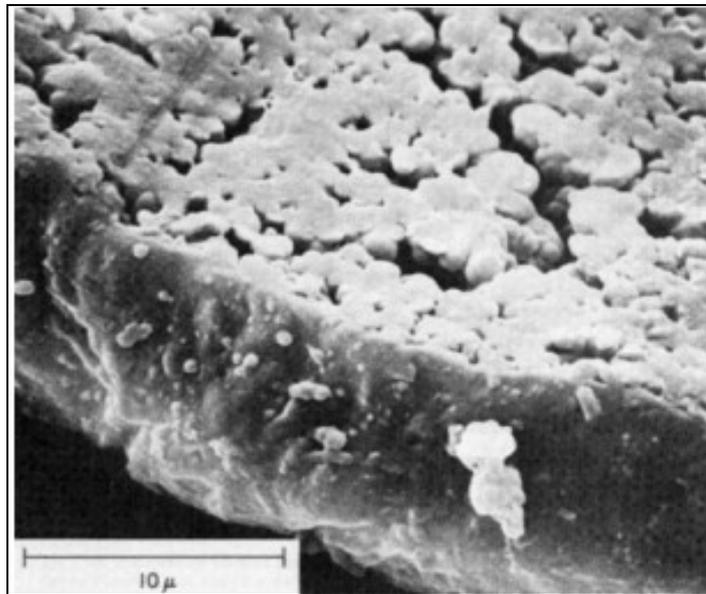
Figura 3 – Micrografias da superfície e do interior dos grãos de PVC.



Fonte: Bijhanmanesh; Etesami; Esfahany (2018).

Conforme Balzer (2009) e Rodolfo Junior e Tsukamoto (2018), ao se cortar uma partícula de PVC é possível observar que o interior é formado por aglomerados de partículas com diâmetro na faixa de 1 μm , chamados de partículas primárias, resultando em um polímero poroso, conforme pode-se observar na Figura 4, característica esta que torna o processo de incorporação de aditivos ao PVC possível por meio da ocupação deste espaço livre.

Figura 4 – Micrografia do MEV do corte de um grão de PVC obtida pelo processo de suspensão.



Fonte: Nunes; Rodolfo Junior; Ormanji (2006).

2.4 MASSA MOLAR DO PVC

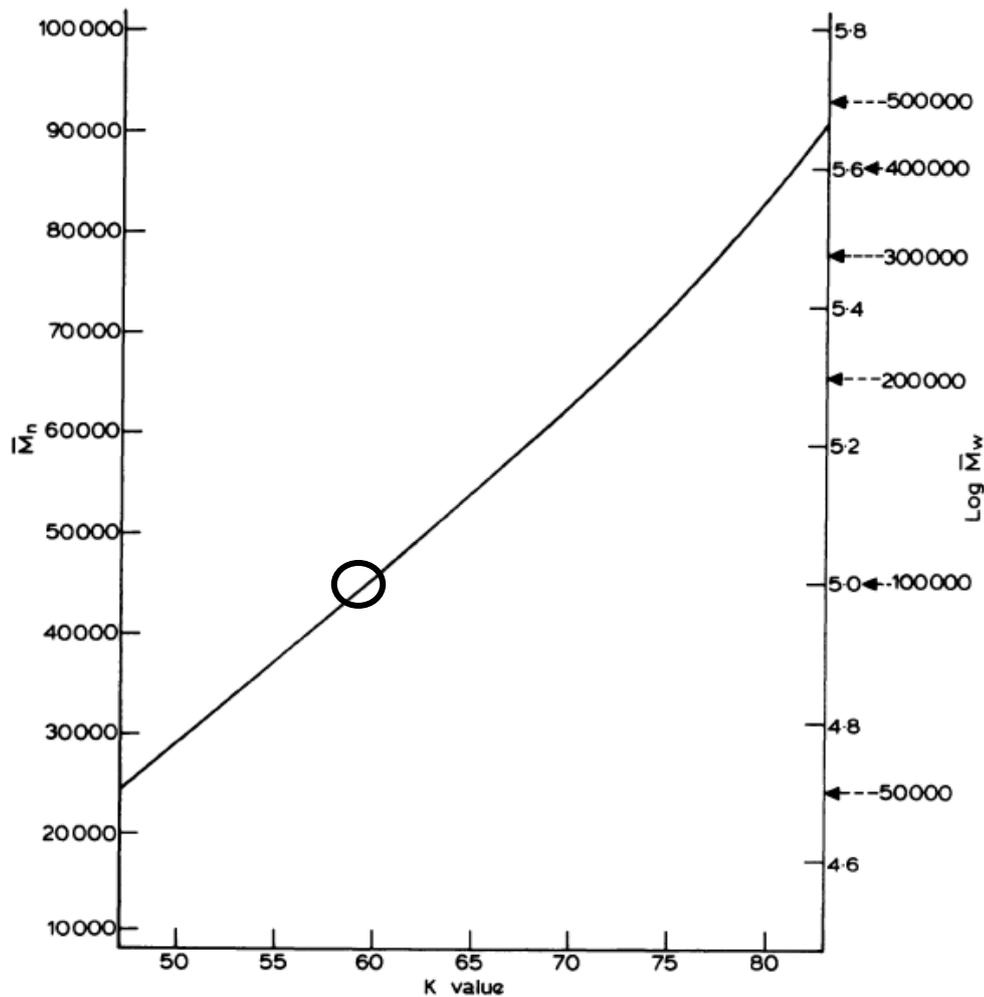
Conforme Rodolfo Junior e Tsukamoto (2018), a massa molar das resinas de PVC é caracterizada pela viscosidade do polímero em solução diluída, utilizando-se viscosímetros do tipo Ostwald. Normalmente, as especificações de resinas de PVC são determinadas por meio de sua viscosidade inerente e valor K. A determinação da viscosidade inerente é feita pela determinação dos tempos de eluição da ciclohexanona pura e de uma solução de 0,2 g de resina PVC em 100 mL desse solvente, segundo a ASTM D-1243. Através da obtenção dos valores de tempo de eluição são calculadas as viscosidades relativa e inerente das resinas PVC.

O conceito do valor K foi inicialmente introduzido por Fikentscher (1932) como um índice da massa molar de polímeros celulósicos. É fortemente dependente da natureza do solvente, mas também influenciado pela concentração e temperatura do teste. O valor K relaciona-se com a viscosidade relativa e a concentração da solução (NUNES; RODOLFO Junior; ORMANJI, 2006).

A temperatura de polimerização é o fator mais importante que rege a massa molar dos polímeros de PVC, aumentando a massa molar com o decréscimo da temperatura, tanto dentro da faixa de temperatura normal para produção industrial (cerca de 40-75 °C) quanto fora dela (TITOW, 1990).

A Figura 5 apresenta uma correlação entre os dados do valor K e da massa molar numérica média e massa molar ponderal. No eixo Y ao lado esquerdo do gráfico, estão indicados os índices de massa molar média. No eixo Y lado direito, estão indicados os índices de massa molar ponderal. No eixo X estão indicados os valores K. O círculo indica a faixa de variação das resinas de PVC utilizadas neste estudo.

Figura 5 - Relação entre o valor K e a massa molar numérica média de resinas PVC.



Fonte: Titow (1990).

2.5 DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente é uma propriedade fundamental da resina de PVC. A densidade aparente de resinas de PVC comerciais varia na faixa entre 0,45 g/cm³ para resinas porosas para utilização em aplicações flexíveis e 0,60 g/cm³ para resinas para aplicação em produtos rígidos transformados diretamente a partir do pó (MATTANA, 2017).

De acordo com Azevedo Junior (2014), a densidade aparente é a razão entre a massa de uma determinada substância e seu volume, incluindo a contribuição do volume vazio entre partículas. A densidade é expressa em gramas por centímetros cúbicos. A propriedade do volume de uma amostra depende da fabricação e de como a amostra foi manuseada.

A densidade aparente é de extrema importância para aplicações em PVC rígido, o qual normalmente é processado a partir de compostos em pó. O aumento da densidade aparente da resina e do composto possibilita atingir maiores níveis de produtividade durante o processamento do produto final, tendo em vista que proporciona melhor rendimento no transporte da massa por unidade de volume nos mesmos. Já nos casos de aplicações de compostos flexíveis, a densidade aparente é de menor impacto, uma vez que os compostos são normalmente processados a partir de grânulos (RODOLFO JUNIOR; MEI, 2007).

2.5.1 Distribuição Granulométrica

As resinas de PVC obtidas pelos processos de polimerização em suspensão consistem de partículas com diâmetro na faixa de 50 a 200 µm. Atingir o tamanho de resina de PVC desejado e a distribuição de tamanho do grão de polímero é igualmente importante. É importante que os produtores de resinas poliméricas garantam que a distribuição do tamanho da resina seja o mais estreita possível para evitar problemas de remoção do MVC e perda de rendimento de produção resultante de uma perda de partículas finas pelos efluentes do processo (MATTANA, 2017).

A estrutura física do grânulo de PVC determinada durante a polimerização afetará mais tarde as velocidades com que o MVC residual pode ser removido, a facilidade de incorporação dos plastificantes e de outros aditivos, e a gelificação (fusão) durante o processamento dos compostos. A análise granulométrica é realizada através da determinação da distribuição de tamanho das partículas, procedimento no qual é realizado o peneiramento da resina em malhas selecionadas, conforme norma de referência, que classificam o percentual de partículas de 500 a 63 μm de uma amostra representativa. Para garantir resultados mais confiáveis, o conjunto de peneiras e o recipiente coletor são montados em um dispositivo de agitação do sistema por batimento ou vibração intensa (MATTANA, 2017).

2.6 GELIFICAÇÃO E FUSÃO DE COMPOSTOS DE PVC

A estrutura morfológica inicial da resina PVC pode sofrer modificação devido às condições de processamento e pelo ambiente termodinâmico durante o processo de extrusão (FINOCCHIO, 2009).

A conversão de compostos de PVC em produtos moldados por meio de um processo de transformação depende de um fenômeno conhecido como gelificação da resina de PVC. A gelificação do composto de PVC ocorre por um processo conhecido como malaxação, o qual basicamente se dá através do cisalhamento e temperatura. Quando calor e cisalhamento são aplicados ao composto de PVC, ocorrem tanto fluxo de partículas (fluxo particulado) quanto fluxo molecular deformacional (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

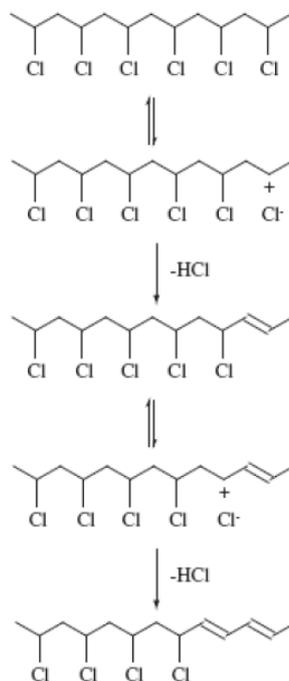
Conforme foi apresentada anteriormente, a massa molar média de uma resina de PVC é determinada indiretamente através da avaliação viscosimétrica do polímero, resultando em uma grandeza conhecida como valor K. Quanto maior o valor K da resina, maior é a sua massa molar. Então é esperado que resinas de menor valor K, devido à maior mobilidade de suas moléculas, sejam mais fáceis de gelificar que resinas de maior valor K, cujas moléculas apresentam menor mobilidade. E, proporcionalmente, quanto maior o valor K de uma resina de PVC, maior será a viscosidade do fundido, pois moléculas maiores provocam maior número de

“emaranhamento” entre moléculas (*chain entanglement*), resultando em maior dificuldade de fluxo do fundido (MATTANA, 2017).

2.7 ESTABILIDADE TÉRMICA DA RESINA PVC

A exposição do PVC ao calor, sem a adição de estabilizante térmico, a temperaturas acima de 90°C, ou a elevados níveis de radiação ultravioleta ou a radiação gama, pode acarretar degradação por desidrocloração (Figura 6). Os níveis elevados de desidrocloração formam sequências poliênicas que causam níveis elevados de desidrocloração, e, como consequência, a liberação de cloreto de hidrogênio e formação de reticulações, promovendo a degradação da resina PVC (RODOLFO JUNIOR; MEI, 2007).

Figura 6 – Mecanismo simplificado da desidrocloração do PVC.



Fonte: Rodolfo Junior; Mei (2007).

O mecanismo de desidrocloração do PVC envolve uma sequência de reações entre os átomos de cloro e os átomos de hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia do

polímero, formando-se uma dupla ligação entre os átomos de carbono nas posições em que os átomos de hidrogênio e cloro estavam ligados, formando uma estrutura de cloro alílico e continuando o processo de degradação, uma vez que a desidrocloração é autocatalítica, podendo conduzir rapidamente a queima do material. As sequências poliênicas acarretam em coloração desde a amarelada até marrom escura quanto maior for o número de duplas ligações formadas (BETTIO, 2012).

A desidrocloração térmica do PVC inicia a aproximadamente 100 °C, que é uma temperatura normalmente considerada baixa, podendo ser rapidamente degradado na faixa de temperatura de processamento, que varia normalmente entre 140 e 220 °C. A baixa estabilidade térmica do PVC ocorre devido a sua estrutura molecular irregular, que ativa a ligação carbono-cloro, gerando cloro instável. Essa estrutura irregular é descrita como resíduo de catalisador, finais de cadeia insaturadas, insaturação interna, ramificações. Estes defeitos estruturais também podem ser decorrentes de processos de oxidação, na forma de grupos carbonila e peróxidos (BETTIO, 2012).

De acordo com Rodolfo Junior; Mei (2007), a presença de átomos de cloro tem efeito marcante na estabilidade do PVC, que faz com que este polímero inicie sua degradação em temperaturas inferiores a 100 °C, sendo que em temperatura de processamento entre 140 e 220 °C pode ser rapidamente degradado.

Polímeros de menor massa molar tendem a apresentar melhor estabilidade térmica, pois produzem menor cisalhamento durante o seu processamento (RODOLFO JUNIOR; MEI, 2018).

Cadeias longas são formadas no início da desidrocloração por um processo rápido conhecido como “abertura em zíper”, na qual o cloreto de hidrogênio presente age imediatamente como catalisador da desidrocloração da unidade repetitiva imediatamente vizinha à cadeia. Dois mecanismos são relevantes para o processo de propagação, sendo um deles o de crescimento de uma sequência poliênica específica, já formada a primeira insaturação, e o outro relacionado com a criação de novas sequências poliênicas a partir de radicais livres (BETTIO, 2012).

A terminação desta reação em cadeia ocorrerá no momento em que ocorrer

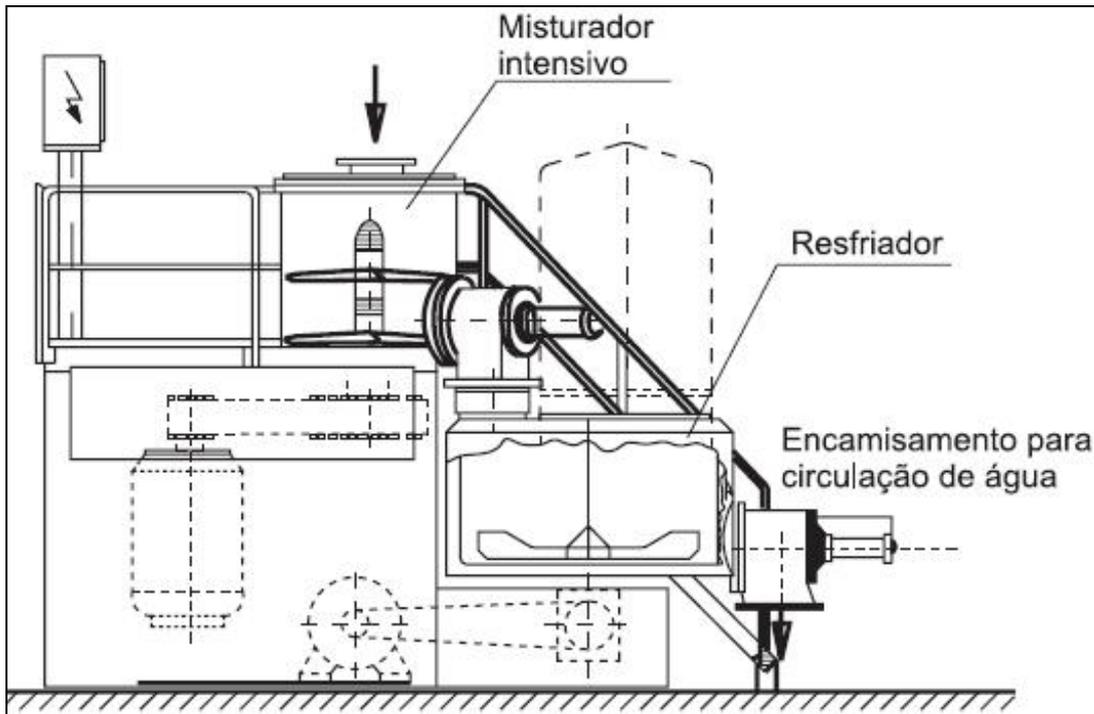
um processo que cesse o crescimento de dada sequência poliênica. Um dos possíveis mecanismos de terminação é denominado de condensação de Diels-Alder, que acarreta na formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (BETTIO, 2012).

2.8 PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE PVC

A incorporação dos aditivos na resina PVC é realizada em misturadores intensivos, denominados turbomisturadores ou misturadores de alta velocidade. Estes misturadores possuem uma câmara cilíndrica com pás de mistura instalados no fundo, para as quais cada fabricante define uma geometria particular. As pás de mistura são movimentadas por motores elétricos de elevada potência, e devem ser capazes de fazê-las girar em altas velocidades, necessárias para que ocorra agitação do sistema e mistura dos componentes. A câmara cilíndrica apresenta uma tampa com aberturas nas quais os aditivos são inseridos conforme a formulação do composto (LIMA; SANTOS, 2003).

As paredes da câmara do misturador, as pás de mistura e demais componentes metálicos que entram em contato com a resina devem ser cromados, para evitar a aderência da formulação durante o processo de mistura. A Figura 7 apresenta um esquema de misturador intensivo (LIMA; SANTOS, 2003).

Figura 7 – Representação esquemática do conjunto misturador intensivo/resfriador.



Fonte: Nunes; Rodolfo Junior; Ormanji (2006).

2.9 PROPRIEDADES DO PVC

As propriedades do PVC variam conforme a sua formulação específica. Existe uma grande variedade de possibilidades que englobam as formulações, passando desde compostos flexíveis até compostos rígidos.

Avaliando-se apenas a resina PVC, as principais características são o valor K e a porosidade da resina, fatores que são definidos no processo e parâmetros de processo (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

2.9.1 Reologia

Viscosidade pode ser definida como a propriedade de escoamento de um fluido, ou seja, a resistência das camadas internas que as impede de fluir. Já a reologia pode ser definida como o estudo do comportamento do fluido em função das deformações e das pressões. Matematicamente, a viscosidade sob cisalhamento pode ser definida na Equação 1 como (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018):

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1)$$

onde:

η = viscosidade expressa em (Pa·s);

τ = tensão de cisalhamento expressa em (Pa);

γ = taxa de cisalhamento expressa em (s⁻¹).

A tensão de cisalhamento pode ser definida como a quantidade de força aplicada em uma determinada área do fluido em contato com um plano estacionário. Matematicamente pode ser definida na Equação 2, como (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018):

$$\tau = \frac{F_x}{A} \quad (2)$$

onde:

F_x = força aplicada paralelamente a superfície expressa em (N);

A = área expressa em (m²);

A taxa de cisalhamento pode ser definida como o gradiente de velocidade de cisalhamento por uma determinada distância. Matematicamente, tem-se a Equação 3 (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018):

$$\gamma = \frac{dU_x}{d_y} \quad (3)$$

onde:

γ = taxa de cisalhamento expressa em (s⁻¹);

dU_x = variação de velocidade das camadas do fluido na direção do fluxo;

d_y = variação de velocidade das camadas do fluido no sentido transversal ao fluxo.

2.9.1.1 Reometria de Torque

Os aspectos relacionados à reometria de torque a seguir estão descritos conforme expostos por Rodolfo Junior e Tsukamoto (2018).

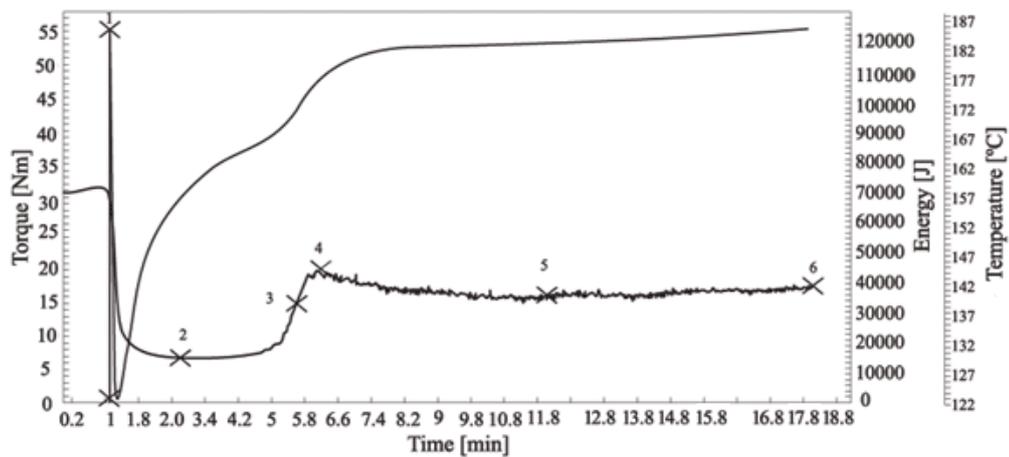
O comportamento da gelificação e fusão de resinas e compostos de PVC são analisados através do ensaio em reometria de torque. O uso do reômetro de torque permite observar a variação do torque e da temperatura em função do tempo, fatores estes necessários para caracterizar o progresso do processo de gelificação do PVC.

A influência da composição dos fatores no processo de gelificação pode ser determinada através da análise dos parâmetros medidos e da dependência do tempo nas mudanças do comportamento do composto de PVC. Conforme o composto sólido (na forma de pó) é alimentado na câmara do reômetro, o valor de torque aumenta substancialmente, seguido de uma diminuição do mesmo até um valor mínimo devido à deformação dos grãos.

O comportamento morfológico durante ensaio em um reômetro de torque é diferente do observado em uma extrusora devido às condições impostas pelo reômetro de torque. Durante o ensaio de reologia, no interior do reômetro de torque ocorre primeiramente uma quebra das partículas gerando um aglomerado de partículas primárias. Logo depois se observa que estas partículas se separam umas das outras, e o processo de interdifusão das cadeias poliméricas começa a ocorrer.

A Figura 8 exibe a curva obtida como resultado da avaliação de uma amostra via reometria de torque. A análise permite monitorar concomitantemente parâmetros como a variação de temperatura em função do tempo de ensaio, a variação de energia mecânica transferida pelos rotores ao material e a variação do torque durante o tempo de ensaio.

Figura 8 – Curva de resultado de reometria de torque.



Fonte: Rodolfo Junior e Tsukamoto (2018).

Na curva de torque versus tempo, o ponto 1, chamado de pico de carregamento, representa o torque máximo registrado quando o composto entra na câmara do reômetro ocorrendo uma compressão e densificação dos grãos iniciais da resina. Posteriormente, uma redução no torque é observada devido à deformação dos grãos em uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea da resina de PVC, ou seja, em torno de 80 °C.

No ponto número 2 da curva inicia o processo de gelificação. A estrutura inicial começa a ser parcialmente destruída levando à quebra dos grãos em partículas primárias, criando uma menor resistência aos rotores do reômetro, reduzindo os valores de torque até um valor mínimo. Seguindo com o aumento progressivo do cisalhamento sob calor, as partículas sofrem um novo processo de densificação formando um estado de gel homogêneo. As forças de interação entre as partículas

são fracas nesta situação, ou seja, a consolidação do composto na forma de um material coeso ainda não ocorreu e o modo de fluxo predominante é o fluxo particulado, apesar de haver um pequeno grau de interdifusão de macromoléculas na superfície das partículas.

A partir deste ponto, a fusão do composto é iniciada, provocando o aumento do torque, sendo que a partir do ponto 4 ocorre o pico de fusão onde o composto torna-se fundido.

Prosseguindo com a aplicação de cisalhamento sob calor, as partículas primárias em temperaturas entre 180 °C e 210 °C (dependendo do peso molecular da resina) sofrem um processo de fusão intragranular, sendo os limites entre as partículas primárias destruídas. O ponto 4 da curva torque *vs* tempo chama-se pico de fusão e neste ponto o composto encontra-se fundido.

A partir do pico, a viscosidade reduz, em razão do aumento na temperatura e ao alto grau de homogeneização do composto fundido. Nos pontos 5 e 6, temperatura e viscosidade estabilizam, chegando ao torque de equilíbrio.

Apesar de não estar sendo representado na curva, a partir do ponto 6, o composto começa a degradar, ocorrendo o mecanismo de reticulação o que provoca um aumento final da viscosidade e conseqüentemente do torque.

2.9.2 Propriedades Mecânicas

De acordo com Bettio (2012), uma das características analisadas ao se escolher um material para determinada aplicação são as suas propriedades mecânicas. No caso dos polímeros, são baseadas principalmente no comportamento tensão-deformação e propriedades relacionadas. O comportamento mecânico é avaliado através do ensaio de tensão-deformação se a carga aplicada for estática ou varia ao longo do tempo, e se for aplicada uniformemente sobre a superfície do material avaliado. Essa carga normalmente pode ser aplicada das seguintes formas distintas: tração, compressão, flexão e cisalhamento. Nos polímeros, suas características mecânicas são sensíveis à taxa de deformação aplicada, temperatura e natureza química do polímero e das condições ambientais. Os comportamentos

típicos de tensão deformação são: polímero frágil que irá sofrer fratura durante a deformação elástica; polímero que inicialmente se deforma plasticamente e após sofre deformação por escoamento, entrando então na região plástica; e, por último, o polímero que deforma elasticamente, que são os elastômeros.

2.9.2.1 Deformação Elástica

O grau ao qual uma estrutura irá se deformar depende da tensão a ela imposta. Neste processo, a tensão e a deformação são proporcionais entre si, conforme descritas por uma relação denominada lei de *Hooke*, definida pela Equação 4 (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016 p.174):

$$\sigma = E\varepsilon \quad (4)$$

onde:

σ = tensão (MPa);

E = módulo de elasticidade ou módulo de Young (GPa);

ε = deformação (mm/mm).

A deformação elástica ocorre quando a razão entre tensão e deformação é proporcional. O gráfico resultante de um ensaio realizado em um polímero com característica elástica resultará em uma reta, onde o coeficiente angular corresponderá ao módulo de Young, podendo ser considerado como uma resistência do material a se deformar elasticamente. Quanto maior for o módulo de elasticidade, mais rígido será o material ou menor será a sua deformação elástica para uma determinada tensão. Este tipo de deformação não é permanente, ou seja, ao cessar a tensão aplicada, o material retorna a sua forma original. Em alguns casos, a porção elástica inicial da curva pode não ser linear. Nestes casos, ao invés de utilizar o módulo de Young, utiliza-se o módulo tangencial ou módulo secante, sendo o primeiro a inclinação da curva tensão-deformação em um nível de tensão específico e o segundo a inclinação de uma secante tirada desde a origem até um ponto específico sobre a curva. O mecanismo de deformação elástica em polímeros semicristalinos,

quando submetidos à tensão de tração, é o alongamento de suas moléculas da cadeia na direção da tensão aplicada. Eventualmente, também poderá ocorrer deslocamento das moléculas adjacentes, o qual sofre resistência das ligações de van der Waals, que são relativamente fracas. Além disso, como possuem regiões cristalinas e amorfas, podem ser considerados como materiais heterogêneos e assim, o módulo de elasticidade pode ser tomado como uma combinação dos módulos da fase cristalina e da fase amorfa (BETTIO, 2012).

2.9.2.2 Deformação Plástica

A deformação plástica ocorre a partir do momento no qual o material é deformado além do limite da deformação elástica, sendo caracterizada por uma deformação permanente e não recuperável. Ou seja, mesmo que cessada a aplicação da tensão, neste caso o material não retorna ao estado original. Nesta situação de deformação, a lei de Hooke não é mais válida, sendo que a transição da deformação elástica para plástica normalmente ocorre de forma gradual, caracterizada pelo aparecimento de uma curvatura no gráfico resultante. O ponto onde inicia a deformação plástica é chamado ponto limite de escoamento. O mecanismo desta deformação para polímeros semicristalinos pode ser descrito pelas interações existentes entre regiões cristalinas e amorfas intermediárias, em resposta a aplicação de uma carga de tração. No estágio inicial de deformação, as cadeias da região amorfa deslizam umas sobre as outras se alinhando na direção da aplicação da força de tração, fazendo com que as estruturas lamelares deslizem umas sobre as outras à medida que as cadeias de ligação dentro das regiões amorfas se afastam. No segundo estágio, ocorre a inclinação das lamelas de forma que estas fiquem alinhadas com o eixo de tração. Em seguida, os segmentos de blocos cristalinos se separam das lamelas, permanecendo ligados uns aos outros pelas cadeias de ligação. No estágio final, os blocos e cadeias de ligação ficam orientados no sentido da aplicação da força de tração. Desta forma, um polímero semicristalino submetido a um esforço de tração apresentará uma estrutura orientada. Algumas vezes, interrompendo-se a força de tração e, se a amostra for submetida a uma temperatura próxima a sua

temperatura de fusão, o material poderá reverter a sua condição ao estado original, anterior à deformação. Porém, este fenômeno dependerá da temperatura de fusão do polímero e do grau de alongamento (BETTIO, 2012).

2.9.2.3 Ensaio de Tração

De acordo com Bettio (2012), neste tipo de ensaio, a amostra é deformada até que ocorra sua fratura, mediante aplicação de uma carga de tração gradativamente crescente. A aplicação da carga é aplicada normalmente no sentido vertical ao corpo de prova. Durante o ensaio, a deformação em polímeros semicristalinos, se concentra na região central, onde é mais estreita, possuindo uma seção uniforme ao longo do seu comprimento. O corpo de prova é preso à máquina de teste, através de suas extremidades, pelas garras de fixação. Esta máquina é projetada para alongar o corpo de prova a uma velocidade constante, registrando simultaneamente a carga aplicada e o alongamento (deformação) com o auxílio de um extensômetro.

As características de carga-deformação são dependentes do tamanho da amostra, então a carga e o alongamento são normalizados de acordo com os parâmetros de tensão (MPa) e deformação (%), como definidos pela Equação 5 e Equação 6 (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (5)$$

onde:

σ = tensão (MPa);

F = carga instantânea aplicada perpendicularmente a seção reta (N);

A_0 = área da seção reta original antes de qualquer carga aplicada (mm²).

$$\varepsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} 100 \quad (6)$$

onde:

ε = deformação;

l_i = comprimento instantâneo;

l_0 = comprimento original antes de qualquer carga aplicada.

A resistência máxima à tração é dada no ponto máximo da curva tensão-deformação, correspondendo à tensão máxima teórica que pode ser suportada por um material que está sobre força de tração. Este momento coincide com o início da formação do pescoço, sendo que toda a deformação subsequente deverá ficar contida nesta região, até a ocorrência da fratura. Na região do pescoço, as cadeias acabam se orientando, devido ao próprio esforço de tração, levando a um aumento de resistência localizada. Neste ponto, ocorre uma resistência à continuidade da deformação e ao alongamento de seção útil. O valor obtido no gráfico em deformação plástica máxima suportada no momento no qual ocorre a fratura é chamado de ductibilidade. Pode ser expressa quantitativamente tanto como alongamento percentual, como redução de área percentual. Já a tensão aplicada quando da ocorrência da ruptura, é denominada tensão de ruptura (BETTIO, 2012).

2.9.2.4 Fatores que influenciam as propriedades mecânicas

Aumento da temperatura ou redução da taxa de deformação influenciam fortemente nas propriedades mecânicas, acarretando uma diminuição do módulo de elasticidade, redução do limite de resistência à tração e melhoria da ductibilidade. Excesso de entrelaçamentos na cadeia polimérica ou elevado grau de ligações intermoleculares inibem a fluência do polímero durante o ensaio, levando assim a um aumento da resistência. O módulo aumenta na medida em que se aumenta tanto a força de ligação secundária, quanto o alinhamento e densificação das cadeias. Em relação à massa molar, o módulo de tração não aparenta sofrer influência, porém em relação ao limite de resistência a tração, há um aumento dele ao se aumentar a massa molar média. Esta relação pode ser explicada pelo aumento do número de entrelaçamentos na cadeia com aumento da massa molar média. O comportamento de polímeros amorfos e semicristalinos apresentam características diferentes durante o ensaio de tração. Quanto maior for a região cristalina no polímero, maior será a

força necessária para influenciar nas ligações intermoleculares, o que não ocorre nas regiões amorfas, onde as ligações secundárias estão muito menos presentes, devido ao desalinhamento das cadeias (BETTIO, 2012).

2.10 APLICAÇÕES DO PVC

Na construção civil, as aplicações mais comumente percebidas são de tubos e conexões, perfis e fios e cabos, que somam mais de 70% da demanda total de PVC no mundo. Nessas aplicações, o PVC aparece como um forte competidor, devido seu excelente custo-benefício se confrontado com a de materiais tradicionalmente utilizados anteriormente, tais como a madeira, metais e cerâmicas. Além disso, existem outras vantagens facilmente perceptíveis em quesitos como comportamento antichama, resistência química, e ao intemperismo, graças à presença do átomo de cloro na estrutura química do PVC, além das excelentes propriedades em isolamento térmico e acústico, sem contar a facilidade de instalação, menor necessidade de manutenção e boa estética, dentre outras. Ainda no segmento de perfis técnicos, que engloba chapas rígidas, possui grande potencial de crescimento no Brasil, alavancado por aplicações em esquadrias, revestimentos internos e externos, diversos perfis de acabamento e displays para comunicação visual (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

Nos segmentos de laminados e espalmados, a versatilidade do PVC permite a confecção tanto de revestimentos para imitação de couro quanto laminados reforçados para aplicações em proteção do solo, as geomembranas, passando por piscinas e lonas para aplicações diversas (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

No segmento de calçados, o PVC apresenta uma grande variedade de opções, tanto para a parte do solado como de outros componentes, que podem ser expandidos, ou compactados. Podem ser produzidas variedades de sandálias inteiramente moldadas em uma única etapa, quanto calçados mais sofisticados, nos quais acabamentos elaborados como transparência ou brilho podem ser dosados

mediante a correta formulação do composto (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

No segmento de embalagens a versatilidade do PVC se mostra em filmes elásticos, além de frascos soprados nos mais diversos tamanhos e (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais e as metodologias que serão empregadas para o desenvolvimento e as caracterizações das formulações propostas.

3.1 MATERIAIS

Foram realizadas duas formulações de PVC, variando o tipo de resina PVC base. Estas resinas base possuem os valores K diferentes.

Para a obtenção do composto de PVC rígido foram utilizadas as resinas PVC Norvic 750® e Norvic 800®, carga mineral carbonato de cálcio, estabilizante térmico e lubrificantes. As especificações das resinas utilizadas no estudo estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações das resinas PVC.

	Resina PVC SP 800	Resina PVC SP 750RA
Valor K (NBR 13610)	60,5 a 62,0	58,5 a 60,0
Densidade volumétrica (g/cm ³)	0,53 a 0,57	0,51 a 0,57
Granulometria > 250 µm (%)	≤ 1	≤ 3
Granulometria > 63 µm (%)	≥ 95	≥ 95
Materiais voláteis (%)	≤ 0,3	≤ 0,3
Massa molar numérica média aproximado (g/mol)	50.000	45.500

Fonte: Adaptado de Braskem (2019).

3.2 MÉTODOS

Neste trabalho primeiramente foram selecionadas as resinas PVC base a serem avaliadas, tomando como base resinas PVC com similaridade de aplicação, porém com diferentes massas molares. Em seguida, foram formuladas a mistura padrão e a determinação do balanceamento da formulação, adicionando os

componentes: carga mineral, lubrificantes e estabilizantes térmicos. Após, foram realizadas as duas formulações de PVC, e confeccionados os corpos de prova, que foram submetidos às caracterizações físicas, mecânicas e térmicas.

3.2.1 Preparação das amostras

As formulações foram compostas por uma matriz polimérica de PVC (PVC Norvic 750[®] ou PVC Norvic 800[®], Braskem), em formulação com a carga mineral carbonato de cálcio (CaCO₃), juntamente com lubrificante e estabilizante, conforme indicado na Tabela 3. A quantidade indicada na tabela é em relação à resina, ou seja, PCR (partes por cem de resina).

Tabela 3 – Formulações realizadas.

Matéria Prima	Formulação 1 (PCR)	Formulação 2 (PCR)
Resina PVC 800 [®]	100,0	0,0
Resina PVC 750 [®]	0,0	100,0
CaCO ₃	20,0	20,0
Lubrificante	6,0	6,0
Estabilizante	1,5	1,5

Fonte: Autora (2019).

Com o objetivo de avaliar a influência de dois diferentes valores K, foram tomadas como base duas formulações idênticas, variando somente a resina base, sendo na formulação 1 utilizada a resina PVC Norvic 800[®], com valor K = 61, e na formulação 2 a resina PVC Norvic 750[®], com valor K = 59.

Para a incorporação dos componentes de cada formulação utilizou-se um misturador com hélices (Figura 9), no qual se adicionou todos os componentes e agitou-se a formulação até a temperatura de 110 °C, resfriando em seguida até a temperatura de 30 °C.

Figura 9 – Foto do misturador utilizado para a execução das formulações.



Fonte: Autora (2019).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As caracterizações físicas, mecânicas e térmicas das duas formulações foram realizadas considerando os seguintes aspectos: densidade, estabilidade térmica e comportamento reológico, dureza Shore D, resistência ao impacto Izod, resistência à tração, alongamento, temperatura de amolecimento Vicat e temperatura de deflexão (HDT).

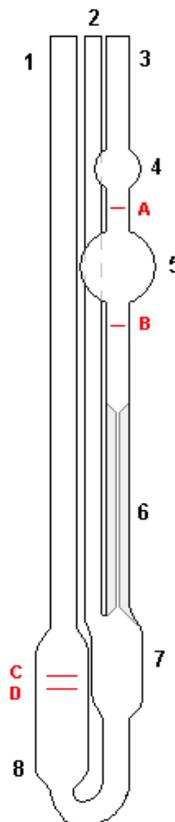
3.3.1 Determinação do valor K

O valor K é uma medida muito utilizada no meio técnico para expressar a massa molar do PVC, sendo equivalente à viscosidade relativa em ciclohexanona a 25 °C.

O valor K é obtido através de uma técnica de viscosimetria. **A Erro! Fonte de referência não encontrada.** Figura 10 ilustra o viscosímetro Ubbelohde utilizado no ensaio. Essa técnica de viscosimetria baseia-se na propriedade característica dos polímeros de produzirem soluções viscosas, mesmo a grandes dissoluções, e depende do maior ou menor espaço ocupado pelas macromoléculas conforme o

solvente e a temperatura, isto é, das interações polímero-solvente. A conformação resultante causa maior ou menor resistência ao escoamento laminar. Assim, são fatores importantes o número, a massa e a forma das moléculas. Mede-se a diferença de tempo entre o escoamento de volumes iguais de uma solução de polímero e seu solvente, à temperatura constante, através de um capilar; os tempos devem ser de 100 a 200 segundos. As massas molares dos polímeros devem estar na faixa entre 10.000 a 1.000.000 Da (MANO, MENDES, 2004).

Figura 10 - Viscosímetro Ubbelohde



Fonte: Warczp (2012).

A viscosidade relativa é determinada pela relação entre o tempo de escoamento de uma solução de concentração conhecida e o tempo de escoamento do solvente puro, conforme Equação (7):

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (7)$$

onde:

η_r = viscosidade relativa;

t = tempo de escoamento de uma solução de concentração conhecida;

t_0 = tempo de escoamento do solvente puro.

O valor K é obtido a partir da viscosidade relativa pela equação definida por Fikentscher (1932). A Equação 8 foi utilizada para determinar o valor K.

$$K = 1000 \frac{1,5 \log \eta_r - 1 \pm \sqrt{1 + \left(\frac{2}{\beta} + 2 + 1,5 \log \eta_r \right) \times 1,5 \log \eta_r}}{150 + 300 \beta} \quad (8)$$

onde:

K = valor K da amostra;

β = concentração em g/cm³ do polímero de cloreto de vinila na solução;

η_r = viscosidade relativa.

Foram analisados os valores K das duas resinas avaliadas neste experimento para confirmar os dados apresentados nas fichas técnicas do fabricante. Esse ensaio foi realizado nas dependências do laboratório da empresa Ilpea do Brasil Ltda., utilizando-se um viscosímetro capilar marca Cannon, modelo Ubbelohde nº 75, banho térmico marca Metroterm para controle da temperatura, e instrumentos para realizar a dissolução das duas resinas, conforme indica a norma de referência NBR 13610 (1996). O método especifica a determinação do valor K em ciclohexanona, na concentração de 0,5 g de PVC para 100 mL de solvente, na temperatura de 25 °C (NBR 13610, 1996).

O procedimento do ensaio consiste basicamente em dissolver a resina PVC em ciclohexanona e em seguida passar esta solução no viscosímetro capilar (Figura 10), em temperatura controlada no interior do banho cinemático (Figura 11). Verifica-se o tempo de passagem da solução resina + ciclohexanona (Figura 12) entre as marcações no viscosímetro capilar. Repete-se este procedimento por no mínimo três vezes. Faz-se a média dos tempos e verifica-se a correspondência do valor K tabelado (tempo de descida da solução *vs.* valor K), conforme tabela contida na norma citada.

Figura 11 – Banho Cinemático



Fonte: Autora (2020).

Figura 12 – Solução da resina PVC em Ciclohexanona



Fonte: Autora (2020).

3.3.2 Determinação da Densidade

O ensaio de densidade é utilizado no controle de qualidade de matérias-primas e materiais plásticos para verificar a uniformidade de lotes e para avaliar mudanças físicas em uma amostra.

Neste estudo avaliou-se a densidade das duas formulações para a análise da influência da massa molar das diferentes resinas base utilizadas. Foi confeccionado um corpo de prova (CP) de cada formulação no Centro de Tecnologia e Inovação da

Empresa Braskem, sendo os CPs ensaiados conforme norma de referência ASTM D792 (2013), utilizando-se uma balança analítica (fabricante Ohaus), conforme Figura 13.

O procedimento deste ensaio consiste na medição da diferença de peso da amostra no ambiente e no meio aquoso. Para o cálculo do resultado da densidade foi utilizada a Equação 9:

$$\rho = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{\acute{a}gua}} \times \rho_{liq} \quad (9)$$

onde:

ρ = Densidade da amostra (g/cm³);

m_{ar} = Massa da amostra no ar (g);

$m_{\acute{a}gua}$ = Massa da amostra no líquido de imersão (g);

ρ_{liq} = Densidade do líquido de imersão (g/cm³).

Figura 13 – Balança Analítica e dispositivo de verificação de densidade.



Fonte: Autora (2020).

3.3.3 Ensaio de dureza Shore D

O ensaio de dureza Shore, conforme Jafelice (2013) é um método de determinação da resistência à penetração de plásticos por meio da utilização de durômetros ou indentadores de dois tipos:

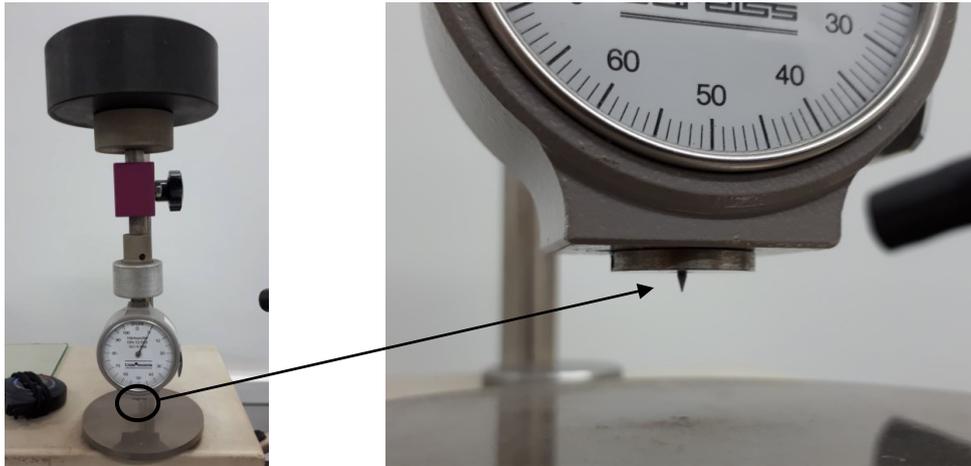
- Tipo A: utilizado para materiais mais moles (Figura 14);
- Tipo D: utilizado para materiais mais duros (Figura 15).

Figura 14 - Durômetro Shore A



Fonte: Autora (2020).

Figura 15 - Durômetro shore D



Fonte: A Autora (2020).

Nas amostras das duas formulações de PVC utilizou-se o indentador tipo D, por tratar-se de formulações rígidas.

O intuito deste ensaio é avaliar se houve alteração desta propriedade com a variação da massa molar da resina PVC base. Foi confeccionado um corpo de prova para cada formulação, sendo testado em durômetro Ceast, com indentador tipo D, no Centro de Tecnologia e Inovação da Empresa Braskem, seguindo o método de ensaio conforme a ASTM D2240 (2005).

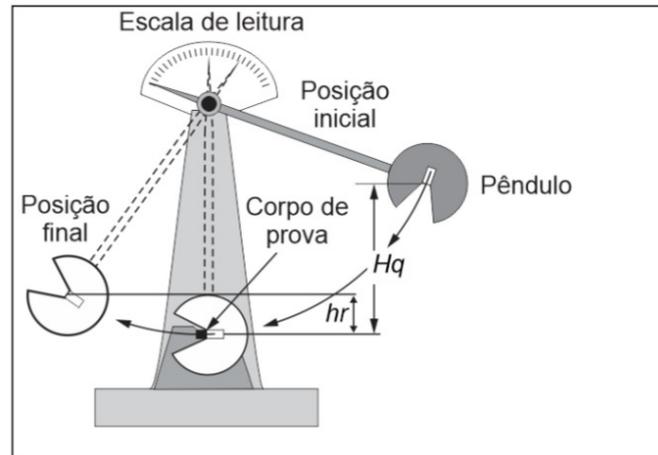
No procedimento de medição da dureza a amostra é submetida ao esforço de penetração do indentador acoplado ao visor do durômetro. Após aguardar o tempo estabelecido em norma (15 s), deve-se efetuar a leitura do valor da dureza demonstrado no relógio do instrumento. Realizar cinco medições em um corpo de prova em locais diferentes. No instrumento foram utilizados base e peso padrão, para escala shore D. No relatório final é apresentado o valor médio das cinco avaliações.

3.3.4 Ensaio de Impacto Izod

O ensaio de impacto submete o corpo ensaiado a uma força brusca e repentina, que deve rompê-lo. Um dos fatores é a velocidade de aplicação da força. Outro fator é o tipo de pêndulo utilizado no ensaio. O resultado da força associada com a velocidade se traduz por uma medida de energia absorvida pelo corpo de prova, algumas vezes chamada de tenacidade ao entalhe. A Figura 16 apresenta uma representação esquemática do equipamento de ensaio de impacto Izod (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012).

Na realização do ensaio o pêndulo é elevado a certa posição, onde adquire uma energia inicial. Ao cair, ele encontra no seu percurso o corpo de prova, que se rompe. A sua trajetória continua até certa altura, que corresponde à posição final, onde o pêndulo apresenta uma energia final. A diferença entre a energia inicial e final corresponde à energia absorvida pelo material. A máquina é dotada de uma escala, que indica a posição do pêndulo, calibrada de modo a indicar a energia potencial (JAFELICE, 2013).

Figura 16 – Representação do ensaio de impacto Izod.



Fonte: Adaptado de Garcia; Spim; Santos (2012).

Para este ensaio foram confeccionados 10 corpos de prova para cada formulação e testados no Centro de Tecnologia e Inovação da Empresa Braskem. O equipamento é do fabricante Instron. O método de ensaio seguido foi a norma ASTM D256 (2018), que consiste em posicionar o corpo de prova no dispositivo de impacto, selecionar o martelo com a energia compatível com a amostra, e efetuar a liberação do martelo. Ao final, verificar a leitura da energia no dispositivo e anotar o resultado.

3.3.5 Ensaio de Tração e Alongamento

Uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 5569, com velocidade de 500 mm/min, foi utilizada para a caracterização da resistência mecânica das duas formulações, sendo determinadas as propriedades mecânicas tensão de escoamento, tensão de ruptura, alongamento no escoamento e alongamento na ruptura.

Os ensaios foram realizados conforme norma ASTM D-638, na máquina universal de ensaios Instron (Figura 17), com célula de carga de 50 kN, velocidade de ensaio 50 mm/min, distância entre garras de 50 mm, com auxílio de extensômetro mecânico, sendo ensaiados uma sequência de três corpos de prova tipo IV para cada formulação. Os ensaios foram realizados na Empresa Ilpea do Brasil, e consistiram

em prender o corpo de prova nas garras acopladas à célula de carga da máquina universal de ensaios, inserir o dimensional de espessura e largura do corpo de prova e, em seguida, colocar a máquina em funcionamento, onde esta segue os parâmetros pré-definidos em programa, como velocidade constante, definido em norma. Ao ocorrer a ruptura do corpo de prova, a máquina para automaticamente e reproduz o gráfico e o resultado para força máxima de tração e alongamento através de softwares específicos instalados no CLP da máquina.

Figura 17 - Máquina Universal de Ensaios



Fonte: Instron, (2020).

3.3.6 Temperatura de Deflexão Térmica

A temperatura de deflexão térmica é aquela na qual um material apresenta um decréscimo de suas propriedades mecânicas. Os ensaios que possibilitam a determinação dessa temperatura permitem que seja estabelecido um intervalo de aplicação no qual o polímero pode ser utilizado como um material rígido.

A temperatura de amolecimento de um polímero está intimamente relacionada com a transição vítrea para polímeros amorfos e semicristalinos, e com a temperatura de fusão para polímeros cristalinos (JAFELICE, 2013).

A temperatura na qual o amolecimento é observado encontra-se, em geral, entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m), variando de acordo com o grau de cristalização do polímero (JAFELICE, 2013).

O ensaio de HDT permite a obtenção da temperatura necessária para defletir uma barra polimérica quando uma tensão de flexão é imposta. Este ensaio é realizado sob tensões normatizadas, que podem ser de 0,46 MPa ou 1,8 MPa, e seu resultado permite a definição da temperatura máxima na qual um material pode ser utilizado quando tensionado em flexão. Alguns fatores como cargas ou plastificantes, podem elevar o valor de HDT de um material. Os ensaios foram realizados no Centro de Tecnologia e Inovação da Empresa Braskem, e consistem basicamente em posicionar o corpo de prova no equipamento, selecionar o programa conforme o padrão de pressão estabelecido em norma - 0,46 MPa neste trabalho, e aguardar a estabilização e obtenção do resultado. A Figura 18 apresenta o equipamento de ensaios térmicos (HDT e Vicat) utilizados nos ensaios.

Figura 18 - Instrumento de Ensaios Térmicos, HDT e Vicat



Fonte: Instron, (2020).

3.3.7 Temperatura de Amolecimento Vicat

O ensaio de temperatura de amolecimento Vicat difere do HDT na forma em que a amostra é solicitada. Neste ensaio, um indentedor de ponta plana com carga pré-definida deve penetrar a superfície da amostra até uma profundidade

padronizada. Quando o indentador atinge a profundidade de 1 mm, a temperatura é registrada. Neste ensaio, assim como no HDT, o aumento da temperatura é linear e as cargas utilizadas podem ser de 10 N ou 50 N, como especificado por norma. O ensaio permite a definição da temperatura de trabalho máxima que um material pode ser utilizado quando submetido à compressão (JAFELICE, 2013).

Os ensaios foram realizados no Centro de Tecnologia e Inovação da Empresa Braskem, seguindo a metodologia ASTM 648 (2018), que consiste em posicionar o corpo de prova no equipamento, selecionar o programa conforme o padrão de pressão estabelecido em norma, 50 N neste trabalho, e aguardar a estabilização e obtenção do resultado.

3.3.8 Estabilidade ao Envelhecimento Térmico

A estabilidade térmica via estufa Metrastat é um método instrumental que permite identificar o início da reação de degradação de polímeros (SOUZA, 2009).

As amostras sequencialmente degradadas são uma série de subamostras individuais, onde cada uma pode ser avaliada separadamente. Como exemplo, podem ser analisadas amostras expostas ao intemperismo e avaliadas de tempos em tempos, ou amostras retiradas durante o ensaio de estabilidade térmica dinâmica.

A avaliação das amostras pode ser feita através de gráficos específicos de medida de cor, como CIELab, Yellowindex, entre outros.

As duas formulações propostas neste estudo foram calandradas a temperatura de 160 °C e em seguida levadas à estufa Metrastat a temperatura de 190 °C durante 60 minutos. Este tipo de amostra é gradualmente degradado e exposto ao calor ao longo do seu comprimento, mantendo a velocidade e a temperatura constantes durante o tempo de exposição. As amostras são removidas vagarosamente e avaliadas quanto às reações de degradação.

Os ensaios foram realizados no Centro de Tecnologia e Inovação da Empresa Braskem, seguindo a metodologia conforme ASTM D1925, e consiste em submeter

paralelamente ambas as amostras sob as mesmas condições de tempo e temperatura, e ao final, medir a coloração das amostras resultantes com espectrofotômetro óptico para determinar o índice de amarelamento final em relação ao inicial - o cálculo é realizado em percentual de amarelamento.

3.3.9 Comportamento Reológico - Reometria de Torque

A caracterização por meio de reometria de torque tem o intuito de avaliar a reologia das duas formulações preparadas, obtendo resultados de torque de gelificação e plastificação. O intuito deste ensaio neste estudo foi avaliar se houve alteração desta propriedade com a variação da massa molar da resina PVC base.

O ensaio de gelificação e fusão dos compostos foi realizado em um reômetro de torque da marca Haake PolyLab System (Rheomix CM7701), disponibilizado pela empresa Braskem e apresentado na Figura 19.

O equipamento controla variações de torque a uma rotação específica e a temperatura da massa que está sendo processada. Ao final do ensaio é possível analisar a curva de torque em função do tempo. Através desses dados é possível identificar parâmetros de interesse, como tempo necessário para a fusão do composto e o torque de estabilização, indicativo direto da viscosidade no estado fundido.

Figura 19 – Equipamento reômetro de torque



Fonte: Mattana (2017).

Durante o ensaio utilizou-se um reômetro com uma câmara de mistura de 30 cm³, com dois rotores contra-rotantes a uma temperatura de 170 °C, rotação de 60 rpm com a inserção de 75 g de amostra. Quando o composto em pó é adicionado ao funil de mistura do equipamento este é automaticamente pressionado para o interior da câmara. Com os rotores em movimento e na temperatura de ensaio, a amostra permanece sob essas condições durante um período de aproximadamente 15 minutos. A norma base para os ensaios é estabelecida segundo a ASTM D2396.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios propostos por esta pesquisa foram realizados conforme normas internacionais vigentes. A seguir estão descritos e analisado os resultados obtidos.

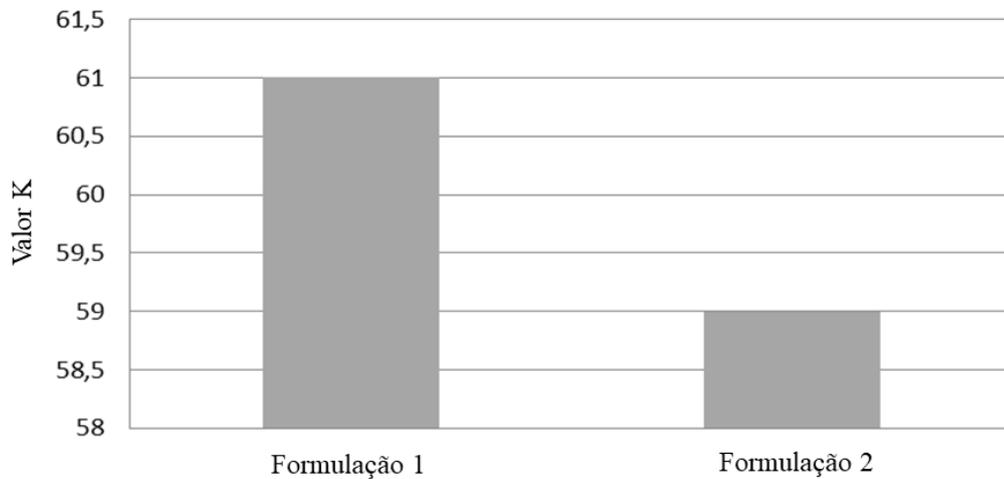
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

4.1.1 Valor K

Esse ensaio foi realizado para comprovar a existência de variação do valor K entre as resinas PVC utilizada como base para a produção dos compostos. Conforme Rudin e Choi (2014), as massas molares dos polímeros sintéticos são muito menos uniformes do que outros produtos químicos em geral, pois o processo produtivo dos polímeros, ou seja, o crescimento e terminação das cadeias poliméricas variam demasiadamente. Isto resulta em uma mistura de moléculas quimicamente idênticas, porém de tamanhos diferentes. Então, foram mensurados os valores K dos lotes específicos que estão sendo considerados no estudo. Além disto, também é importante tornar presente no estudo, detalhes da execução deste ensaio, pois é de grande valia ao estudo, pois auxilia no aprofundamento do conceito do valor K em si, e sua forma de obtenção.

Os resultados do valor K, conforme Figura 20, obtidos nos ensaios de viscosimetria apresentaram dados similares aos verificados nas fichas técnicas do fabricante (Tabela 2), comprovando desta forma que a diferença das massas molares está presente entre as resinas estudadas.

Figura 20 – Valor K obtida nos ensaios de viscosimetria para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).



Fonte: Autora (2019).

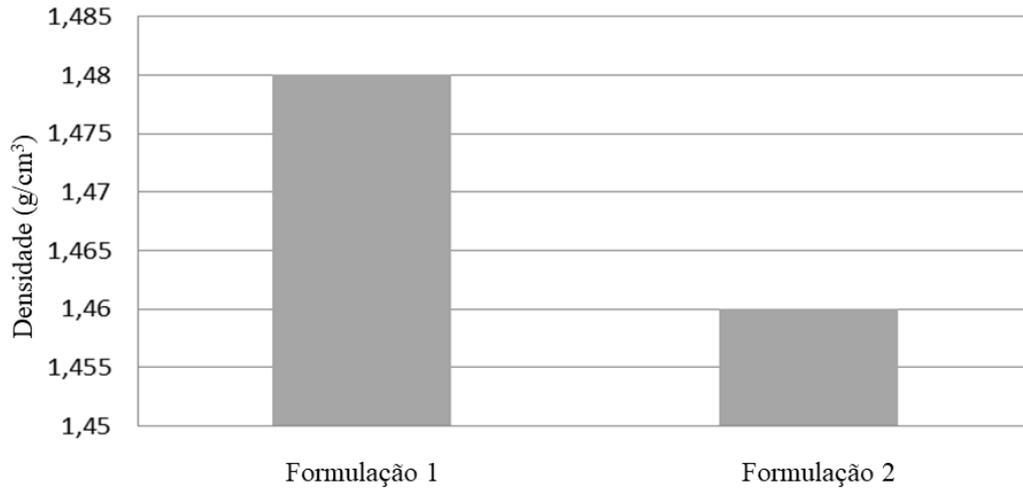
4.1.2 Densidade

Os resultados dos ensaios de densidade indicam que a formulação 2 apresenta uma menor densidade quando comparada com a formulação 1 (Figura 21).

Os resultados de densidade estão coerentes com as informações da literatura, conforme Rodolfo Junior (2018), pois a resina PVC Norvic 750® possui uma menor densidade volumétrica quando comparada a resina PVC Norvic 800®, sendo esta característica de menor densidade transferida para o composto.

A resina PVC Norvik 800® apresenta maior granulometria, pois possui o tempo de polimerização em reator maior, promovendo maior crescimento das partículas.

Figura 21 – Densidade para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).



Fonte: Autora (2019).

4.1.3 Caracterização do Comportamento Reológico - Reometria de Torque

Os resultados da reometria de torque estão de acordo com os resultados de Nunes; Rodolfo Junior; Ormanji (2006), que mostraram que polímeros com menor massa molar apresentam melhor processabilidade, sendo necessário menor energia de cisalhamento para que ocorra a gelificação e fusão do polímero.

A Figura 22 apresenta os resultados dos ensaios de reometria para as formulações de PVC preparadas. A Figura 22 (a) apresenta o resultado da formulação 1 (PVC Norvic 800®) e a Figura 22 (b) o resultado da formulação 2 (PVC Norvic 750®). Nestes ensaios de reometria de torque, o pico de torque inicial indica que a formulação 2 apresentou um menor torque registrado quando o composto entra na câmara do reômetro, ocorrendo uma compressão e densificação dos grãos iniciais da resina. Este resultado era esperado, uma vez que a resina PVC Norvic 750® apresenta uma menor densidade e massa molar, sendo mais fácil a compressão e densificação da resina no reômetro.

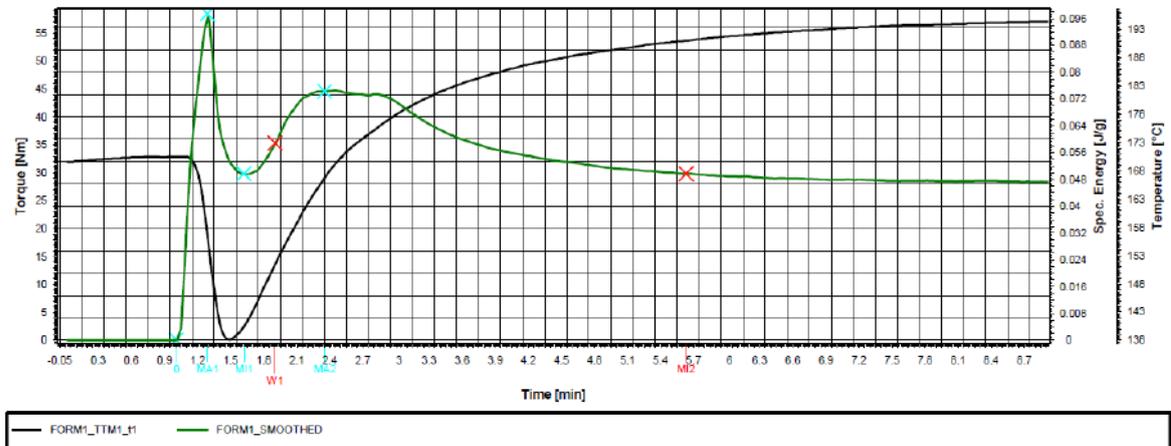
Quando comparado o tempo de início de gelificação (ponto 2), percebe-se que a formulação com a resina PVC Norvic 750® apresenta um maior tempo de

gelificação, com um torque inferior também. Este comportamento também era esperado, dado que a resina PVC Norvic 750® possui menor valor K.

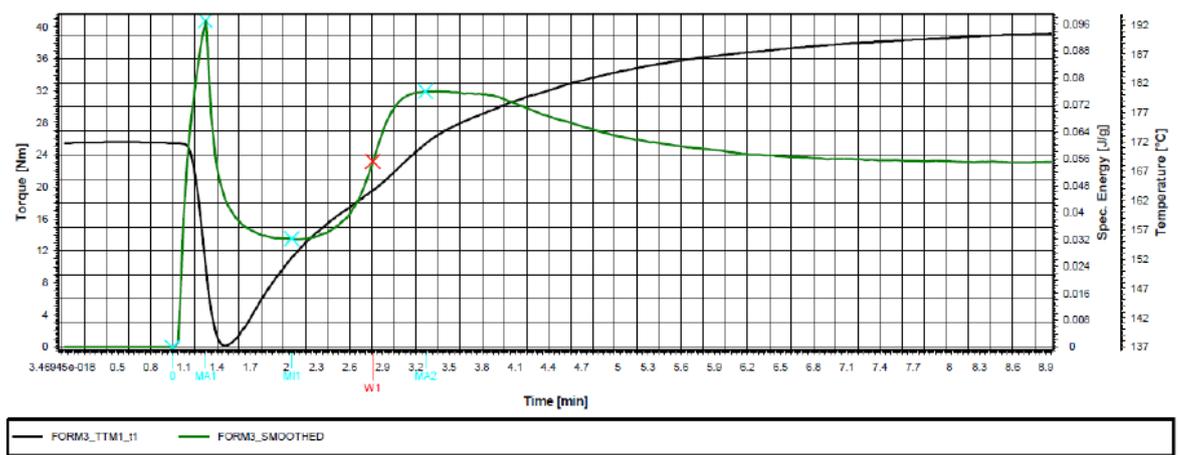
A temperatura de fusão da formulação 2 foi maior do que a formulação 1, em razão da maior densificação que ocorre com a resina no reômetro. Isto ocorreu, devido ao menor valor K, menor massa molar, promove maior densificação da massa, sendo necessária maior energia (temperatura) para promover o afastamento entre as macromoléculas para assim chegar na fusão completa da massa. Por mais que o torque neste caso, permaneça inferior, em razão da menor massa molar, ou seja, menor tamanho da cadeia polimérica, exigindo menor torque do equipamento para promover a gelificação da resina no reômetro.

O comportamento do composto da formulação 2, indicado no Figura 22 (b), demonstra uma melhor processabilidade, pois seus menores pico de torque e o maior tempo de gelificação sugerem que o equipamento de transformação necessita de menor energia para promover a total gelificação do composto, sendo que o maior tempo de gelificação indica que tem-se uma maior janela de processabilidade, retardando a degradação térmica do composto.

Figura 22 – Curvas de reometria capilar das formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).



a) Formulação 1 - com resina 800



b) Formulação 2 - com resina 750

Fonte: Autora (2019).

A Tabela 4 apresenta os resultados sumarizados da caracterização reológica da formulação 1 PVC Norvic 800® e da formulação 2 PVC Norvic 750®.

Tabela 4 – Caracterização reológica das formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).

	Formulação 1	Formulação 2
Parâmetros de gelificação	140 °C/28,6 (N.m)	152 °C/13,9 (N.m)
Parâmetros de Fusão (Plastificação)	167 °C/45,6 (N.m)	172 °C/31,4 (N.m)

Fonte: Autora (2019).

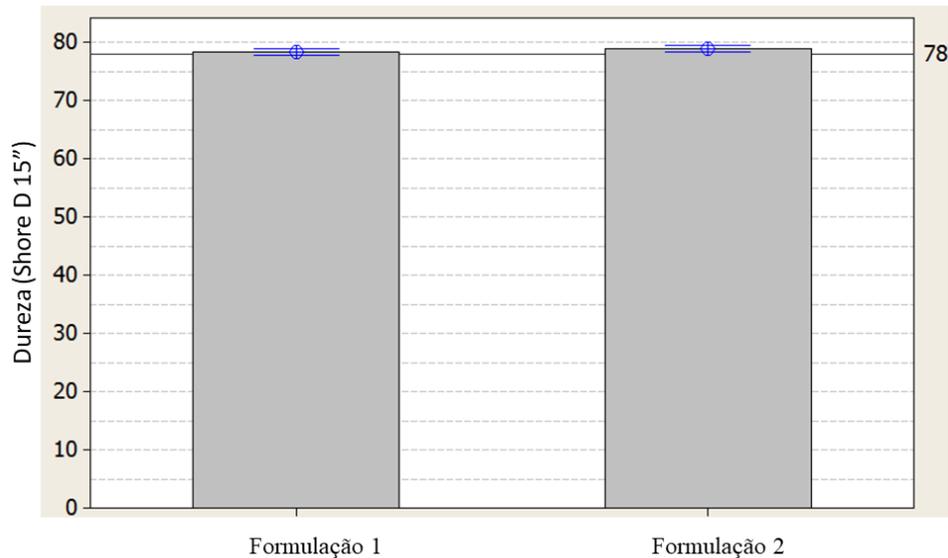
4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.2.1 Dureza

A Figura 23 apresenta os resultados do ensaio de dureza (Shore D 15”) para as formulações 1 e 2. Os resultados demonstram que houve um pequeno acréscimo no valor da dureza para a formulação 2. Porém, como a resolução deste ensaio é de 1 Shore, conclui-se que não há variação desta característica entre as resinas, então o resultado é similar em ambas as formulações. Para esta formulação, o especificado a ser atingido é 78 shore D, indicado visualmente no gráfico.

De acordo com Rudin e Choi (2014), a dureza não é tão dependente da variação da massa molar do polímero. No caso específico dos compostos de PVC, esta propriedade está relacionada com a aditivação da formulação, por exemplo, a incorporação de plastificantes, que atuam como espaçadores das moléculas, o que provoca variação nos valores da dureza. Neste estudo, as formulações foram mantidas constantes, sem variação da quantidade de plastificantes, por isso não foram obtidos resultados de variação na dureza.

Figura 23 – Dureza (Shore D 15'') para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).



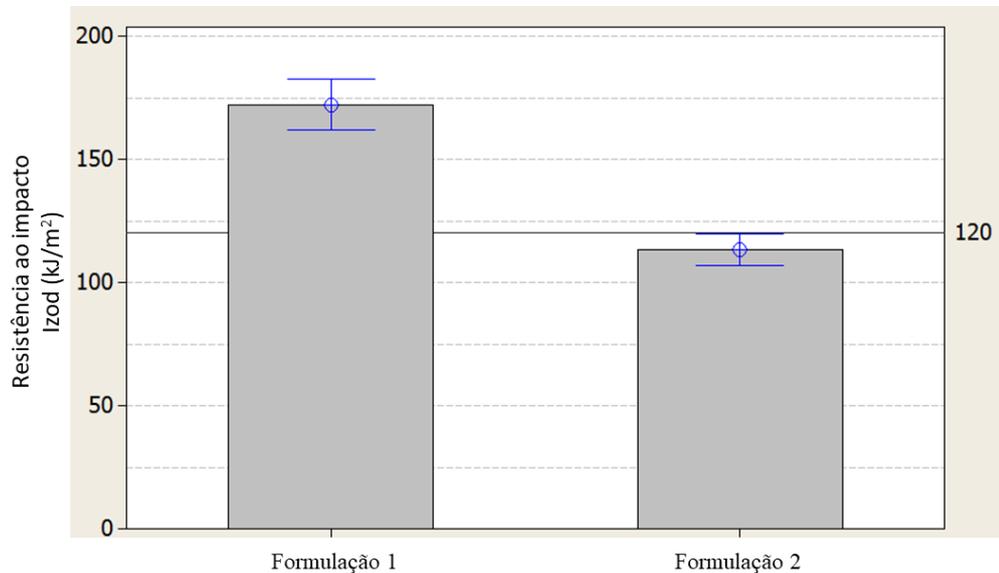
Fonte: Autora (2019).

4.2.2 Resistência ao Impacto Izod

Conforme Mano e Mendes (2004), com o aumento da massa molar ocorre aumento na resistência ao impacto. A Figura 24 apresenta o resultado do ensaio de resistência ao impacto Izod para a formulação 1 PVC Norvic 800® e a formulação 2 PVC Norvic 750®. Os resultados obtidos indicam que houve uma queda significativa na resistência ao impacto na formulação 2. Este resultado era esperado, haja vista que a formulação 2 obteve o menor valor K. Para esta formulação, o especificado a ser atingido é 120 KJ/m², indicado visualmente no gráfico.

Rudin e Choi (2014) descrevem que a tenacidade de um determinado polímero está relacionada com a capacidade de escoamento sob tensão que estes apresentam. A resistência ao impacto de polímeros semicristalinos decresce com o aumento do grau de cristalinidade e, em particular com o aumento do tamanho das estruturas cristalinas. No presente estudo, a perda da resistência ao impacto na formulação 2, produzida com menor valor K, deve-se ao fato de que menores cadeias poliméricas geram menor cristalinidade, corroborando com a literatura consultada.

Figura 24 – Resistência ao impacto Izod para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).



Fonte: Autora (2019).

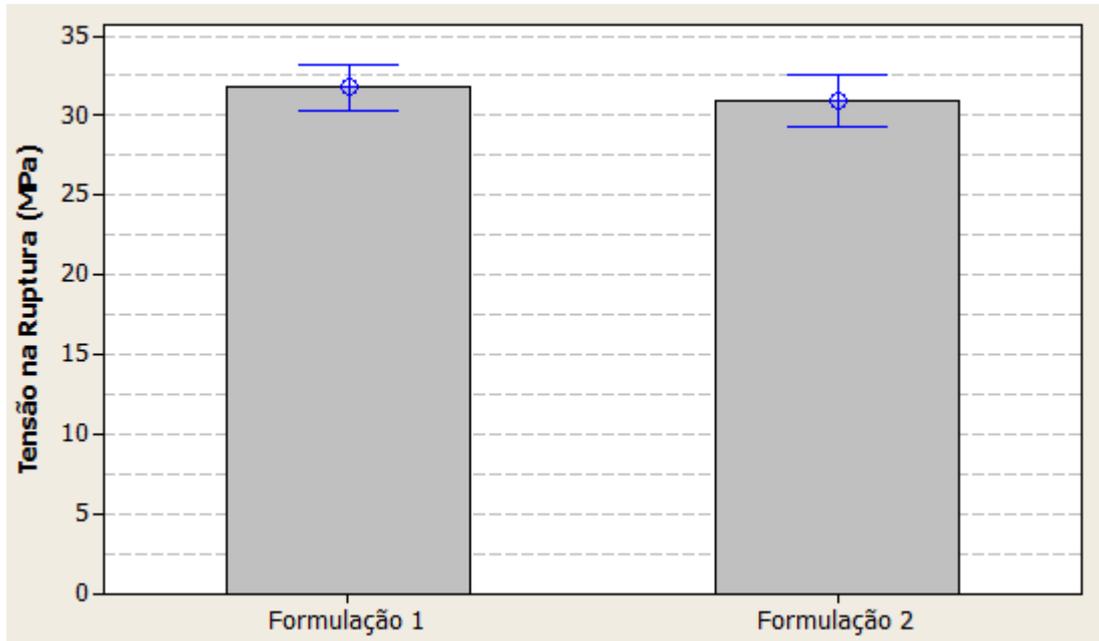
4.2.3 Resistência à Tração e Alongamento

A Figura 25 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração para as formulações 1 PVC Norvic 800® e 2 PVC Norvic 750®. Os resultados obtidos neste estudo mostram que foi mínima a variação de resistência à tração, o que corrobora com o estudo de Rech Jr. e Pezzin (2003), que concluem que a resistência à tração não varia significativamente com a massa molar.

Já para o alongamento na ruptura ocorreu uma diferença entre as formulações, como pode ser observado na Figura 26, que apresenta os resultados obtidos do ensaio de alongamento na ruptura para a formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®.

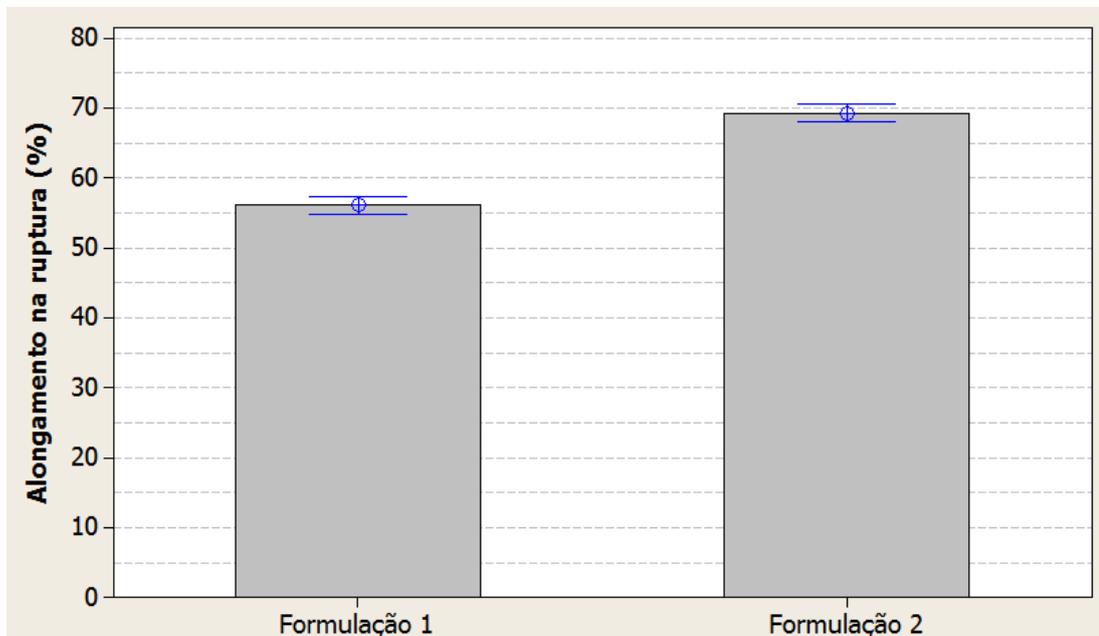
Conforme os resultados do estudo dos autores Pennafort Junior, Silva e Deus (2013), para uma formulação padrão de PVC rígido, são comuns valores entre 25 a 40 MPa. E alongamento na ruptura são comuns valores entre 30 a 70%. Os valores obtidos no presente estudo, encontram-se dentro da faixa padrão de resistência a tração e alongamento para este tipo de formulação de PVC rígido.

Figura 25 – Resistência à tração para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).



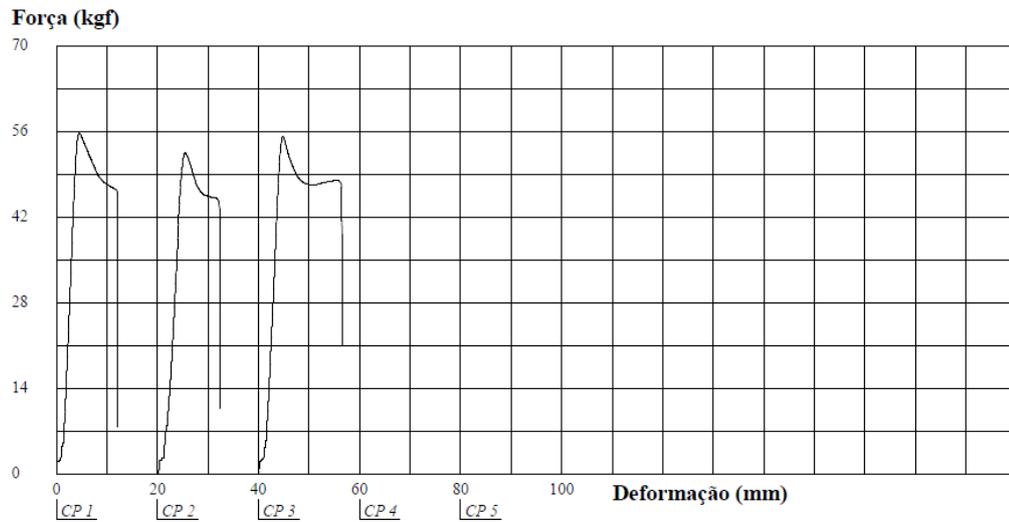
Fonte: Autora (2019).

Figura 26 – Alongamento na ruptura para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).



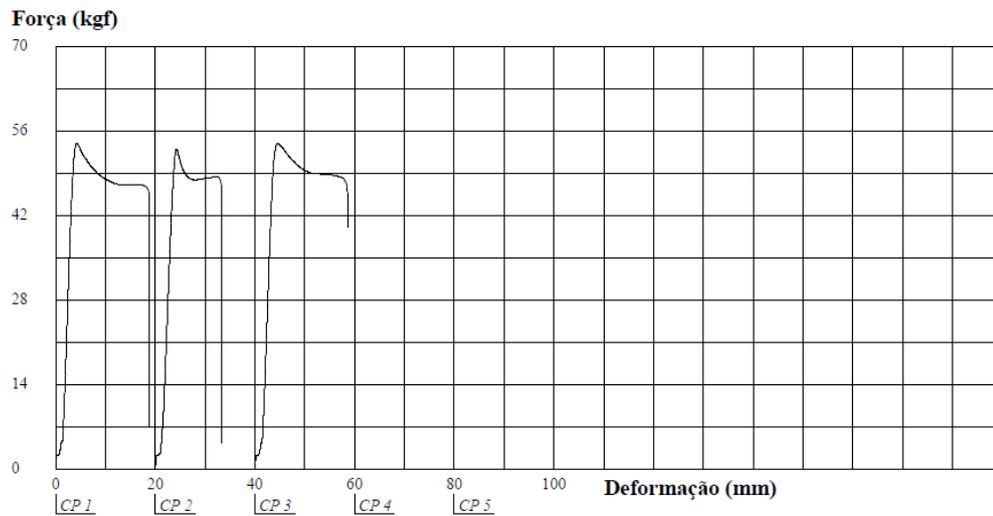
Fonte: Autora (2019).

Figura 27 - Curva de Tensão x Deformação para Formulação 1



Fonte: Autora (2020).

Figura 28 - Curva de Tensão x Deformação para Formulação 2



Fonte: Autora (2020).

As curvas de Tensão x Deformação, conforme Figura 27 e Figura 28 obtidas com as formulações 1 e 2, não apresentaram grande variação nos valores, conforme os autores Rech Jr. e Pezzin (2003).

Especificamente para a deformação (alongamento na ruptura), os autores Pennafort Junior, Silva e Deus (2013), encontraram grande variabilidade nos

resultados obtidos. A diferença de aproximadamente 30% no alongamento obtido entre as formulações 1 e 2, pode estar relacionada às variações normais originadas dos processos de fabricação dos corpos de prova.

A Tabela 5 traz a síntese dos resultados obtidos nas propriedades mecânicas.

Tabela 5 - Caracterização mecânica das formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).

	Formulação 1	Formulação 2
4.2.1 - Dureza (Shore D)	78	79
4.2.2 - Resistência ao impacto Izod (KJ/m ²)	171,71	113,20
4.2.3.1 - Resistência à tração (MPa)	31,73	30,87
4.2.3.2 - Alongamento (%)	54,99	67,83
4.2.4 - Densidade (g/cm ³)	1,48	1,46

Fonte: Autora (2019).

4.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

4.3.1 Temperatura de Deflexão Térmica

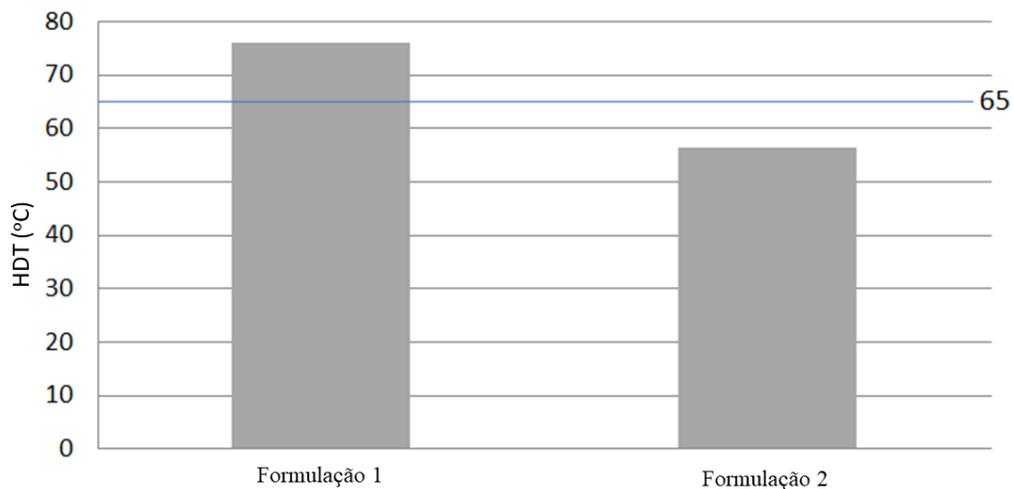
A temperatura de deflexão térmica (HDT), conforme Figura 29 reduziu bastante na formulação 2. Este efeito era esperado em razão da resina PVC utilizada na formulação 2 ser um polímero com menor massa molar. De acordo com Rodolfo Junior e Mei (2018), as características térmicas, como HDT e Vicat, tendem a reduzir proporcionalmente à razão que se reduz a massa molar. Para esta formulação, o especificado a ser atingido é 65°C, indicado visualmente no gráfico.

Conforme Rudin e Choi (2014), mudanças na temperatura e na massa molar dos polímeros interagem para influenciar a natureza e as consequências das transições térmicas em macromoléculas. O tamanho das cadeias poliméricas resulta em diferentes taxas de cristalinidade, ou seja, a aproximação entre elas, influenciando diretamente a quantidade de energia (temperatura) para que ocorra o início da mobilidade entre elas, gerando a deformação sob calor. O início do amolecimento é

usualmente medido como a temperatura exigida para um polímero de deformar a uma quantidade padrão, sob carga específica, definida em normas específicas. Isto é conhecido como temperatura de deflexão de calor.

De acordo com Rodolfo Junior e Mei (2018) e Rudin e Choi (2014), polímeros de maior massa molar tende a apresentar maior temperatura de deflexão de calor, sendo uma característica afetada pela variação da massa molar, justificando assim os resultados obtidos no presente estudo.

Figura 29 – Temperatura de deflexão térmica para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).

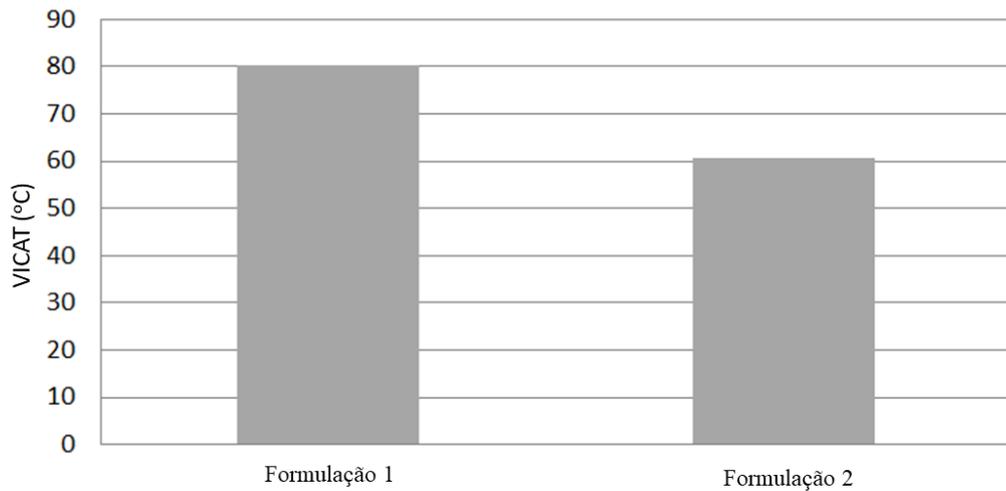


Fonte: Autora (2019).

4.3.2 Temperatura de Amolecimento Vicat

Seguindo o mesmo raciocínio que no ensaio HDT, também era esperado um comportamento de redução da temperatura no ensaio Vicat na formulação 2 (Figura 30), devido a menor massa molar do polímero.

Figura 30 – Temperatura de amolecimento Vicat para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).



Fonte: Autora (2019).

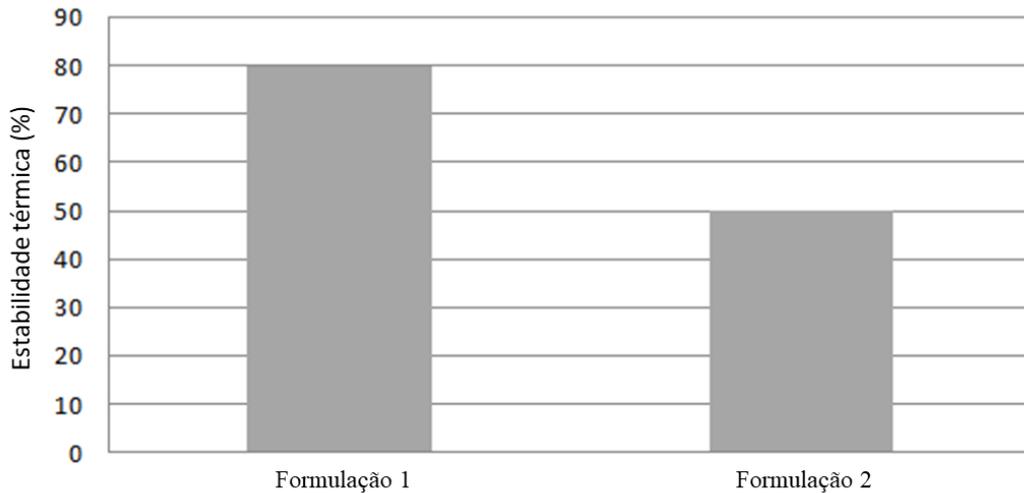
4.3.3 Estabilidade Térmica (Metrastat)

O resultado apresentado na Figura 31, representa o índice (%) de amarelamento, provocado pelo processo de degradação dos compostos, sendo que a formulação 1 apresentou o pior resultado. O índice de amarelamento é medido nos corpos de prova após a exposição à temperatura, no espectrofotômetro. Quanto maior for o índice de amarelamento, menor é a estabilidade térmica. O índice de amarelamento, simplesmente traz um valor numérico para a diferença na tonalidade amarela apresentada nos corpos de prova após a exposição. Então, resultado de maior amarelamento significa que o corpo de prova sofre maior degradação térmica.

Polímeros de menor massa molar tendem a apresentar melhor estabilidade térmica, pois produzem menor cisalhamento durante o seu processamento (RODOLFO JUNIOR; MEI, 2018). Esse comportamento foi confirmado nos resultados do ensaio de estabilidade térmica (Metrastat), sendo que a formulação 1 apresentou maior um maior índice de amarelamento quando comparado com a formulação 2, portanto maior degradação térmica.

Esse resultado também foi confirmado pelo ensaio de reologia realizado, onde a curva reológica (Figura 22) demonstra que a formulação 2 apresenta uma melhor processabilidade, o que confere uma maior estabilidade térmica a amostra.

Figura 31 - Índice de Amarelamento para as formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).



Fonte: Autora (2019).

Os resultados das caracterizações térmicas das amostras estão sumarizados na Tabela 6 para facilitar a comparação.

Tabela 6 - Resultados das caracterizações térmicas das formulações de PVC (formulação 1 PVC Norvic 800® e formulação 2 PVC Norvic 750®).

	Formulação 1	Formulação 2
4.3.1 - Temperatura de deflexão térmica (°C)	76,1	56,4
4.3.2 - Temperatura de amolecimento Vicat (°C)	80,2	60,6
4.3.3 - Índice de Amarelamento (%)	80	50

Fonte: Autora (2019).

5 CONCLUSÃO

As formulações realizadas com as resinas PVC Norvic 800® (formulação 1) e PVC Norvic 750® (formulação 2) foram avaliadas quanto as suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. A principal característica e objetivo principal deste estudo, que as diferencia uma formulação da outra é a massa molar. A massa molar foi avaliada de maneira indireta através do ensaio de verificação do valor K.

O ensaio de confirmação dos valores K das duas resinas, o ponto chave deste estudo, foi realizado e confirmou os valores informados pelo fabricante e que havia variação nos lotes utilizados na produção das amostras.

Na característica densidade, o valor obtido reduziu de 1,48 com a resina de maior valor K e 1,46 para a resina de menor valor K. Considerando a densidade, a menor densidade aparente apresentada pela resina base de menor valor K, refletiu o mesmo comportamento, reduzindo a densidade final do composto produzido.

Considerando o comportamento reológico, é sugerido pela literatura um melhor desempenho de produtividade quando se utiliza resinas PVC de menor valor K. Esse comportamento foi comprovado através das curvas reológicas, onde se percebeu menor torque e tempo mais longo de gelificação, na formulação produzida com a resina PVC de menor valor K. A diferença apresentada na temperatura de fusão, está dentro de uma faixa de variação normal do processo produtivo em materiais poliméricos.

Em relação às propriedades mecânicas, de acordo com a literatura, não deveriam ser percebidas grandes alterações nas características específicas de resistência à tração, impacto e dureza. Os resultados obtidos corroboram com a literatura.

Já as propriedades térmicas, conforme sugerido pela literatura, à medida em que aumenta o valor K também aumenta o comprimento das cadeias poliméricas. Este fato leva à conclusão que as características de HDT e Vicat devem reduzir na formulação produzida com a resina de menor valor K. Os resultados obtidos tanto o resultado para HDT quanto para Vicat pioraram, reduziram 20 °C, é um número considerado elevado, haja visto a similaridade entre as formulações, variando-se

apenas o valor K da resina base. O ajuste destas propriedades térmicas é possível com adição de carga mineral e deve ser realizado em estudos futuros. E o ajuste deverá ser realizado, para atingir os valores mínimos especificados para esta formulação.

E a melhor estabilidade térmica apresentada, sugere uma maior facilidade durante o processamento do composto obtido, pois com esta característica de maior estabilidade térmica, obtêm-se maior janela de temperatura de processamento. Demonstrado pelo menor índice de amarelamento obtido com a formulação 2, isto significa que compostos de PVC produzidos com resina de menor valor K, tendem a possibilitar a melhor janela de temperatura de processamento.

De forma geral, pode-se concluir que a massa molar provoca alterações com maior incidência nas propriedades reológicas e térmicas. Vale salientar que a variação da massa molar entre os dois tipos de resinas escolhidas para este estudo não foi muito elevada. Mesmo nessas condições, percebeu-se uma influência mais significativa nas propriedades térmicas. É possível que ao aumentar a variação da massa molar, a influência em outras propriedades pode se apresentar de maneira diferente ao que foi apresentado neste estudo.

Para a aplicação de molduras de freezers horizontais, os resultados obtidos com a alteração do valor K da resina PVC, acarretara perda das propriedades importantes para a aplicação, sendo uma das principais as propriedades térmicas, HDT e Vicat, e também a resistência ao impacto, pois a alteração apresentada, levou o resultado para valores abaixo do especificado. Sendo imprescindível o equilíbrio da formulação, buscando atingir os valores além do mínimo especificado.

Conforme a literatura sugere, objetivando-se o ajuste de algumas propriedades, tais como térmicas e mecânicas, pode ser utilizada carga mineral para esta finalidade.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para estudos futuros, sugere-se ajustar a formulação, visando equilibrar os resultados obtidos nas propriedades desejadas, utilizando a adição de carga mineral. A carga mineral em um composto de PVC tende a elevar a rigidez do composto final. Onde se pode ter o equilíbrio nas características mecânicas, térmicas e reológicas. Principalmente quando está presente o objetivo de se elevar as características térmicas, como HDT e Vicat, sugere-se a incorporação de carga mineral.

Pode-se continuar essa linha de pesquisa, variando em maior intensidade a massa molar entre as resinas base. Também pode ser realizado com mais de dois tipos de resina, para obter uma curva sugestiva da variação das propriedades.

Sugere-se também como estudo futuro repetir os ensaios desta pesquisa utilizando-se a resina PVC green, matéria prima renovável, a partir da cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 256: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 648: Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 792: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-1243: Standard Test Method for Dilute Solution Viscosity of Vinyl Chloride Polymers. Usa, 2015. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-1925: Standard Test Method for Yellowness Index of Plastics. Usa, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2240: Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2396: Standard Test Method for Powder-mix Time of Poly (Vinyl Chloride) (PVC) Resins Using a Torque Rheometer, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13610: Resinas de PVC - Determinação do valor K - Método de ensaio. São Paulo, 1996. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14285: Perfis de PVC rígido para forros Parte 1: Requisitos para cores claras. São Paulo, 2018. 5 p.

AZEVEDO JUNIOR, Reinaldo Cerqueira. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE DE MATÉRIAS-PRIMAS - FUNDENTES, MINÉRIO DE FERRO E RESÍDUOS. 2014. 46 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

BALZER, Palova Santos. Estudo Comparativo do efeito do plastificante de policaprolactonas diol e triol e dioctil ftalato em poli (cloreto de vinila). 2009. 93 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

BETTIO, Paola Pedroza Serpa de Biasi. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de Poli (Cloreto de Vinila) - Plastisol com Nanoargila. 183 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

BIJHANMANESH, Mohammad Javad; ETESAMI, Nasrin; ESFAHANY, Mohsen Nasr. Influences of Initiator Addition Methods in Suspension Polymerization of Vinyl Chloride on Poly (vinyl chloride) Particles Properties. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, p. 116 - 123, 2018

CALLISTER JR, Willian D. RETHWISCH, David G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 9 ed. LTC, RJ, 2016. 878p.

COELHO, Jorge F. J. et al. Characterization of suspension poly(vinyl chloride) resins and narrow polystyrene standards by size exclusion chromatography with multiple detectors: Online right angle laser-light scattering and differential viscometric detectors. *European Polymer Journal*, v. 42, n. 4, p.751-763, 2006.

FIKENTSCHER, H. Systematik der cellulose auf grund ihrer viskositat in losung. *Cellulose Chemie*. v. 13, p. 58, 1932.

FIGUEIREDO, Camila Jesus de; ÜRMÉNYI, Fernanda Gouvêa Gomes. Policloreto de Vinila (PVC). 2017. Disponível em: <http://qnint.s bq.org.br/novo/index.php?hash=molecula.237>. Acesso em: 14 nov 2020.

FINOCCHIO, Henrique. Avaliação do Grau de Gelificação de Formulações de PVC Rígido utilizando o método de ultrassom. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009. GARCIA, Amauri; SPIM, Jaime A; SANTOS, Carlos A. Ensaios de Materiais. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2012.

INSTRON, HDT e Vicat Systems. 2020. Disponível em: <https://www.instron.com.br/pt-br/products/testing-systems/hdt-and-vicat>. Acesso em: 20 nov 2020.

INSTRON, Máquina Universal de Ensaios. 2020. Disponível em: <https://www.instron.com.br/pt-br/products/testing-systems/universal-testing-systems/high-force-universal-testing-systems>. Acesso em: 20 nov 2020.

JAFELICE, Domingos Antonio. Caracterização de Compósitos de Polipropileno reciclado e fibra de côco. 2013. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2013.

LIMA, Denise Pereira; SANTOS, Márcio José dos. Estudo da Incorporação de Biocidas Para um Composto de Poli (Cloro de Vinila) - Flexível. 2003. 49 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnólogo em Materiais, Sociedade Educacional de Santa Catarina, Joinville, 2003.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luis Claudio. Introdução à Polímeros. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004. 187 p.

MARCILLA, A.; GARCÍA, S.; GARCÍA-QUESADA, J.C. Study of the migration of PVC plasticizers. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 71, n. 2, p.457-463, 2004.

MATTANA, Mônica. Influência dos plastificantes alternativos ao Dioctil Ftalato nas propriedades de compostos de Poli (cloro de vinila). 2017. 131 f. Dissertação

(Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

MELLO, Maicon Luiz de. Obtenção de Composto de PVC Reciclado com Carga Semi-Reforçante para Borrachas. 2009. 51 f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia de Materiais, Instituto Superior Tupy, Joinville, 2009.

NUNES, Luciano Rodrigues; RODOLFO Junior, Antonio.; ORMANJI, Wagner. Tecnologia do PVC. 2. ed. São Paulo: Proeditores/Braskem, 2006. 448 p.

RECH JUNIOR, Lourival; PEZZIN, Sergio H. O efeito da massa molar no comportamento de poli(cloreto de vinila) extrudado em fase sólida. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLIMEROS, 7., 2003, Belo Horizonte. Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros. p. 897 – 898, 2003.

PENNAFORT JUNIOR, Luiz C. G.; SILVA, Frederico R.; DEUS, Enio P. de. Avaliação e Caracterização de Tubos Fabricados com PVC Reciclado. Polímeros Ciência e Tecnologia, [S.L.], v. 23, n. 4, p. 547-551, 2013. FapUNIFESP (SciELO).

RODOLFO JUNIOR, Antonio; MEI, Lúcia Helena I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, n. 3, p.263-275, 2007.

RODOLFO JUNIOR, Antonio; TSUKAMOTO, Claudia Takahashi. Tecnologia do PVC. 3. Ed. São Paulo: Olhares, 2018. 550 p.

RUDIN, Alfred; CHOI, Philip. Ciência e Engenharia de Polímeros. São Paulo: Gen, 2014. 485 p.

SOUZA, Michelle Andrade. Preparação de argilas organofílicas para o desenvolvimento de nanocompósitos a partir de compostos de PVC plastificado. 2009. 193 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

TITOW, Witold Victor. PVC Plastics. Nova York: Elsevier, 1990. 881 p.

VINHAS, G. M; SOUTO-MAIOR, Rosa M.; ALMEIDA, Yeda M. B. de. Estudo de propriedades de PVC modificado com grupos alquila e benzila. *Polímeros*, v. 15, n. 3, p.207-211, 2005.

WARCZP. Ubbelohde viscometer, In: WIKIMEDIA COMMONS, a midiateca livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2012. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=23343053> sob CC BY-SA 3.0. Acesso em: 15 nov 2020.