

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO  
COORDENADORIA ESPECIAL DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO ENGENHARIA DE MATERIAIS

Marinês Simette

**ANÁLISE COMPARATIVA DE FORMULAÇÕES DO POLI(CLORETO DE VINILA)  
(PVC) PARA TUBOS PARA IRRIGAÇÃO COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE  
CARBONATO DE CÁLCIO**

Blumenau

2022

Marinês Simette

**ANÁLISE COMPARATIVA DE FORMULAÇÕES DO POLI(CLORETO DE VINILA)  
(PVC) PARA TUBOS PARA IRRIGAÇÃO COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE  
CARBONATO DE CÁLCIO**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia de Materiais do Campus Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharela em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Johnny De Nardi Martins

Blumenau

2022

Simette, Marinês

ANÁLISE COMPARATIVA DE FORMULAÇÕES DO POLI (CLORETO DE VINILA) (PVC) PARA TUBOS PARA IRRIGAÇÃO COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE CARBONATO DE CÁLCIO / Marinês Simette ; orientador, Johnny de Nardi Martins, 2022.

67 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,  
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Poli(Cloreto de Vinila).  
3. Tubos. 4. Carbonato de Cálcio. 5. Aditivos. I. de Nardi  
Martins, Johnny. II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. III. Título.

Marinês Simette

**ANÁLISE COMPARATIVA DE FORMULAÇÕES DO POLI(CLORETO DE VINILA)  
(PVC) PARA TUBOS PARA IRRIGAÇÃO COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE  
CARBONATO DE CÁLCIO**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de  
Bacharela em Engenharia de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso  
Engenharia de Materiais

Blumenau, 08 de dezembro de 2022.

Marinês Simette  
Acadêmica

**Banca examinadora**

Prof. Dr. Johnny de Nardi Martins  
Orientador

Prof.(a) Dr.(a) Larissa Nardini Carli

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Ismael Casagrande Bellettini

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 2022.

Este trabalho é dedicado à minha família, principalmente aos meus pais, Nelson e Inês, que me apoiaram desde o início. Dedico também aos meus amigos que estiveram ao meu lado neste período.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, quero agradecer a Deus e a toda a minha família, em especial meus pais, irmãos e meu namorado, por todo apoio durante a graduação, que foi essencial e me apoiaram fortemente em momentos de dificuldade e problemas pessoais. Assim como todos os meus amigos e colegas, em que tive contato nesse período e me auxiliaram de alguma forma agregando valor aos meus conhecimentos.

Além disso, quero agradecer a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Blumenau, pela oportunidade de realizar a graduação em Engenharia de Materiais, além de toda a infraestrutura do curso. Agradeço também a todos os meus professores em que fui lecionada até aqui, especialmente ao professor Johnny De Nardi Martins, pela oportunidade e por ter aceito ser meu orientador nesse trabalho.

Agradeço a todos os meus colegas de trabalho desse ano, que estiveram ao meu lado durante esse período para que pudesse realizar todas as atividades da melhor forma possível, agregando fortemente para minha aprendizagem. Meu agradecimento em especial ao Cauê Almeida, Flavia Pereira e Matheus Faria que estiveram sempre à disposição, esclarecendo todas as minhas dúvidas e auxiliando no desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

O Poli(Clóreto de Vinila) (PVC) é um polímero termoplástico muito versátil, que pode ser rígido ou flexível, e com ele é possível alcançar diferentes propriedades, a depender da sua formulação e aplicação. Este material apresenta uma boa resistência mecânica combinada a baixa densidade, isolamento elétrico e resistência química. Para que seja possível este material ser processado adequadamente e adquirir propriedades específicas, se faz necessário o uso de aditivos, os quais podem ser estabilizantes térmicos, auxiliares de processamento (modificadores de fluxo e lubrificantes), plastificantes e cargas. A possibilidade de preparação da formulação com características conforme a aplicação pode ser associada, em grande parte, a presença do cloro na estrutura. A concentração de cloro aumenta a polaridade do material e com isso, melhora a afinidade com os aditivos. O presente trabalho tem como objetivo avaliar diferentes formulações do PVC, utilizados em tubulações para a agricultura, de irrigação e drenagem. Foram analisadas quatro formulações diferentes do PVC, com alteração na proporção, granulometria e fornecedor da carga de carbonato de cálcio, visando avaliar os respectivos comportamentos em ensaios mecânicos e ensaios de caracterização do material (Teor de cinzas, Temperatura de amolecimento, Densidade, Comportamento reológico). Por fim, foi possível avaliar e determinar o impacto das diferentes formulações e aplicações do PVC em comparação entre eles. A partir dos resultados obtidos, foi evidenciado que a melhor formulação para a aplicação solicitada, e de acordo com a normativa vigente, foi o material com menor proporção de carga de carbonato de cálcio. Embora as granulometrias mais finas da carga apresentem uma melhor performance nas propriedades, fator que pode ser associado a melhor dispersão das partículas, com maior teor vai causar uma fragilização do material e afetar diretamente propriedades como resistência ao impacto, resistência a pressão hidrostática interna, densidade e torque de processamento.

**Palavras-chave:** PVC; Carbonato de Cálcio; Tubos.

## ABSTRACT

Poly(Vinyl Chloride) (PVC) is a very versatile thermoplastic polymer, which can be rigid or flexible, and with it it is possible to achieve different properties, depending on its formulation and application. This material has good mechanical strength combined with low density, electrical insulation and chemical resistance. In order for this material to be properly processed and acquire specific properties, it is necessary to use additives, which can be thermal stabilizers, processing aids (flow modifiers and lubricants), plasticizers and fillers. The possibility of preparing a formulation with characteristics according to the application can be associated, in large part, with the presence of chlorine in the structure. The chlorine concentration increases the polarity of the material and therefore improves the affinity with the additives. The present work aims to evaluate different formulations of PVC, used in piping for agriculture, irrigation and drainage. Four different formulations of PVC were analyzed, with alteration in proportion, granulometry and supplier of calcium carbonate load, aiming to evaluate the respective behavior in mechanical tests and material characterization tests (Ash content, Softening temperature, Density, Rheological behavior). Finally, it was possible to evaluate and determine the impact of different PVC formulations and applications in comparison between them. From the results obtained, it was evidenced that the best formulation for the requested application, and in accordance with current regulations, was the material with the lowest proportion of calcium carbonate load. Although the finer granulometries of the load present a better performance in the properties, a factor that can be associated with better dispersion of the particles, with a higher content it will cause an embrittlement of the material and directly affect properties such as resistance to impact, resistance to internal hydrostatic pressure, density and processing torque.

**Keywords:** PVC; Calcium carbonate; Tubes.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da variação de propriedade em função da massa molar. .	18
Figura 2: Comportamento tensão x deformação típica para polímeros.....	19
Figura 3: Cloração direta.....	21
Figura 4: Oxicloração. ....	21
Figura 5: Representação esquemática do processo balanceado de obtenção do monômero cloreto de vinila. ....	21
Figura 6: Estrutura molecular do PVC.....	22
Figura 7: Estrutura morfológica das partículas da resina de suspensão de PVC.....	23
Figura 8: Representação esquemática do comportamento reológico de torque. ....	24
Figura 9: Principais mercados de aplicação em 2017. ....	25
Figura 10: Efeito da adição de estearatos de cádmio e bário no índice de amarelamento do PVC contendo 50 pcr de DOP (plastificante) a 180 °C.....	28
Figura 11: Efeito do tipo de lubrificante na resistência do PVC fundido em função da velocidade de extrusão. ....	30
Figura 12: Imagens de MEV de nanopartículas de carbonato de cálcio. ....	32
Figura 13: Resistência ao impacto em função da concentração de carbonato de cálcio. ....	33
Figura 14: Ilustração comparativa dos efeitos de um modificador de impacto e de um plastificante no comportamento tensão-deformação do PVC.....	34
Figura 15: Representação esquemática dos componentes de uma extrusora.....	36
Figura 16: Variação do perfil de pressões ao longo do comprimento da rosca em diferentes casos de extrusora (A, B, C e D) . ....	36
Figura 17: Processo de extrusão de tubos de PVC.....	38
Figura 18: Representação esquemática de uma injetora convencional. ....	38
Figura 19: Ciclo de injeção.....	39
Figura 20: Fluxograma com os materiais e métodos utilizados.....	40
Figura 21: Granulômetro a Laser utilizado para o ensaio.....	42
Figura 22: Misturador utilizado para mistura das formulações. ....	43
Figura 23: a) matérias-primas antes da mistura e b) matérias-primas após a mistura. ....	44
Figura 24: Extrusômetro utilizado para analisar o comportamento reológico. ....	45
Figura 25: Representação dos sensores de pressão no equipamento. ....	45

Figura 26: Equipamento para realização do ensaio VICAT.....	46
Figura 27: Exemplo da preparação para execução do ensaio. ....	47
Figura 28: Balança analítica utilizada para a determinação da densidade.....	48
Figura 29: Exemplo de amostras utilizadas.....	49
Figura 30: Dessecador e bico de Bunsen utilizados, respectivamente. ....	50
Figura 31: Equipamento para ensaio de impacto. ....	51
Figura 32: Exemplo de montagem dos corpos-de-prova.....	53
Figura 33: Distribuições granulométricas: (a) granulometria média e fornecedor 1, (b) granulometria fina e fornecedor 1 e (c) granulometria média e fornecedor 2.....	54
Figura 34: Curva de torque em função do tempo para etapa de equilíbrio (30 RPM). .....	56
Figura 35: Curva de torque em função do tempo para etapa de equilíbrio (60 RPM). .....	56
Figura 36: Material com carbonato de cálcio (a) e sem carbonato de cálcio (b), respectivamente. ....	58
Figura 37: Amostra da formulação D após o ensaio de resistência ao impacto.....	63

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Principais aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC. ....	26
Quadro 2: Principais características dos compostos de PVC afetadas por diferentes sistemas de estabilização.....	29
Quadro 3: Principais cargas utilizadas em polímeros.....	31
Quadro 4: Materiais analisados.....	41
Quadro 8: Resistência ao impacto - Formulação A. ....	61
Quadro 9: Resistência ao impacto - Formulação B. ....	61
Quadro 10: Resistência ao impacto - Formulação C.....	61
Quadro 11: Resistência ao impacto - Formulação D.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes graus de plastificação.....	27
Tabela 2: Principais diferenças entre lubrificantes internos e externos utilizados em formulações de PVC. ....	29
Tabela 3: Principais diferenças entre pigmentos orgânicos e inorgânicos. ....	35
Tabela 4: Propriedades gerais do PVC. ....	41
Tabela 5: Valores médios de torque e produção para formulações em 30 RPM e 60 RPM. ....	57
Tabela 6: Valores médios de pressão em cada sensor ao longo do processamento para velocidade de 30 RPM. ....	57
Tabela 7: Valores médios de pressão em cada sensor ao longo do processamento para velocidade de 60 RPM. ....	57
Tabela 8: Temperatura de amolecimento “Vicat” para as formulações de PVC.....	59
Tabela 9: Densidade das formulações de PVC.....	59
Tabela 10: Teor de cinzas para as formulações de PVC. ....	60
Tabela 11: Altura média e energia do resultado do ensaio de resistência ao impacto. ....	62
Tabela 12: Resultados do ensaio de pressão hidrostática interna com 6 minutos. ....	63
Tabela 13: Resultados do ensaio de pressão hidrostática interna com 1 hora. ....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
ASTM	American Society for Testing and Materials
CPE	Polietileno clorado
EVA	Copolímero de etileno-acetato de vinila
HCl	Cloreto de Hidrogênio
MBS	Terpolímero metacrilato de metila-butadieno-estireno
MPa	MegaPascal
MVC	Monômero Cloreto de Vinila
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
PCR	Materiais Reciclados pós-consumo
PHR	Partes por Cem de Resina PVC
PN	Pressão Nominal
PVC	Poli(Cloreto de Vinila)
RPM	Rotação por Minuto
Tg	Temperatura de transição vítrea
UV	UltraVioleta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.1.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>17</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
2.1	POLÍMEROS.....	17
2.1.1	<b>Poli (Cloreto de Vinila) (PVC)</b> .....	<b>20</b>
2.1.1.1	<i>Histórico</i> .....	20
2.1.1.2	<i>Estrutura e Obtenção</i> .....	20
2.1.1.3	<i>Propriedades</i> .....	24
2.1.1.4	<i>Aplicações</i> .....	25
2.2	ADITIVOS .....	25
2.2.1	<b>Plastificantes</b> .....	<b>26</b>
2.2.2	<b>Estabilizantes</b> .....	<b>27</b>
2.2.3	<b>Lubrificantes</b> .....	<b>29</b>
2.2.4	<b>Cargas e reforços</b> .....	<b>30</b>
2.2.4.1	<i>Carbonato de Cálcio</i> .....	31
2.2.5	<b>Modificadores de impacto</b> .....	<b>33</b>
2.2.6	<b>Pigmentos</b> .....	<b>34</b>
2.3	PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS.....	35
2.3.1	<b>Extrusão</b> .....	<b>35</b>
2.3.2	<b>Injeção</b> .....	<b>38</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>40</b>
3.1	MATERIAIS.....	40
3.2	MÉTODOS.....	41
3.2.1	<b>Distribuição Granulométrica</b> .....	<b>42</b>
3.2.2	<b>Mistura dos compostos</b> .....	<b>43</b>
3.2.3	<b>Comportamento Reológico</b> .....	<b>44</b>
3.2.4	<b>Temperatura de Amolecimento “VICAT”</b> .....	<b>46</b>
3.2.5	<b>Determinação da Densidade</b> .....	<b>48</b>
3.2.6	<b>Teor de Cinzas</b> .....	<b>49</b>
3.2.7	<b>Resistência ao Impacto</b> .....	<b>51</b>

<b>3.2.8</b>	<b>Pressão Hidrostática Interna.....</b>	<b>52</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>53</b>
4.1	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO CARBONATO DE CÁLCIO.....	53
4.2	COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	55
4.3	TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO “VICAT” .....	58
4.4	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE .....	59
4.5	TEOR DE CINZAS .....	60
4.6	RESISTÊNCIA AO IMPACTO.....	60
4.7	RESISTÊNCIA A PRESSÃO HIDROSTÁTICA INTERNA .....	63
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>64</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>65</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os materiais poliméricos vêm se destacando em diversos segmentos do mercado sendo cada vez mais utilizados em setores automobilísticos, eletrônicos, medicina e, principalmente na construção civil. A primeira aparição científica ligada aos polímeros data o ano de 1832, em que J. Berzelius criou o termo com a finalidade de diferenciar moléculas orgânicas que tinham o mesmo elemento químico, mas que poderiam ter propriedades diferentes. Inicialmente, o primeiro contato com esta classe de materiais foi com polímeros naturais, para posteriormente ocorrer o processo de síntese com polímeros sintéticos (LUCHT, 2020).

Nos dias atuais, há uma série de polímeros à disposição e com diversas aplicações, que dependem essencialmente das propriedades requisitadas, pois com os materiais poliméricos é possível alcançar características distintas, desde um polímero flexível a um rígido, ou seja, cada tipo de material possui propriedades específicas. O conhecimento das matérias-primas e a forma do processamento destes materiais tem grande influência no desenvolvimento das propriedades do produto final (CANEVAROLO, 2002).

Um dos polímeros mais utilizados é o Poli(Cloreto de Vinila). Conhecido como PVC, é um polímero termoplástico que apresenta grande versatilidade em suas aplicações, podendo ser rígido ou flexível. Diversos setores industriais utilizam este material, como por exemplo, na fabricação de embalagens, laminados, fios e cabos. Não somente, atende também o setor de construção civil e o setor de agricultura, na fabricação de tubos e conexões para diversas finalidades. Atualmente, milhões de toneladas de PVC são consumidas por ano e estes números só tendem a aumentar, em decorrência da sua versatilidade em obter características distintas. Algumas propriedades típicas do PVC são uma boa resistência mecânica, isolamento elétrico e resistência química (RODOLFO JR., 2018).

Para que seja possível alcançar propriedades específicas para cada aplicação e desempenho do material, além de um processamento adequado, são incorporados aditivos durante a sua formulação e fabricação. O PVC apresenta em sua estrutura molecular a presença do elemento de cloro, em que este exibe um comportamento polar melhorando a afinidade com os aditivos. Estes são responsáveis por promover características específicas no material, como rigidez,

flexibilidade, alteração de propriedades mecânicas e térmicas entre outras. Pode-se citar, como aditivos usualmente empregados, os plastificantes, cargas, lubrificantes, estabilizantes, deslizantes, modificadores de impacto, dentre outros (RODOLFO JR., 2018).

Considerando a diversa gama de aplicações dos produtos à base de PVC, o presente trabalho tem como objetivo analisar diferentes formulações deste, com alteração nas proporções, granulometria e fornecedores de um de seus aditivos utilizados, o carbonato de cálcio, que tem como finalidade proporcionar a melhora nas propriedades mecânicas e reduzir os custos do produto final. Os produtos analisados são utilizados na agricultura, sendo tubos para irrigação. Com isso, o trabalho tem base na comparação dos resultados do comportamento reológico e caracterização mecânica dos produtos, a fim de avaliar e determinar o impacto das diferentes proporções e granulometria na formulação, evidenciando assim a melhor composição para a aplicação exigida e de acordo com a normativa do produto.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade de diferentes formulações de PVC contendo  $\text{CaCO}_3$  com diferentes teores e granulometrias, para aplicação em tubos para irrigação.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do teor de carga no comportamento reológico das formulações;
- Analisar a interferência da granulometria e proporção da carga nas propriedades físicas;
- Verificar o comportamento mecânico dos produtos finais de acordo com as diferentes formulações;
- Determinar a formulação mais adequada para a aplicação dos tubos para irrigação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS

Os materiais poliméricos podem apresentar propriedades distintas, pois cada tipo de material possui características específicas. A palavra polímero origina-se do

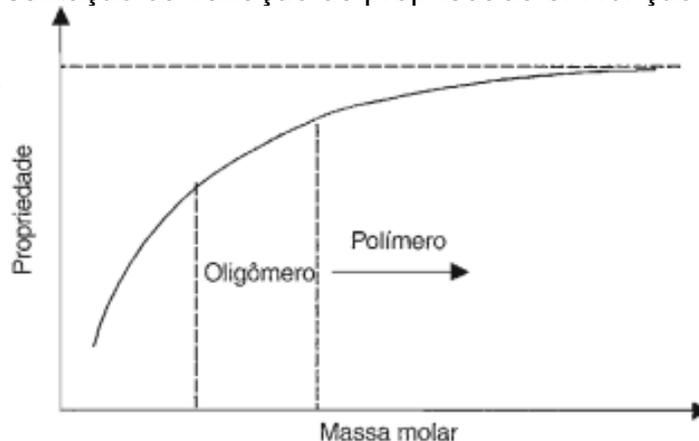
grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (CANEVAROLO, 2002).

Dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação (intermoleculares e intramoleculares), poderemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas (ou Elastômeros) e Fibras. Muitos polímeros são variações e/ou desenvolvimentos sobre moléculas já conhecidas e que podem ser classificados.

Os polímeros são classificados pela sua ocorrência (naturais, artificiais ou sintéticos), pelo tipo de unidade repetitiva (homopolímero ou copolímero), pela estrutura molecular (linear, ramificado ou reticulado) e pelas características tecnológicas (termoplástico ou termorrígido). Além disso, pode ser classificado pelo comportamento mecânico (plásticos rígidos, plásticos flexíveis, elastômeros e fibras), pela estrutura química (cadeia carbônica ou cadeia heterogênea) ou pelo tipo de polimerização (CANEVAROLO, 2002).

A massa molar do polímero influencia diretamente as propriedades físico-químicas deste, por isso seu conhecimento e controle são de fundamental importância. A distribuição de massa molar é um parâmetro importante pois os polímeros têm heterogeneidade no tamanho das moléculas, resultado das reações de crescimento de cadeias aleatórias na polimerização. Normalmente, as maiores alterações nas propriedades ocorrem em moléculas de baixa massa molar, conforme a Figura 1 (FARIAS, 2009).

Figura 1: Representação da variação de propriedade em função da massa molar.

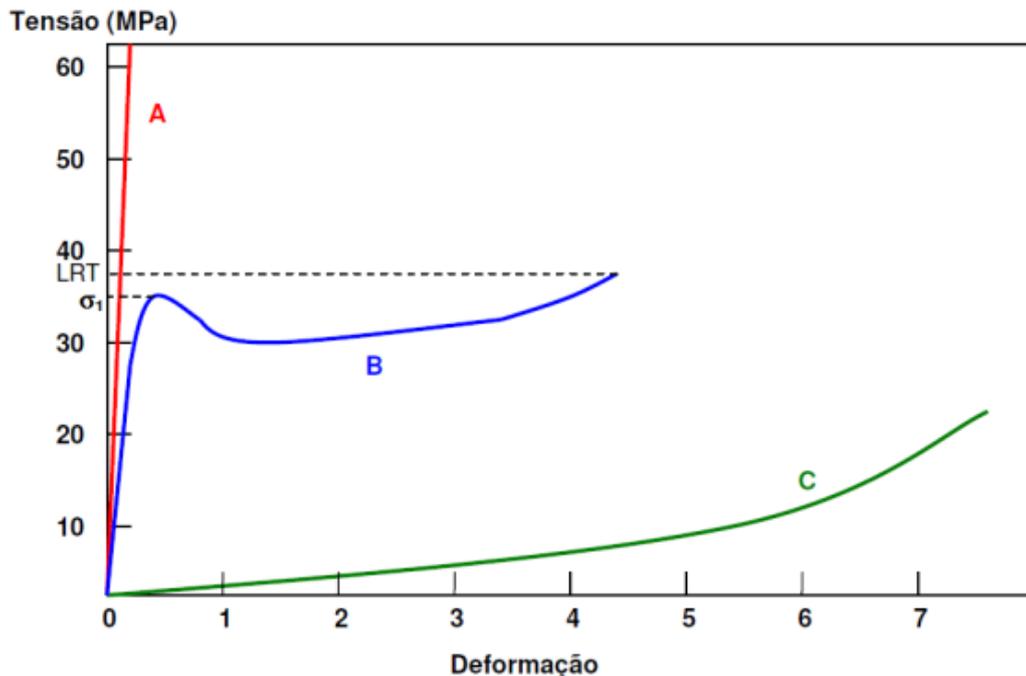


Fonte: (CANEVAROLO, 2002).

Em relação ao comportamento mecânico, os polímeros apresentam uma resistência mecânica inferior se comparados aos materiais metálicos e isto pode ser associado às diferenças na estrutura e ligações atômicas e moleculares. Os polímeros apresentam ligações intramoleculares primárias e intermoleculares secundárias com baixa energia de ligação. A deformação elástica ocorre devido a alongação das cadeias e regiões e da rotação nas regiões amorfas, na direção da tensão aplicada.

Na Figura 2 tem-se um o comportamento tensão x deformação típico para polímeros. A curva A ilustra o comportamento de polímeros frágeis, que apresentam ruptura no trecho elástico. A curva B caracteriza o trecho inicial elástico, seguido por escoamento e por uma região de deformação plástica até a ruptura à tração que pode obter valores maiores ou menores que o limite de escoamento. A curva C é totalmente elástica, típica da borracha (grandes deformações recuperáveis mesmo sob pequenos níveis de tensão) e é característica da classe dos Elastômeros.

Figura 2: Comportamento tensão x deformação típica para polímeros.



Fonte: (CALLISTER, 2013).

A avaliação das propriedades mecânicas se dá através da sua integridade, em que podem ser ensaios destrutivos (propriedades determinadas no limite de resistência destrutiva do material) ou não destrutivos (sem atingir a ruptura do material). A avaliação ainda pode ser feita a partir da velocidade, em que pode ser

estático (carga relativamente lenta), dinâmico (carga rápida ou cíclica) ou constante (carga aplicada durante um longo período) (CANEVAROLO, 2002).

Os parâmetros que influenciam o comportamento mecânico dos polímeros são: estrutura química, cristalinidade, presença de plastificantes, presença de umidade, temperatura, taxa de deformação e adição de cargas (CANEVAROLO, 2002).

### **2.1.1 Poli (Cloroeto de Vinila) (PVC)**

O PVC é um dos polímeros termoplásticos mais utilizados no mundo todo, segundo dados, no ano de 2017 a demanda mundial foi superior a 43 milhões de toneladas. Isto por conta da sua versatilidade em obter amplas características com a incorporação de aditivos, indo do flexível ao rígido, e com diferentes propriedades, a depender da aplicação (RODOLFO JR., 2018).

#### *2.1.1.1 Histórico*

Os primeiros relatos surgiram no ano de 1835, com a descoberta do monômero cloreto de vinila (MVC) por Justus von Liebig, através de uma reação do dicloroetileno com hidróxido de potássio em uma solução alcoólica, obtendo um gás. O primeiro registro para o surgimento do PVC foi em 1872, por E. Baumann, com a polimerização do MVC, quando ocorreu a mudança para um produto sólido branco, através de uma indução de luz (LUCHT, 2020).

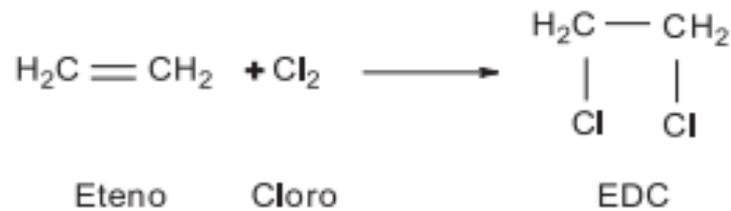
Fritz Klatte, em 1912, na empresa em que trabalhava, descobriu o procedimento básico da produção comercial de PVC. Primeiramente foi por meio da reação do gás MVC com cloreto de hidrogênio e, alguns anos depois, descobriu a polimerização do MVC via radicais livres. Inicialmente, havia uma grande dificuldade no processamento do PVC, sendo que, em 1926, W. Semon, descobriu que misturando o material com plastificantes, facilitava o processamento e era possível tornar o produto flexível (RODOLFO JR., 2006).

#### *2.1.1.2 Estrutura e Obtenção*

O monômero, cloreto de vinila (MVC), pode ser obtido através de alguns métodos: por meio do eteno, processo balanceado e oriundo da petroquímica, em que envolve a cloração do eteno, para formar dicloroetano e sob aquecimento ser

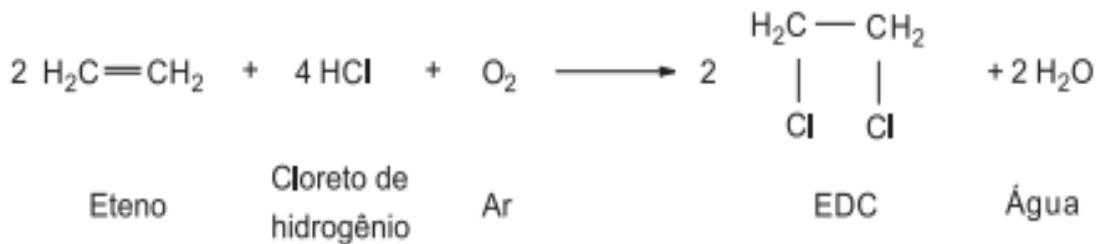
convertido em cloreto de vinila. Outra possibilidade, é a partir do acetileno, que pode ser obtido com a reação de hidratação do carbureto de cálcio. Ainda, se tem discutido a obtenção do monômero a partir do etano, através do gás natural (FIGUEIREDO E URMÉNYI, 2022) (RODOLFO JR., 2006). Nas Figuras 3 e 4, é possível verificar duas rotas de obtenção MVC via processo balanceado. Já na Figura 5, tem-se a representação do processo balanceado completo.

Figura 3: Cloração direta.



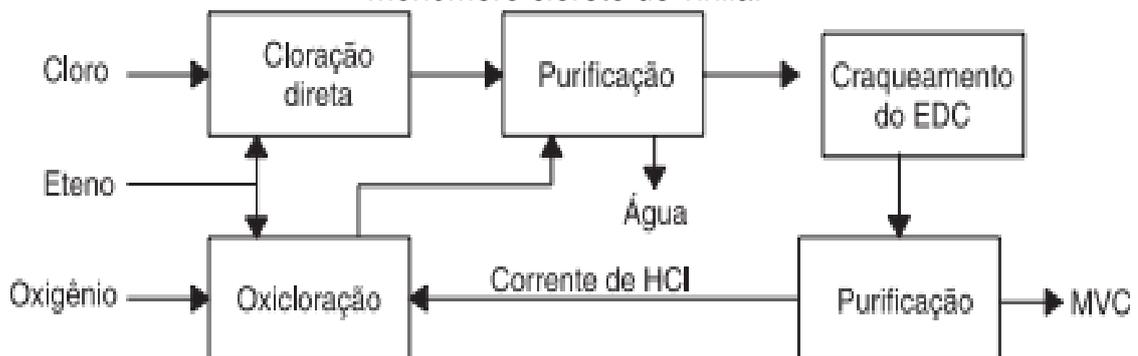
Fonte: (RODOLFO JR., 2006).

Figura 4: Oxicloração.



Fonte: (RODOLFO JR., 2006).

Figura 5: Representação esquemática do processo balanceado de obtenção do monômero cloreto de vinila.

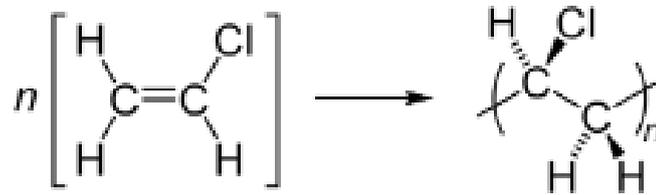


Fonte: (RODOLFO JR., 2006).

O Poli (Cloreto de Vinila) é um polímero clorado, em que parte das propriedades mecânicas são alcançadas a partir das forças intermoleculares (dipolo-dipolo) devido a polaridade do átomo de cloro, que gera forte atração eletrostática na estrutura molecular. Segundo Souza (2009), o PVC é obtido a partir de,

aproximadamente, 57% de cloro (sal marinho ou da terra) e 43% de insumos não renováveis (petróleo e o gás natural). Na Figura 6, tem-se a estrutura química que é obtida a partir da polimerização do monômero de cloreto de vinila.

Figura 6: Estrutura molecular do PVC.



Fonte: (Figueiredo e Urményi, 2022).

A síntese do PVC pode ser realizada através do mecanismo de polimerização via radicais livres. A reação pode ser dividida em três etapas. Na etapa de iniciação ocorre a quebra do iniciador e forma um radical livre e o ataque ao centro ativo da molécula do monômero. Posteriormente, na etapa de propagação tem-se a adição de moléculas do monômero ao radical livre da cadeia em crescimento. Por fim, a etapa terminação ocorre a estabilização – desproporcionamento ou combinação de duas cadeias em crescimento (HOLANDA, 2016).

A síntese do PVC pode ser realizada por diferentes processos, como por exemplo, processo de polimerização em suspensão, processo de polimerização em emulsão e processo de polimerização em solução. Dado estes métodos, grande parte do PVC consumido no mundo, sendo de aproximadamente 80%, é fabricada a partir da técnica de polimerização em suspensão (LUCHT, 2020).

A polimerização em suspensão apresenta vantagens que, dentre elas, pode-se destacar a facilidade de separação, controle de temperatura e a possibilidade de obter baixo nível de impureza. Segundo Holanda (2016), o princípio deste método é que gotas de MPV – entre 30 à 150  $\mu\text{m}$ , estabilizadas por um colóide protetor, em água e sob agitação – irá conter o iniciador dissolvido, sendo este solúvel no monômero e bem pouco em água. Com o aquecimento, o iniciador irá se dividir em alta velocidade quando a polimerização é iniciada, em que são capazes de interagir nas duplas ligações dos monômeros.

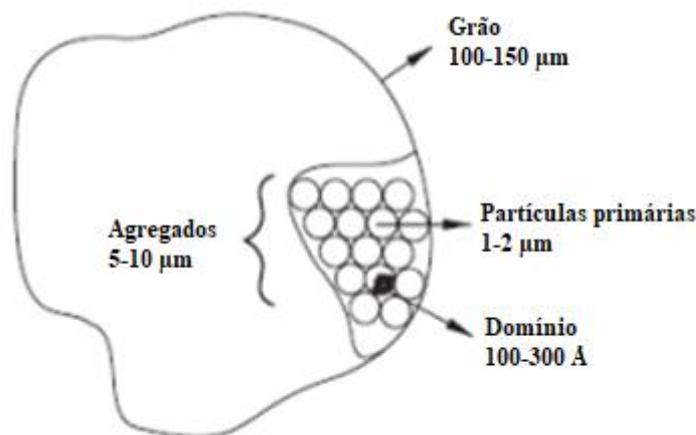
Alguns aspectos morfológicos das resinas de PVC que são obtidos através dos processos de polimerização são importantes para entender como as estruturas físicas das partículas estão organizadas. Estes influenciam fortemente no

processamento e as propriedades do produto, sendo principalmente as resinas de suspensão e massa (partículas com diâmetro na faixa de 50 a 200  $\mu\text{m}$ , com estrutura interna complexa) e as resinas de emulsão e micro-suspensão (resinas empregadas em compostos líquidos e suas partículas esféricas se apresentam com diâmetro na faixa de 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ ) (RODOLFO JR., 2006).

Após o processo de síntese, o polímero se apresenta na forma de pó e com baixo grau de cristalinidade, constituída de grãos que variam de 100 a 150  $\mu\text{m}$ . O grão é um pó de fluxo livre formado após a polimerização. As partículas primárias são formadas pela precipitação do polímero a partir do monômero durante a reação de polimerização. Os domínios são formados a partir de condições especiais, como a precipitação da fase aquosa ou deformação a quente.

Na Figura 7 é possível visualizar a estrutura morfológica das partículas na suspensão de PVC. Segundo Souza (2009), os aglomerados (partículas primárias e vazios) são responsáveis pela porosidade da resina, cuja porosidade torna possível a incorporação dos aditivos, que ocupam esse volume livre.

Figura 7: Estrutura morfológica das partículas da resina de suspensão de PVC.

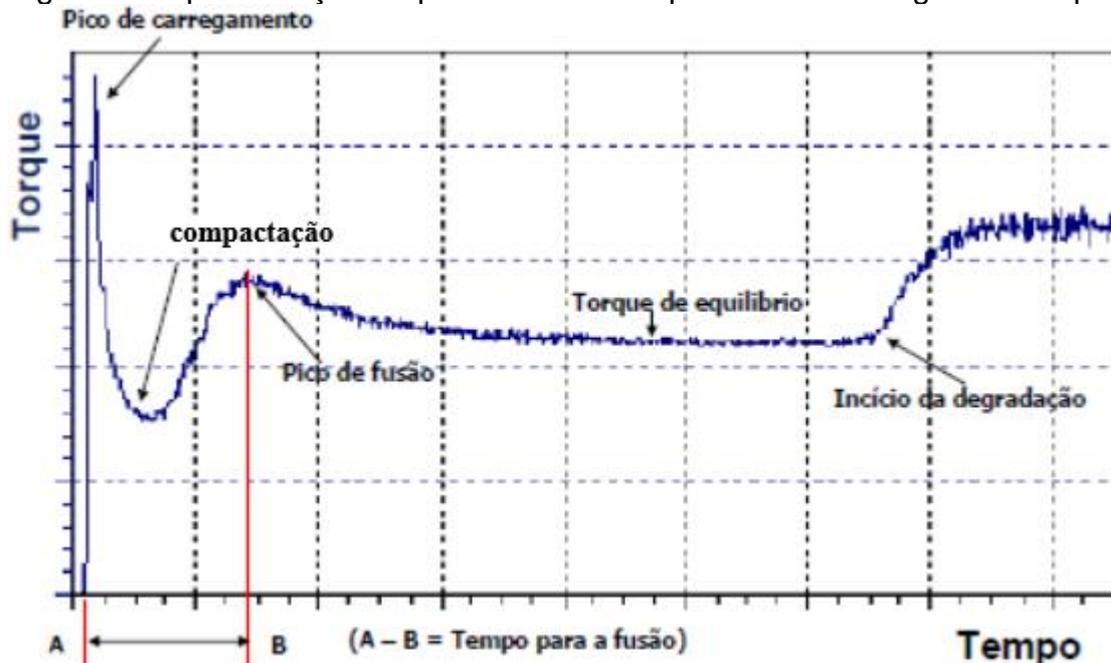


Fonte: (SOUZA, 2009).

Segundo Rodolfo Jr. (2007), o PVC, quando exposto ao calor sem a adição de estabilizantes, pode gerar a liberação de ácido clorídrico (HCl) e causar a formação de ligações cruzadas, ocorrendo um processo de degradação. “A estabilidade térmica do PVC e de seus compostos a uma dada temperatura é definida em função do tempo necessário para que uma das manifestações de degradação atinja certo nível.” (RODOLFO JR., 2007, p. 2).

Na Figura 8, tem-se uma representação amostral do comportamento reológico com as diferentes etapas que ocorrem durante o processo. No primeiro pico é verificado o máximo valor de torque por conta da introdução do composto no equipamento. Com a compactação e densificação dos grãos vai gerar o valor mínimo de torque. Posteriormente, vai iniciar a fusão do material, causando um novo aumento no valor do torque até ele se estabilizar em um torque de equilíbrio, proporcional a viscosidade do polímero fundido. Após o equilíbrio, o composto pode começar a se degradar, em que ocorre a formação de reticulações e assim tem-se um aumento da viscosidade e do torque.

Figura 8: Representação esquemática do comportamento reológico de torque.



Fonte: Adaptado de (VARGAS, 2016).

### 2.1.1.3 Propriedades

O PVC apresenta algumas propriedades gerais do material, como por exemplo, resistência química, isolamento elétrico e excelente versatilidade em suas aplicações. Entretanto, grande parte das propriedades podem ser variadas conforme a sua formulação e a incorporação de aditivos, podendo obter um polímero flexível a rígido e melhorar a processabilidade (FONSECA, 2004).

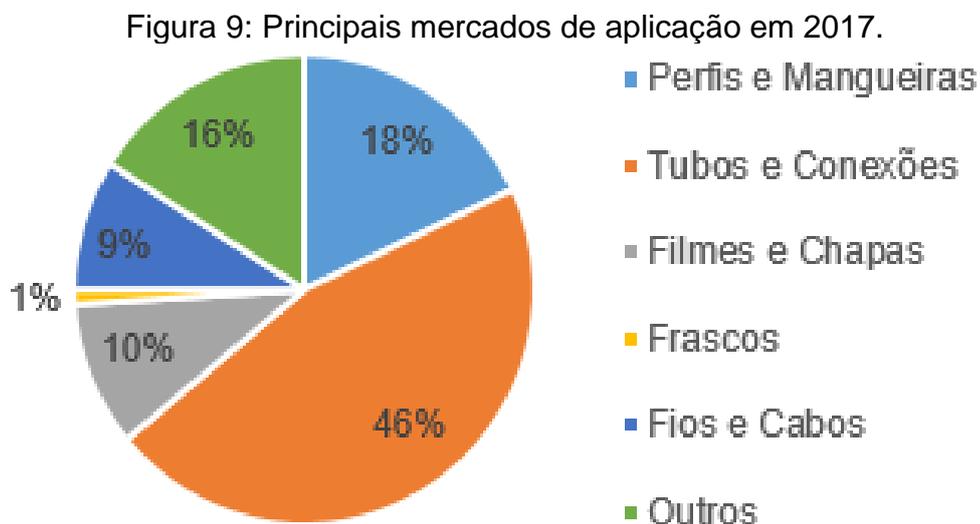
No caso das propriedades mecânicas, o aumento de temperatura ou redução da taxa de deformação influenciam, tendo uma diminuição do módulo de elasticidade, redução do limite de resistência à tração e melhoria da ductilidade.

Além disso, o módulo aumenta com a medida em que se aumenta a força de ligações secundárias e o alinhamento e densificação das cadeias (LUCHT, 2020).

Para os tubos de PVC, a orientação molecular influencia nas propriedades mecânicas, melhorando a resistência à tração e ao impacto. Isso acontece pelo alinhamento das cadeias macromoleculares em uma direção determinada. Com o aquecimento as cadeias amorfas conseguem adquirir mobilidade e conseguem ser estiradas e posteriormente são resfriadas (KRAMEL, 2022).

#### 2.1.1.4 Aplicações

Segundo Rodolfo Jr. (2006), o PVC é o segundo termoplástico mais consumido, isso por conta da sua versatilidade e a capacidade de ser formulada com a incorporação de aditivos e assim obter propriedades distintas em função da aplicação do produto final. Assim, o PVC está presente nos produtos como embalagens, brinquedos, acessórios hospitalares e principalmente, no setor da construção civil, em tubos e conexões. Na Figura 9 é possível verificar os principais setores de aplicação do PVC. Um dos fatores importantes para a utilização do PVC, principalmente em produtos da construção civil, é o seu excelente custo-benefício, quando comparado a outros materiais.



Fonte: Adaptado de (RODOLFO JR., 2018).

## 2.2 ADITIVOS

Através da definição da aplicação do produto final, podem ser definidas as características necessárias do PVC ao processamento, transformação e

desempenho do material. Para que tais características e propriedades específicas possam ser alcançadas é necessária a incorporação de aditivos. No Quadro 1, tem-se uma lista com os principais aditivos utilizados nas formulações de PVC e seus efeitos.

Quadro 1: Principais aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC.

Aditivo	Efeito na Formulação
Agentes de Expansão	Formação de estrutura celular, com conseqüente redução de densidade
Antibloqueios	Redução da aderência entre camadas de filmes de PVC
Tensoativos	Redução da tendência de embaçamento em filmes de PVC da condensação de umidade
Cargas	Redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas
Deslizantes	Redução do coeficiente de atrito entre camadas de filmes de PVC
Desmoldantes	Redução da tendência de adesão às paredes dos moldes
Estabilizantes	Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes
Lubrificantes	Lubrificação interna/externa com conseqüente redução de fricção no processamento
Modificadores de Fluxo	Alteração do comportamento de fluxo no processamento
Modificadores de Impacto	Aumento da resistência ao impacto
Pigmentos	Modificação da aparência
Plastificantes	Modificação da dureza e da flexibilidade

Fonte: Adaptado de (RODOLFO JR., 2006).

### 2.2.1 Plastificantes

Os plastificantes são incorporados ao PVC a fim de obter uma maior flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento do material, por conta de que o PVC originalmente é rígido. Os plastificantes têm baixo peso molecular, por isso, quando incorporados a resina de PVC, tornam o material mais flexível. (FONSECA, 2004).

As principais alterações em propriedades do PVC com a adição de plastificantes se encontra na temperatura de amolecimento, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e algumas propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e alongamento na ruptura). Grande parte dos plastificantes comerciais são líquidos inodoros, incolores, insolúveis em água e de baixa volatilidade (HOLANDA, 2016).

A principal característica do plastificante é a compatibilidade com o PVC, em que tem uma classificação em plastificantes primários e secundários e ainda, com relação a estrutura química, podem ser monoméricos ou poliméricos. A depender da aplicação, algumas características são desejáveis como, baixa inflamabilidade, baixa toxicidade, ausência de odor e cor, baixa migração, alta resistência térmica etc. A

quantidade de plastificante em um composto de PVC pode alterar algumas propriedades finais, em que na Tabela 1 é possível verificar as propriedades com diferentes graus de plastificação (RODOLFO JR., 2006) (MADALENO, 2009).

Tabela 1: Propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes graus de plastificação.

	Rígido	Semirrígido	Flexível	Muito Flexível	Altamente Flexível
Quantidade de plastificante (%)	0	25	33	44	86
Peso específico (20 °C) (g/cm <sup>3</sup> )	1,4	1,26	1,22	1,17	1,02
Resistência à tração (Mpa)	> 40	25	20	15	-
Alongamento na ruptura (%)	< 15	285	330	385	-
Módulo de rigidez (Mpa)	> 9.000	70	12	3	< 1
Dureza Shore A	> 100	95	83	66	< 10
Dureza Shore D	80	49	< 35	< 20	-
Temperatura de Fragilização (°C)	> 23	-16	-32	-46	-

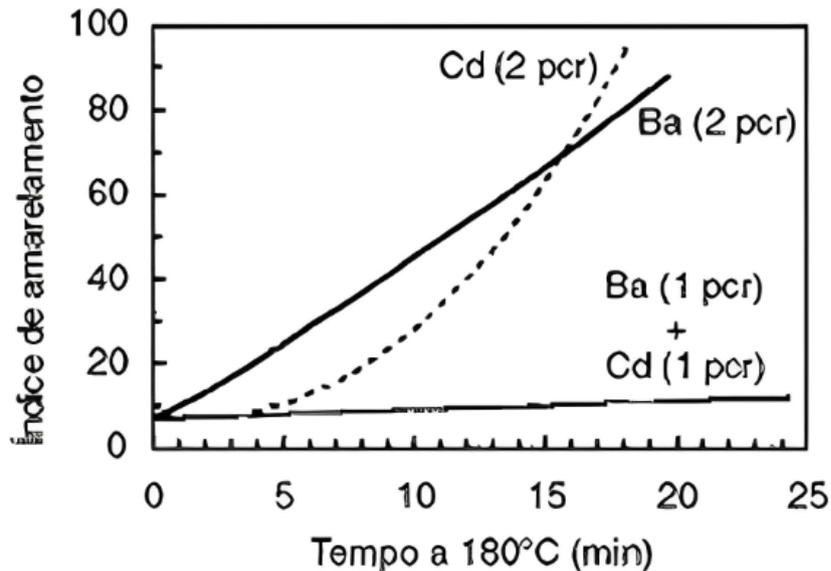
Fonte: Adaptado de (RODOLFO JR., 2006).

### 2.2.2 Estabilizantes

O PVC necessita de temperaturas de processamento entre 150 e 220 °C, e geralmente tem-se a presença de oxigênio no processo, o que o torna instável e suscetível a reações de degradação. Na degradação térmica do PVC ocorre simultaneamente a desidrocloração, auto-oxidação e cisão mecano-química. Para isso, são incorporados os estabilizantes térmicos e antioxidantes (RABELLO, 2000).

Os estabilizantes térmicos atuam capturando e estabilizando os íons cloreto formados durante o processamento, impedindo a propagação de reação e consequente autocatálise. Os principais estabilizantes utilizados são classificados em estabilizantes metálicos e estabilizantes orgânicos, e devem ser levados em conta as suas combinações. As principais classes de estabilizantes para o PVC são os sais de chumbo (carbonatos, estearatos, sulfatos, ftaratos, etc), organo-estanhos (carboxilatos e mercaptos), estearatos metálicos (Ba, Cd, Ca, Zn, etc.), óleo de soja epoxidado e fosfitos orgânicos. Na Figura 10 é possível verificar o efeito da combinação de dois estabilizantes em comparação a apenas um estabilizante em relação ao amarelamento (HOLANDA, 2016).

Figura 10: Efeito da adição de estearatos de cádmio e bário no índice de amarelamento do PVC contendo 50 pcr de DOP (plastificante) a 180 °C.



Fonte: (RABELLO, 2000).

Os estabilizantes térmicos baseados em sais metálicos devem ser básicos para neutralizar o efeito do HCl. Se o ácido de Lewis for muito forte, poderão ocorrer problemas durante o processo de estabilização, haja vista seu forte efeito catalítico no processo de desidrocloração e reduzem a estabilidade. Segundo Rodolfo Jr. (2018), para isto, é necessário o uso de misturas de sais metálicos que resultem em uma boa sinergia, capaz de neutralizar o efeito deletério do ácido de Lewis.

Os estabilizantes térmicos orgânicos são utilizados como coestabilizantes, ou seja, em conjunto com estabilizantes térmicos principais (sais metálicos). A principal função é neutralizar o HCl ou deslocar cloretos lábeis através de reações de alquilação. O principal coestabilizante orgânico utilizado em compostos de PVC é o óleo de soja epoxidado (RODOLFO JR., 2018).

Algumas considerações para que a substância utilizada atue e obtenha as propriedades de estabilização são: a alta mobilidade, inércia química, capacidade de rápida captura e coordenação dos radicais etc. No Quadro 2 é possível verificar os efeitos gerais na incorporação de estabilizantes térmicos em compostos de PVC (RODOLFO JR., 2006).

Quadro 2: Principais características dos compostos de PVC afetadas por diferentes sistemas de estabilização.

Tipo de estabilizante	Propriedades ópticas	Propriedades dielétricas	Estabilidade à luz	Processabilidade	Resistência química	Resistência à umidade	Volatilidade
<b>Chumbo</b>							
Sais básicos	X		X		X		
Estereatos	X		X		X		
Fosfitos	X				X		
Co-precipitados	X		X		X		
<b>Metais combinados</b>							
Ba/Cd em pó	X	X		X	X		
Ba/Cd/Zn líquidos		X				X	X
Ca/Zn			X	X		X	
<b>Organo-estranhos</b>							
Mercaptídeos		X	X				X
Carboxilatos		X		X			X

Fonte: Adaptado de (RODOLFO JR., 2018)

### 2.2.3 Lubrificantes

Os lubrificantes têm a função de reduzir a barreira e facilitar o movimento entre as moléculas do polímero e a vizinhança, sem alteração nas propriedades. Os lubrificantes podem ser internos (reduz o atrito entre as cadeias poliméricas e melhora o fluxo do polímero fundido, diminuindo a temperatura de processamento, geralmente de alta polaridade) ou os lubrificantes externos (melhora a relação de movimentos entre a massa e as superfícies dos equipamentos de processamento, geralmente de baixa polaridade) (HOLANDA, 2016). Na Tabela 2, tem-se as principais diferenças entre os lubrificantes internos e externo.

Tabela 2: Principais diferenças entre lubrificantes internos e externos utilizados em formulações de PVC.

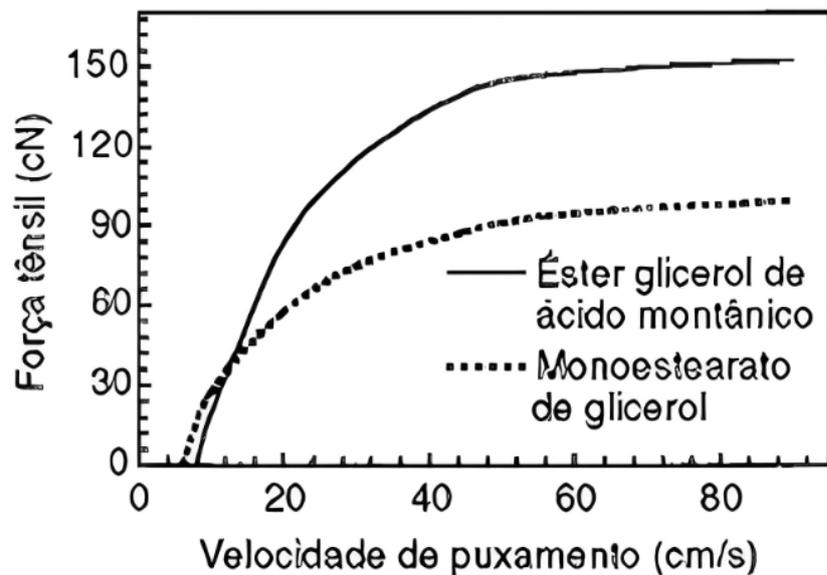
Efeito	Interno	Externo
Redução da adesão PVC/metálico	Baixo	Alto
Fricção interna	Alto	Baixo
Plastificação	Alto	Baixo
Potência no processamento	Baixo	Baixo
Brilho superficial	Alto	Baixo

Fonte: Adaptado de (RODOLFO JR., 2006).

Os lubrificantes têm a função de reduzir a fricção durante o processamento e, quando está fundido, penetra no polímero. A taxa de penetração depende da solubilidade no polímero fundido (função da estrutura da molécula e da polaridade). Por conta da estrutura porosa do PVC, os lubrificantes inicialmente migram para o interior do grânulo e com o aumento da temperatura pode ocorrer uma dispersão a nível molecular (RABELLO, 2000).

Segundo Rabello (2000), no processo de extrusão, os lubrificantes podem reduzir os efeitos elásticos (inchamento do extrudado), assim, maiores taxas de produção são aplicadas pois estes efeitos limitam a velocidade de extrusão. Na Figura 11 é possível verificar como a resistência do polímero está associada com o tipo de lubrificante presente.

Figura 11: Efeito do tipo de lubrificante na resistência do PVC fundido em função da velocidade de extrusão.



Fonte: (RABELLO, 2000).

#### 2.2.4 Cargas e reforços

A utilização de cargas e reforços tem a finalidade de alterar as propriedades do composto. Os reforços são materiais particulados ou fibrosos que tem o intuito de melhorar as propriedades mecânicas. As cargas têm o princípio de redução de custo da formulação, em que podem ser cargas de enchimento (exclusivamente redução de custo) e cargas funcionais (benefícios adicionais: melhoria das propriedades mecânicas) (RODOLFO JR., 2016). No Quadro 3 tem-se as principais cargas utilizadas e seu percentual de consumo.

Quadro 3: Principais cargas utilizadas em polímeros.

TIPO	PERCENTUAL DE CONSUMO
<b>Inorgânicas</b>	
Carbonatos	51,3
Fibra de vidro	13,6
Asbesto	9
Argila	3,2
Talco	2,8
Outros	9,5
<b>Orgânicas</b>	
Negro de fumo	1,2
Fibras orgânicas sintéticas	0,1
Outros	4,2

Fonte: Adaptado de (RABELLO, 2000).

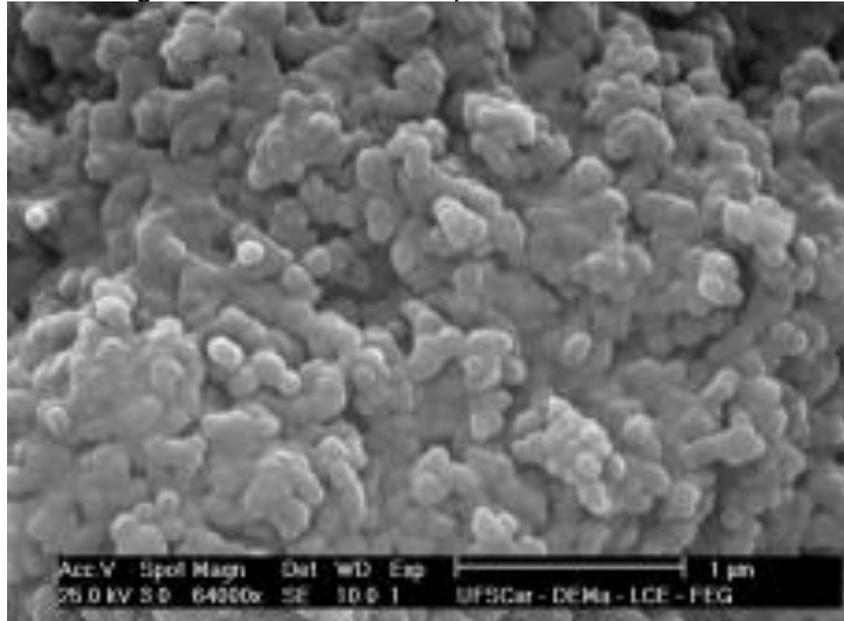
Dentre os benefícios oferecidos pela incorporação das cargas, além da redução de custo, pode-se mencionar: aumento da dureza, aumento da temperatura de amolecimento Vicat, aumento da tenacidade, modificação da reologia e empacotamento de partículas etc. Segundo Rodolfo Jr. (2006), é importante ter uma relação adequada entre a incorporação na formulação e a redução de custo, pois maiores quantidades de reforços aumentam a densidade do composto e podem prejudicar o fluxo do composto fundido pelo aumento da viscosidade. Além disso, dependendo da quantidade de cargas, a partir de certa proporção, geralmente diminuem a resistência ao impacto e, em grande parte, contribuem para a propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga, por conta da fração de carga que gera uma fragilização do material.

#### 2.2.4.1 Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), é um mineral obtido através da moagem dos minerais como calcita, calcáreo e mármore, em que dependendo do grau desta são alcançadas cargas com diferentes tamanhos de partículas. As cargas com tamanho de partículas menores apresentam melhores propriedades mecânicas e acabamento superficial, entretanto, alteram o comportamento reológico e modificam as propriedades de fluxo, pois definem a área de contato entre os componentes e, aglomerados não dispersos na mistura, fragilizam o material. Por isso, os principais

pontos a serem considerados na formulação com adição de carbonato de cálcio são o tamanho médio e máximo das partículas, grau de pureza e a cor (SOUZA, 2009). Na Figura 12, tem-se uma representação de nanopartículas de carbonato de cálcio, com tamanho médio entre 70 – 90 nm, em que estas têm grande tendência a aglomeração devido ao tamanho reduzido de suas partículas.

Figura 12: Imagens de MEV de nanopartículas de carbonato de cálcio.



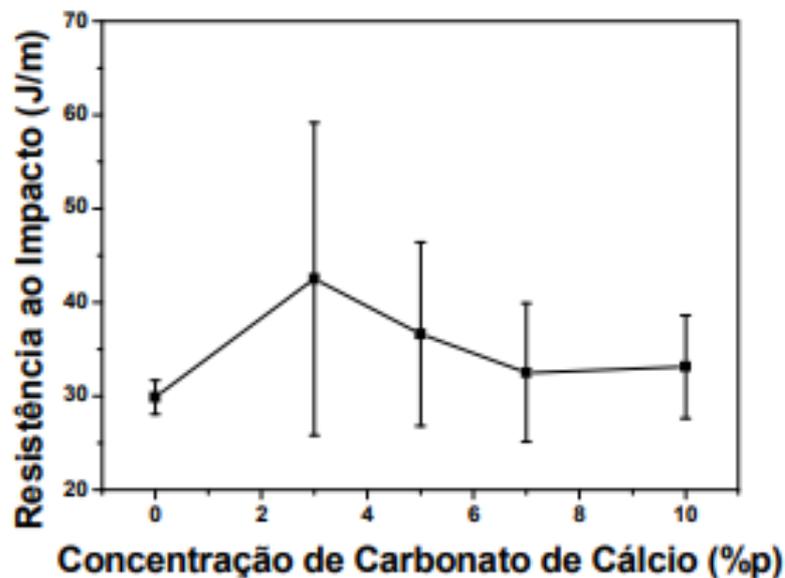
Fonte: (PESSAN, 2013).

Segundo Rodolfo Jr. (2006), os carbonatos de cálcio com origem natural podem diferir entre si na questão da estrutura cristalina, o que irá afetar diretamente a morfologia das partículas. A obtenção a partir do calcáreo possuem partículas de fácil dispersão e ótimo acabamento superficial, enquanto a obtenção pela moagem das calcitas possui partículas de morfologia menos favorável à dispersão e acabamento superficial. No caso de carbonatos de cálcio precipitados, estes são obtidos por meio de processos químicos, como o processo baseado em carbonato de sódio, hidróxido de sódio ou recarbonetação do óxido de cálcio, seguida de precipitação controlada e como características tem-se cargas de tamanhos de partícula menor e com distribuição de tamanho mais estreita.

O carbonato de cálcio é muito utilizado nos materiais poliméricos pois proporciona uma maior durabilidade em produtos que sofrem desgaste na sua aplicação porque pode potencializar as propriedades mecânicas e aumentar a resistência. Além disso, a vasta aplicação desta carga pode ser associada à sua ampla disponibilidade, facilidade de processamento para tamanhos específicos de

partículas, compatibilidade com ampla gama de polímeros e aplicações (indústrias alimentícias, farmacêutica, química, cosméticos etc). No caso dos polímeros é incorporado principalmente ao polipropileno, poliamida, polietileno e PVC (MIGUEL, 2009). Na Figura 13, tem-se uma representação do efeito da incorporação de nanopartículas na resistência ao impacto do polipropileno a temperatura ambiente e observa-se que ocorreu um aumento no valor médio da resistência ao impacto com a incorporação do  $\text{CaCO}_3$ .

Figura 13: Resistência ao impacto em função da concentração de carbonato de cálcio.



Fonte: (PESSAN, 2013).

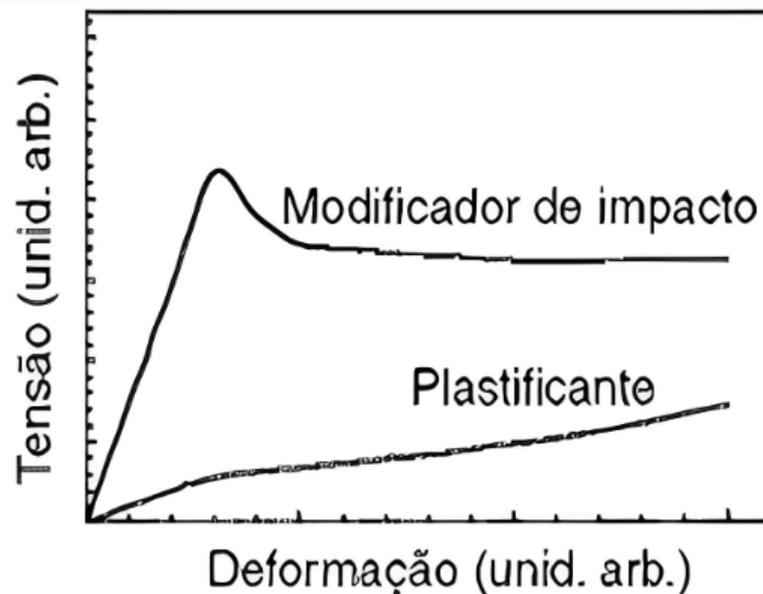
### 2.2.5 Modificadores de impacto

Os modificadores de impacto têm como finalidade melhorar o comportamento mecânico sob impacto. O PVC já apresenta uma certa resistência ao impacto, inerente ao composto, que dependem da forma de processamento, grau de dispersão e homogeneização dos aditivos. No entanto, os modificadores atuam de forma a alterar a capacidade da matriz de absorver energia sob impacto. Estes aditivos podem ser divididos em modificadores que não se dissolvem na resina de PVC (MBS e ABS) e os modificadores que se dissolvem parcialmente na resina de PVC (CPE, alguns copolímeros acrílicos e EVA) (RODOLFO JR., 2006). Segundo Rabello (2000), as condições essenciais para se obter uma mistura com alta resistência ao impacto são a temperatura vítrea do componente elastomérico (deve

ser bem abaixo da temperatura ambiente), formação de uma segunda fase pela borracha (dispersa na matriz) e boa adesão entre as fases.

Uma forma de tenacificar o PVC é com a adição de plastificantes. Na Figura 14 é possível verificar a diferença do comportamento mecânico entre um modificador de impacto e um plastificante. O plastificante vai alterar as propriedades do material pois atua como um solvente, provocando separação molecular, enquanto o modificador de impacto forma uma fase segregada, mantendo a rigidez da matriz (RABELLO, 2000).

Figura 14: Ilustração comparativa dos efeitos de um modificador de impacto e de um plastificante no comportamento tensão-deformação do PVC.



Fonte: (RABELLO, 2000).

### 2.2.6 Pigmentos

Os pigmentos são utilizados, em sua grande maioria, por motivos estéticos ou para melhorar a estabilidade a radiação ultravioleta, que melhora a resistência ao intemperismo. Estes aditivos podem ser orgânicos ou inorgânicos. Os pigmentos orgânicos promovem uma cor de alto brilho e boa transparência, mas apresentam pouca resistência ao calor. Já os pigmentos inorgânicos promovem uma cor mais opaca, mas com uma boa resistência ao calor e a luz (HOLANDA, 2016). Na Tabela 3, tem-se uma comparação e as principais diferenças entre os pigmentos.

Tabela 3: Principais diferenças entre pigmentos orgânicos e inorgânicos.

<b>Características</b>	<b>Orgânicos</b>	<b>Inorgânicos</b>
Poder Tintorial	Maior	Menor
Brilho	Maior	Menor
Transparência	Maior	Menor
Peso Específico	Menor	Maior
Resistência Térmica	Menor	Maior
Resistência Química	Menor	Maior
Resistência à Luz	Menor	Maior
Custo	Maior	Menor

Fonte: Adaptado de (HOLANDA, 2016).

Ainda, há uma diferença entre pigmentos e corantes, visto que os pigmentos são insolúveis no polímero, já os corantes, são solubilizados quando misturados ao polímero fundido. Os pigmentos, em sua grande maioria, são apresentados na forma de pó fino e seco e com a superfície tratada e alguns fatores devem ser considerados na utilização da formulação, como por exemplo, as condições de processamento necessárias e a afinidade com outros aditivos incorporados no composto (RODOLFO JR., 2006).

As principais características requeridas dos pigmentos em compostos de PVC são a estabilidade térmica, sensibilidade ao cisalhamento, reatividade química, resistência química, resistência à radiação UV e ao intemperismo e resistência à migração (RODOLFO JR., 2018).

## 2.3 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

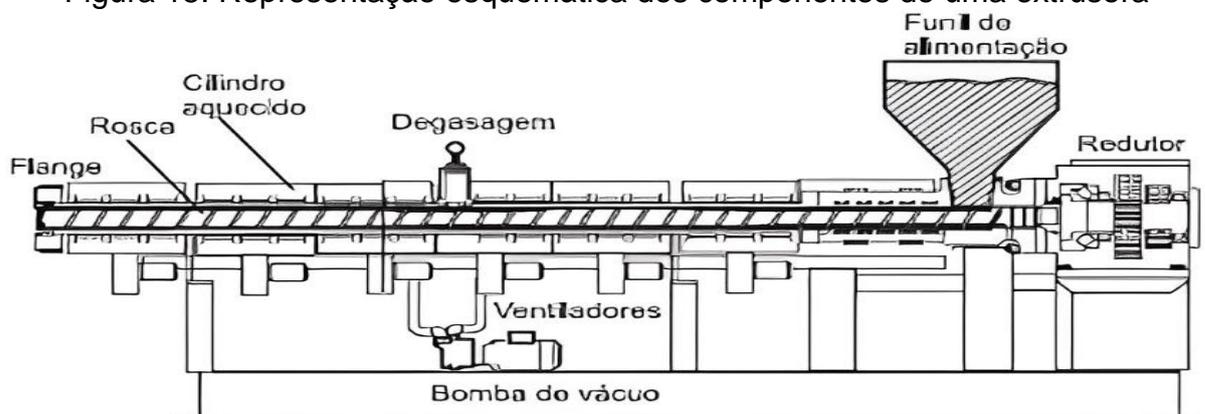
### 2.3.1 Extrusão

O processo de extrusão consiste em um processo de moldagem sob condições de pressão e temperatura controlada, por meio de uma matriz com extremidade aberta, para obter produtos com comprimentos variáveis e seções transversais constantes. Ou seja, o processo consiste em fazer com que o material passe por um perfil de geometria fixa no seu estado líquido viscoso com o objetivo de adquirir o formato esperado. Como exemplo desse processo pode-se citar os tubos (MANRICH, 2013).

O processo de extrusão ocorre de forma contínua e as principais funções da extrusora são: realizar o transporte de material sólido, plastificar, transportar o

material plastificado (líquido viscoso), homogeneizar (mistura) e conformar o material plastificado (matriz e calibradores). Portanto, a extrusora é composta por um funil de alimentação em que a matéria-prima é depositada, uma rosca que transporta e plastifica o material, um canhão que protege a rosca, a matriz que dá forma ao produto, um banho em que o material processado passa para o resfriamento e um puxador (HOLANDA, 2016). Na Figura 15 tem-se uma representação esquemática de uma extrusora e seus componentes, respectivamente.

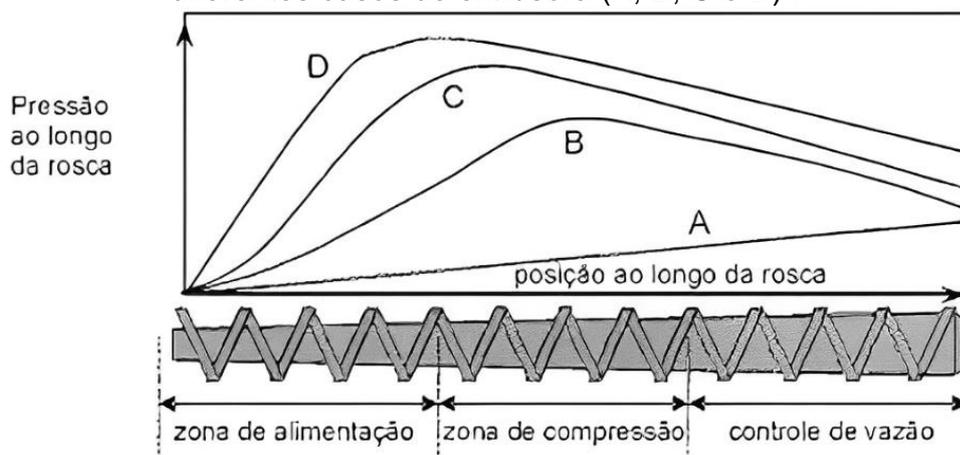
Figura 15: Representação esquemática dos componentes de uma extrusora



Fonte: (RODOLFO JR., 2006).

Um dos principais fenômenos do processo ocorre dentro da rosca, sendo o componente mais importante do sistema juntamente com a matriz, pois realiza a plastificação, garantindo que o material esteja pronto para ser extrusado através da matriz. A rosca é dividida em três zonas, sendo elas em ordem de processo. Na Figura 16, é possível verificar a variação do perfil de pressões dentro da rosca.

Figura 16: Variação do perfil de pressões ao longo do comprimento da rosca em diferentes casos de extrusora (A, B, C e D) .



Fonte: (MANRICH, 2013).

A primeira zona, zona de alimentação – o material é inserido no seu interior vindo do funil de alimentação – a segunda zona é a zona de compressão – o diâmetro da rosca aumente gradativamente e deste modo aumenta o atrito no seu interior através do cisalhamento, fazendo com que o material se plastifique – e a última é a zona de dosagem – o material está completamente no estado líquido viscoso pronto para ser extrusado através da matriz (MANRICH, 2013).

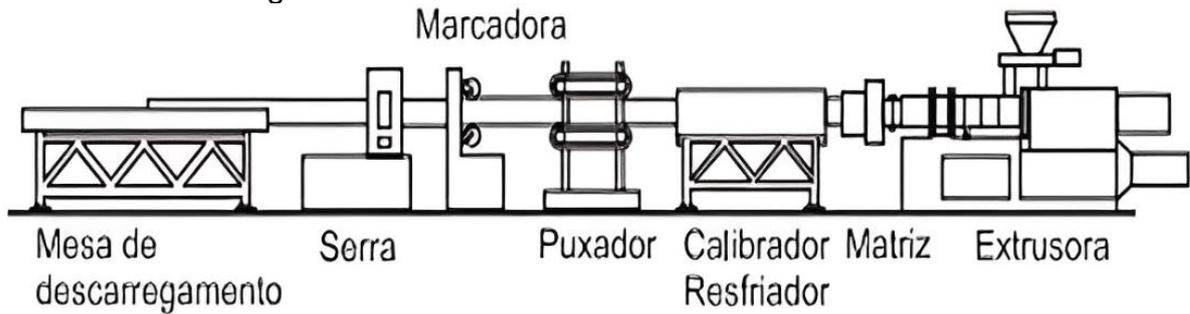
Cada aspecto da rosca influencia na qualidade do material após o processamento, e dentre os fatores pode-se citar o passo da rosca, a altura do filete, a profundidade do canal, o diâmetro da rosca, o comprimento da rosca e o ângulo do filete. Por fim, todos estes aspectos e zonas são muito importantes para garantir a máxima qualidade no material processado através da extrusão.

Os compostos de PVC rígido apresentam alta viscosidade no estado fundido e por isso o seu processamento tem um regime de alto torque e maiores pressões no processo e as temperaturas de processamento variam na faixa de 150 a 200 °C. Já os compostos de PVC flexível, com a incorporação de plastificantes, tem menor viscosidade no estado fundido e as temperaturas de processamento podem variar na faixa de 120 a 200 °C (RODOLFO JR., 2006).

No caso da extrusão de tubos rígidos de PVC, geralmente a fabricação ocorre com extrusoras de rosca dupla. O processo inicia na extrusora, que ocorre a gelificação, plastificação e homogeneização. Quando fundido vai para a matriz que é responsável pela conformação do produto e na sua saída apresenta um calibrador a vácuo que vai resfriar o material fundido e oferecer as dimensões finais, ainda, vai passar por uma série de jatos de água que auxiliam no resfriamento. Logo após, terá o puxador e o dispositivo de corte e a recepção dos produtos finais (Figura 17) (RODOLFO JR., 2006).

Depois de cortadas, as barras passam por um dispositivo de formação da bolsa: por meio de aquecimento de uma de suas pontas, o tubo recebe um macho que ajusta o diâmetro interno do tubo para perfeito acoplamento entre as barras. Outros tipos de tubos podem sofrer processos de incorporação de roscas machos e fêmeas, como no caso de tubos para irrigação, ou ainda incorporação de juntas de borracha para garantir estanqueidade na junção ponta/bolsa (RODOLFO JR., 2006).

Figura 17: Processo de extrusão de tubos de PVC.

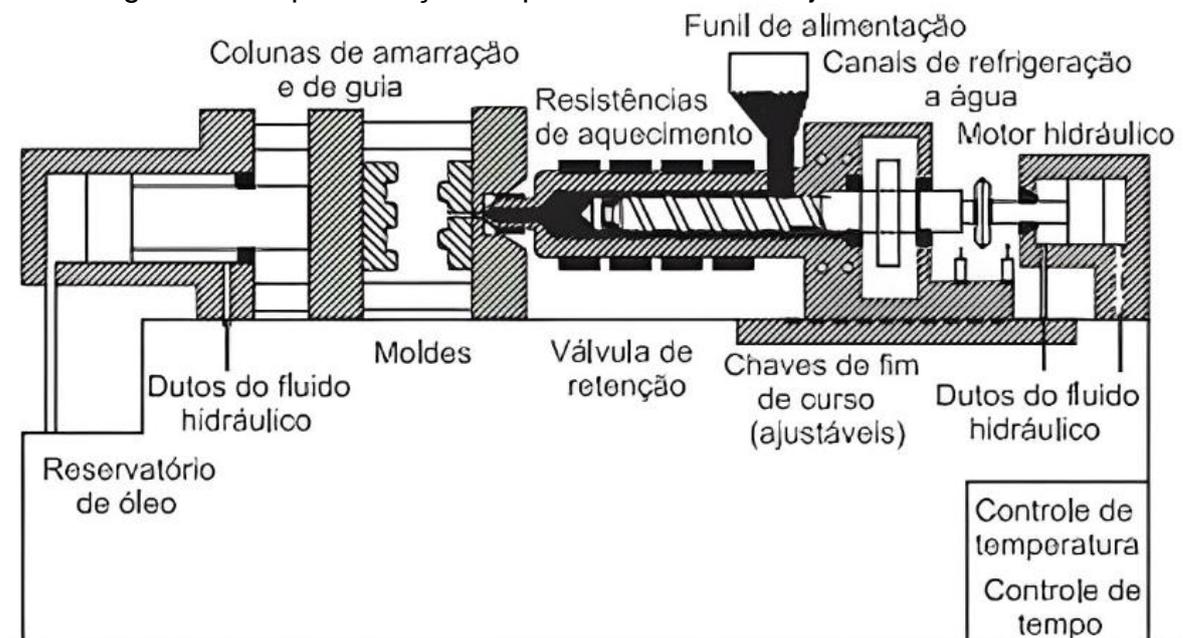


Fonte: (RODOLFO JR., 2006).

### 2.3.2 Injeção

A injeção é um dos métodos mais versáteis para o processamento de polímeros, pois é possível produzir peças com formatos e tamanhos variáveis. A injetora (Figura 18) é basicamente composta por uma rosca que tem como objetivo plastificar o material e injetá-lo no estado líquido viscoso, sendo que está no interior de um dispositivo chamado de canhão, que tem como objetivo proteger a rosca. O canhão é envolvido por várias resistências elétricas que atuam fornecendo calor para ajudar na plastificação do material.

Figura 18: Representação esquemática de uma injetora convencional.



Fonte: (RODOLFO JR., 2006).

Após o material passar pela rosca e estar totalmente plastificado, ele é injetado no molde, que tem a função de fornecer o formato da peça desejada. A injeção é bastante semelhante à extrusão no que diz respeito a região da

alimentação até o final da rosca, seguindo os mesmos princípios, a diferença entre eles está em um movimento extra que a injeção realiza, sendo o movimento de pistão. Este é um movimento linear que a rosca realiza no sentido do fluxo do material com o intuito de empurrá-lo para dentro do molde através da pressão exercida (HARADA, 2004).

Quando o material está completamente no estado líquido viscoso, fica acumulado numa região entre o bico da rosca e o molde e é pressionado pela rosca para preencher o molde. O processo de injeção é caracterizado pelo chamado ciclo de injeção, que são todas as etapas que o material passa desde a sua alimentação na máquina até que ele esteja finalmente moldado. O ciclo de injeção está representado na Figura 19 (HARADA, 2004).

Figura 19: Ciclo de injeção.



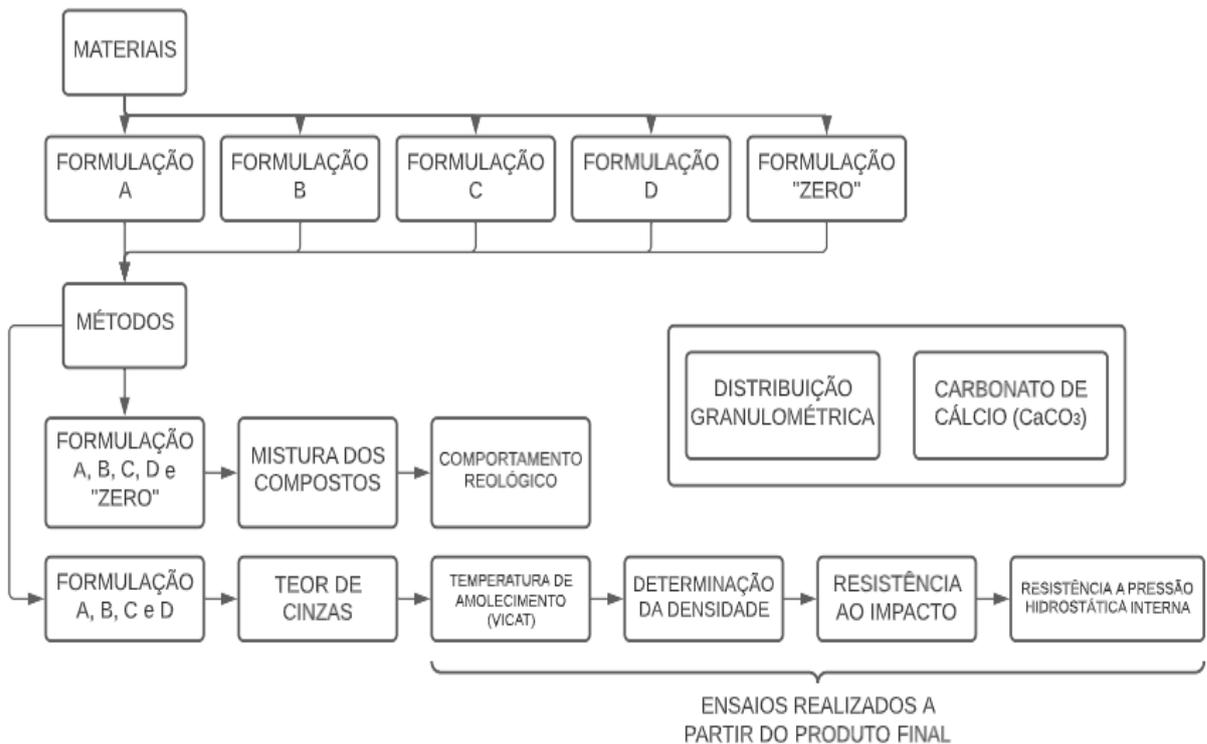
Fonte: (HARADA, 2004).

O ciclo se refere ao momento em que o material é injetado no molde através do movimento de pistão da rosca, que empurra o material fundido para as cavidades do molde. O material fundido tende a voltar e se contrair, por isso, a rosca mantém-se avançada promovendo uma pressão sobre o material, chamada pressão de recalque, que vai manter o formato e compensar as contrações. Após isto, através de sistemas hidráulicos, o material passa a resfriar e se solidificar. Após resfriado, o molde se abre e a extração das peças é feita. O molde é fechado novamente dando início ao outro ciclo de injeção, e assim o ciclo é repetido todas as vezes de modo a estar sempre produzindo (HARADA, 2004).

### 3 METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos utilizados na realização dos ensaios para avaliação do comportamento das diferentes composições de PVC, dada a variação na proporção do carbonato de cálcio nas formulações. A partir da mistura das formulações, foi possível verificar o comportamento reológico, bem como caracterizar os compostos (determinação da densidade, teor de cinzas, temperatura de amolecimento) e analisar seu comportamento mecânico (resistência ao impacto e resistência à pressão hidrostática interna). Na Figura 20, tem-se um fluxograma com os materiais e métodos realizados.

Figura 20: Fluxograma com os materiais e métodos utilizados.



Fonte: (A Autora, 2022).

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram tubos de PVC rígido, aplicados na drenagem e irrigação, com pressões de serviço de 0,8 MPa. Estes tubos são empregados para compor a parte fixa da rede de distribuição de sistemas de irrigação, sendo enterrados ou parcialmente expostos, utilizados em irrigação

localizada ou irrigação por aspersão. Entre seus benefícios está a resistência a produtos químicos e aos solos contaminados.

Foram analisadas 4 formulações de composto de PVC com alteração na proporção da carga (carbonato de cálcio), granulometria (médio e fino) e fornecedor (1 e 2), a fim de verificar o comportamento destes materiais. No Quadro 4 é possível verificar as formulações. A proporção de PVC e outros aditivos, como o estabilizante e pigmento, foram equivalentes para todas as formulações. Além disso, foi analisado também uma formulação sem a carga de carbonato de cálcio, a fim de verificar e comparar o seu comportamento no ensaio reológico. Na Tabela 4 tem-se algumas propriedades gerais do PVC rígido.

Quadro 4: Materiais analisados.

Formulação	Fornecedor	Proporção de carga (carbonato de cálcio)	Granulometria
A	1	16 PHR	médio
B	1	16 PHR	fino
C	2	16 PHR	médio
D	2	8 PHR	médio

Fonte: (A Autora, 2022).

Tabela 4: Propriedades gerais do PVC.

Propriedades	
Densidade	1,3 - 1,58 g/cm <sup>3</sup>
Módulo de Young	2900 - 3300 MPa
Limite de escoamento	40,7 - 44,8 MPa
Resistência ao impacto	25 - 1500 J/m
Temperatura de transição vítrea	80 °C
Temperatura Vicat	65 - 100 °C
Absorção de água	0,04 - 0,4

Fonte: Adaptado de (TITOW, 1984) e (BRASKEM, 2002).

### 3.2 MÉTODOS

Os métodos e ensaios realizados neste trabalho seguiram as instruções da Norma ABNT NBR 14312 (Irrigação e drenagem – Tubos de PVC rígido com junta soldável ou elástica PN 40 e PN 80 – pressão nominal/de serviço – para sistemas permanentes de irrigação). Esta norma especifica as condições exigíveis para os tubos de PVC rígido utilizados na condução e distribuição de água nos sistemas

permanentes de irrigação enterrados ou não, sob pressão de serviço, a 20 °C, de 0,8 MPa para os tubos PN 80.

Para a análise do comportamento reológico a mistura dos compostos foi realizada em laboratório, no Laboratório de Engenharia de Materiais, da empresa de tubos e conexões. Enquanto, para os ensaios de temperatura de amolecimento VICAT, determinação da densidade, teor de cinzas, resistência ao impacto e pressão hidrostática interna a mistura e fabricação das amostras ocorreu no setor da preparação da matéria-prima e extrusão, com produção programada.

### 3.2.1 Distribuição Granulométrica

Devido a utilização de cargas de carbonato de cálcio com granulometrias diferentes, ou seja, médio e fino, é importante conhecer a distribuição granulométrica percentual das frações dimensionais de um agregado em relação a amostra. A difração a laser é baseada no princípio de que quanto menor o tamanho da partícula, maior é o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma concentração de partículas (difração Fraunhofer).

O ensaio foi realizado usando método de análise granulométrica por difração a laser em meio líquido, utilizando um analisador de partículas da Marca CILAS 1064L (Figura 21), em que foi utilizado água no processo. No processo é realizado a identificação da amostra, como a sua referência (lote), procedência (material) e matéria-prima (tipo da partícula) e é realizado a incrementação automática dos parâmetros.

Figura 21: Granulômetro a Laser utilizado para o ensaio.



Fonte: (A Autora, 2022).

### 3.2.2 Mistura dos compostos

Para verificar o comportamento reológico das formulações foi necessário realizar a mistura dos materiais em um misturador no laboratório. Para isso, foi realizada a pesagem das matérias-primas de cada formulação, em uma balança digital da marca Marte, modelo AM5500 e carga máxima de 5000 g. Posteriormente, em misturador da marca Hansenmaq, tipo HL-20 (Figura 22) foi realizada a mistura dos compostos, com uma velocidade do motor de 1760 RPM.

Figura 22: Misturador utilizado para mistura das formulações.



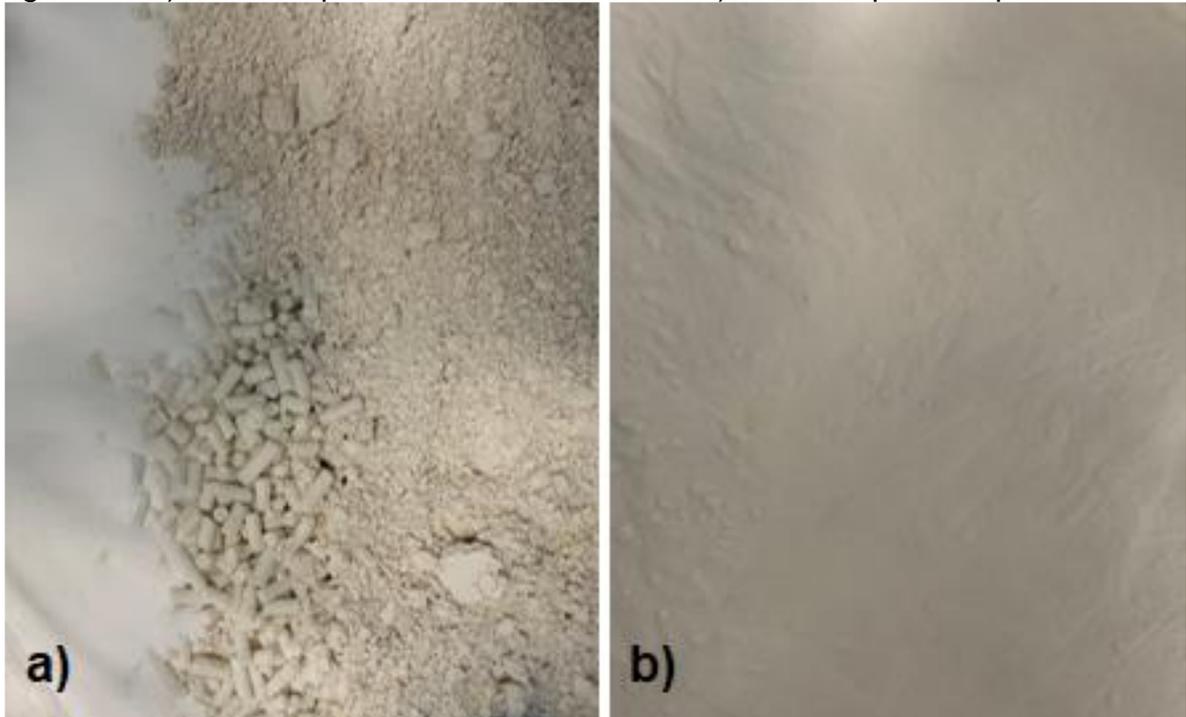
Fonte: (A Autora, 2022).

Inicialmente, a primeira mistura foi definida como mistura “zero”, composta apenas por PVC e um estabilizante térmico. Em seguida foi realizado a mistura das formulações, em sequência (A, B, C e D), conforme indicado no Quadro 4. O misturador tem um aquecimento por atrito, ou seja, conforme o atrito entre o material

e o equipamento ocorre a geração de calor, chegando a 120 °C, e assim provoca a mistura das matérias-primas.

Ao final do processo de mistura, o composto foi lançado ao resfriador, que tem o mesmo princípio de funcionamento que o misturador, mas a parede do equipamento é resfriada com água e assim vai gerar o resfriamento da mistura, chegando a 15 °C. O processo de resfriamento leva em torno de 3 min. Na Figura 23 tem-se uma das formulações antes e após a mistura.

Figura 23: a) matérias-primas antes da mistura e b) matérias-primas após a mistura.



Fonte: (A Autora, 2022).

### 3.2.3 Comportamento Reológico

O comportamento reológico dos materiais foi avaliado em um equipamento da marca Brabender Plastograph (Figura 24), em que tem o princípio de uma extrusora e contém sensores de pressão, sensores de temperatura da massa e sensores da temperatura da resistência (Figura 25).

Figura 24: Extrusômetro utilizado para analisar o comportamento reológico.



Fonte: (A Autora, 2022).

Figura 25: Representação dos sensores de pressão no equipamento.



Fonte (A Autora, 2022).

Para o procedimento em questão, todas as formulações foram trabalhadas na velocidade de 30 e 60 RPM. Os valores de velocidade foram obtidos experimentalmente ao longo dos anos no laboratório e, portanto, foram determinados como o padrão da empresa. O sistema trabalha em função da

resistência que o material opera contra as lâminas rotativas, por isso, é uma maneira indireta de inferir a viscosidade do composto.

Os resultados obtidos foram gravados num software, do torque em função do tempo. Através dos dados é possível determinar parâmetros relativos ao processamento, tempo para fusão do composto e o torque de estabilização (alcançar viscosidade do fundido).

#### 3.2.4 Temperatura de Amolecimento “VICAT”

O procedimento e execução do ensaio seguiu a Norma NM 82 (Tubos e conexões de PVC - Determinação da temperatura de amolecimento "Vicat"). De acordo com a Norma ABNT NBR 14312, o composto empregado na fabricação deve ter o ponto de amolecimento “Vicat” igual ou maior a 79 °C. O ensaio foi realizado em um equipamento CEAST, modelo HDT/VICAT (Figura 26).

Figura 26: Equipamento para realização do ensaio VICAT.

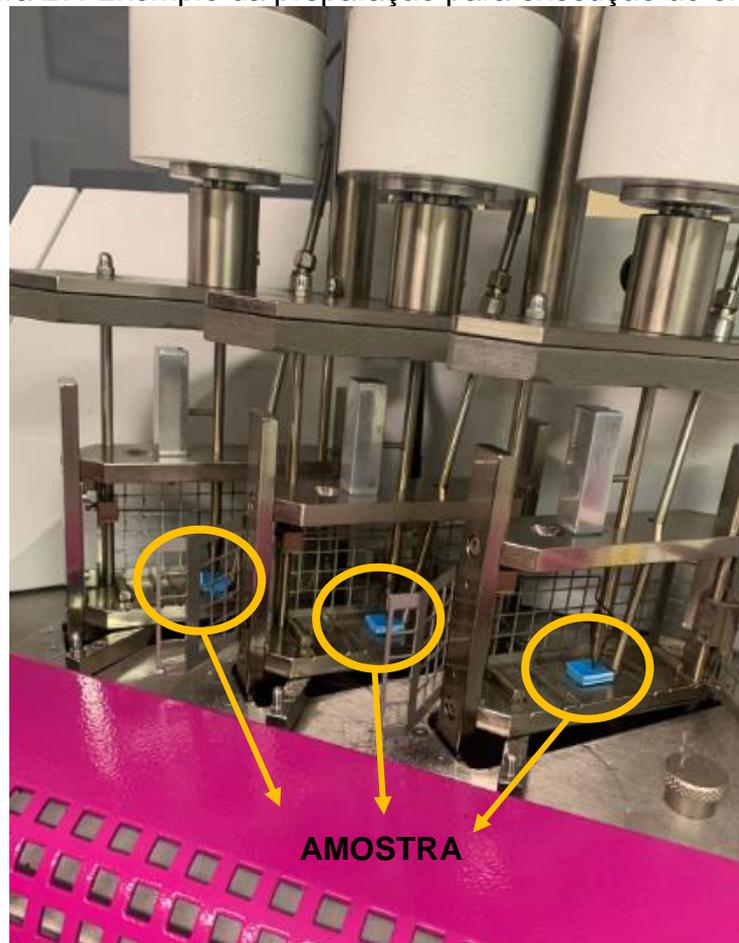


Fonte: (O Autor, 2022).

Para o ensaio, foram utilizadas três amostras para cada formulação com comprimento entre 10 e 50 mm, largura entre 10 e 20 mm e espessura entre 2,4 e 6,0 mm. Por conta de a espessura das amostras ser inferior ao valor mínimo, o ensaio foi realizado por dois segmentos sobrepostos, de modo a atingir a espessura esperada.

Na execução do ensaio, o corpo de prova foi mantido horizontalmente sob a agulha com a placa suporte de carga sem peso. Posteriormente a ponta da agulha foi assentada perpendicularmente sobre a face côncava da amostra e a agulha não poderia tocar parte alguma do corpo de prova a uma distância inferior a 3,0 mm das bordas (Figura 27). As amostras foram submersas no líquido que deveria ter temperatura constante de no mínimo 50 °C abaixo da temperatura de amolecimento estimada do material, neste caso, iniciaram com aproximadamente 20 °C. A temperatura do banho foi aumentada automaticamente e uniformemente, a uma taxa de 50 °C/h.

Figura 27: Exemplo da preparação para execução do ensaio.



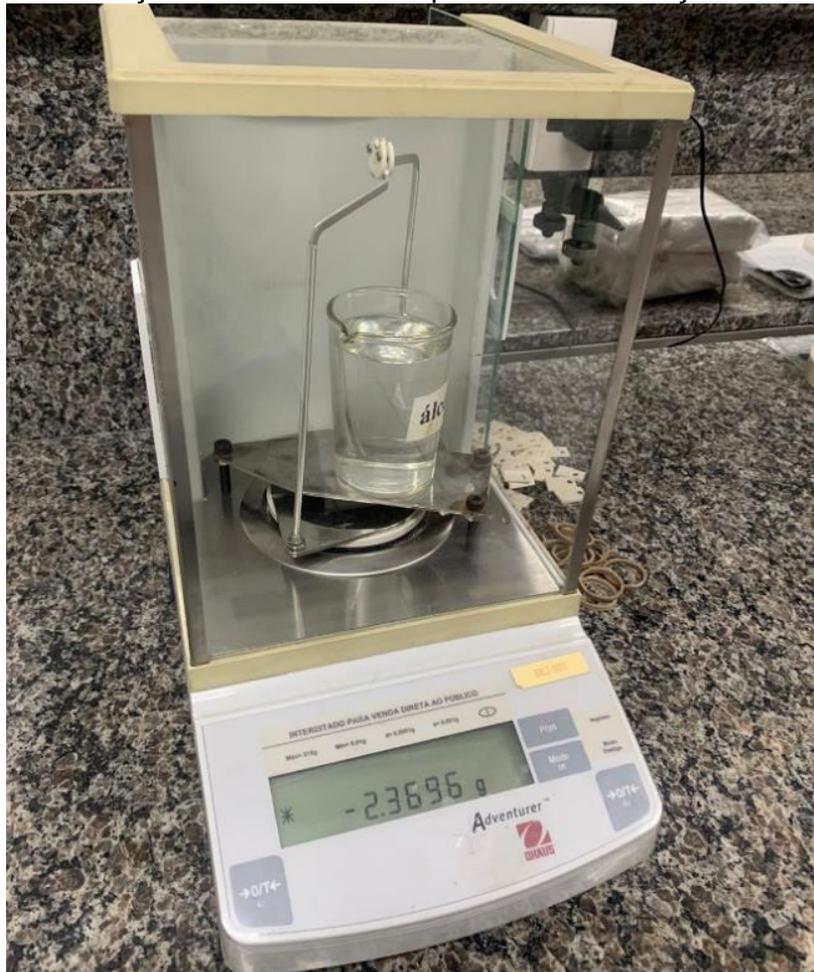
Fonte: (A Autora, 2022).

### 3.2.5 Determinação da Densidade

O procedimento e execução do ensaio para a determinação da densidade seguiu a Norma NM 83 (Tubos e conexões de PVC – Determinação da densidade). Segundo esta norma, o método é baseado no deslocamento de determinado volume de um líquido, de densidade conhecida, quando o corpo de prova é submerso, ou seja, segue o princípio de Arquimedes.

Segundo a Norma ABNT NBR 14312, o composto empregado deve ter uma densidade na faixa de  $1,38 \text{ g/cm}^3$  a  $1,45 \text{ g/cm}^3$  sob a temperatura de  $20^{+3}_{-2} \text{ }^\circ\text{C}$  com uma variação máxima de  $0,05 \text{ g/cm}^3$ . O ensaio foi realizado em uma balança analítica com água como fluido (Figura 28). Para o ensaio, foram utilizadas três amostras para cada formulação, com tamanhos e formas variados (Figura 29), mas com espessura mínima de 1 mm e massa de aproximadamente 5 g.

Figura 28: Balança analítica utilizada para a determinação da densidade.



Fonte: (A Autora, 2022).

Figura 29: Exemplo de amostras utilizadas.



Fonte: (A Autora, 2022).

Os corpos de prova foram pesados e aproximados para o 0,1 mg mais próximo, sendo este o valor como “a”. O corpo de prova foi preso ao fio e suspenso a aproximadamente 2,5 cm acima do recipiente. O recipiente foi posicionado sobre o suporte e o corpo de prova foi imerso na água. Posteriormente o corpo de prova foi pesado, sendo o valor “w” (massa da amostra imersa no líquido). Com todos os valores obtidos, foi possível calcular a densidade do corpo de prova (Equação 1).

$$Densidade = \left( \frac{a}{a-w} \right) \cdot dL \quad (1)$$

Em que:

a = massa do corpo de prova (g);

w = massa da amostra imersa no líquido (g);

dL = densidade do líquido (água = 0,997 g/cm<sup>3</sup>).

### 3.2.6 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas é importante para estabelecer os produtos inorgânicos resultantes da queima do material, dado que as matérias orgânicas e voláteis são eliminadas no processo de aquecimento, assim, é possível relacionar a diferença entre a massa da amostra antes e após o aquecimento e quantificar a matéria. Há diferentes métodos para realizar o ensaio, entretanto, o método mais

usual determina a porcentagem de cinzas pela calcinação do corpo de prova acima de 800 °C até que atinja uma massa constante.

O procedimento e execução do ensaio seguiu, a princípio, a Norma NM 84 (Tubos e conexões de PVC – Determinação do teor de cinzas). De acordo com a Norma ABNT NBR 14312, o composto empregado na fabricação dos tubos deve apresentar um teor de cinzas de no máximo 10 %. Para o ensaio foi utilizado uma mufla, um dessecador e um bico de Bunsen (Pré queima do material) (Figura 30).

Figura 30: Dessecador e bico de Bunsen utilizados, respectivamente.



Fonte: (A Autora, 2022).

Para o ensaio em questão foi utilizado uma massa de 15 g para cada formulação. Primeiramente foi necessário aquecer o cadinho em torno de 10 min na temperatura de 850 °C e resfriado no dessecador para posteriormente pesar em uma balança. Foi adicionado o composto de PVC no cadinho e pesado novamente, para que assim fosse calculado a massa “ $m_o$ ” de composto usado.

O cadinho com o composto foi aquecido até que qualquer produto de combustão da amostra fosse volatilizado. O cadinho foi colocado cuidadosamente na mufla e aquecido por 10 min na temperatura de 850 °C. Posteriormente foi resfriado no dessecador e pesado. As operações de aquecimento, resfriamento e pesagem foram repetidas até obter uma massa constante e que não difiram por mais de 5 mg. Com a diferença de pesagens é possível calcular a massa “ $m_1$ ” de cinzas. A determinação da porcentagem de cinzas é realizada através da Equação 2.

$$x = \frac{m_1}{m_o} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que:

$m_1$  = massa final;

$m_0$  = massa inicial

### 3.2.7 Resistência ao Impacto

As amostras para o ensaio são segmentos de tubo, com pelo menos 200 mm de comprimento, sendo que, para cada formulação foram testados 30 corpos de prova. O ensaio foi realizado em um equipamento de impacto, conforme a Figura 31.

Figura 31: Equipamento para ensaio de impacto.



Fonte: (A Autora, 2022).

O procedimento e execução do ensaio seguiu a Norma ASTM D 5628 (Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimens by Means of a Falling Dart). De acordo com a Norma ABNT NBR 14312, os corpos de prova devem resistir aos impactos, com ponta semi-esférica de raio de 12,5 mm sem

apresentar trincas, furos ou quebra. A técnica utilizada para determinar a energia média é conhecida de método *Up and Down*.

A princípio, os testes iniciaram com altura mais baixa, em busca da altura que ocorre a quebra. Com o passar dos testes nos corpos de prova, se a primeira amostra falhasse, era mantido a massa constante e diminuía a altura de queda. Se a primeira amostra não falhasse, era adicionado um incremento de altura de queda. O incremento foi de 10 cm. Assim, as alturas para cada teste eram definidas a partir dos resultados observados com a amostra previamente testada. O percussor metálico utilizado foi de 7,5 kg.

Para realizar o cálculo da média da energia, foi calculado a altura média de falha com os dados do ensaio, com amostras que ocorreu a quebra e que não houve quebra. Posteriormente calculado a média da energia absorvida pelos corpos de prova, conforme a Equação 3.

$$U = m \cdot g \cdot h \quad (3)$$

Em que:

m = peso

g = força da gravidade

h = altura do ensaio.

### 3.2.8 Pressão Hidrostática Interna

O ensaio determina a resistência à pressão hidrostática interna, de modo que um fluído é inserido no interior do tubo e aplicado pressão, para verificar o quanto suporta. O procedimento e execução do ensaio seguiu a Norma NBR 5683 (Tubos de PVC – Verificação da resistência à pressão hidrostática interna).

De acordo com a Norma ABNT NBR 14312, os corpos de prova devem resistir, sem romper, às pressões hidrostáticas internas decorrentes das tensões circunferenciais, no caso 40 MPa para 6 min de ensaio e 36 MPa para 60 min de ensaio. A pressão hidrostática interna é calculada pela Equação 4.

$$P = \frac{2\delta e}{(d_{em} - e)} \quad (4)$$

Em que:

P = Pressão hidrostática de ensaio;

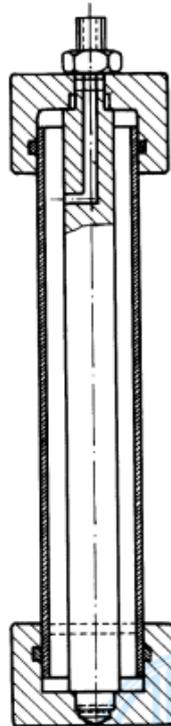
$\delta$  = Tensão circunferencial;

$d_{em}$  = Diâmetro externo médio;

$e$  = Espessura mínima da parede;

Para cada formulação foram utilizados 3 corpos de prova, tanto no ensaio de 6 min quanto de 60 min. As amostras tiveram tamanho mínimo de 250 mm, fechados com caps nas duas extremidades, conforme exemplo de montagem da Figura 32, e conectados ao equipamento de pressurização. Inicialmente o corpo de prova foi estabilizado por 1 h e depois foi aplicado a pressão hidrostática de ensaio, com uma tolerância de 2%.

Figura 32: Exemplo de montagem dos corpos-de-prova.



Fonte: (NBR 5683, 1999).

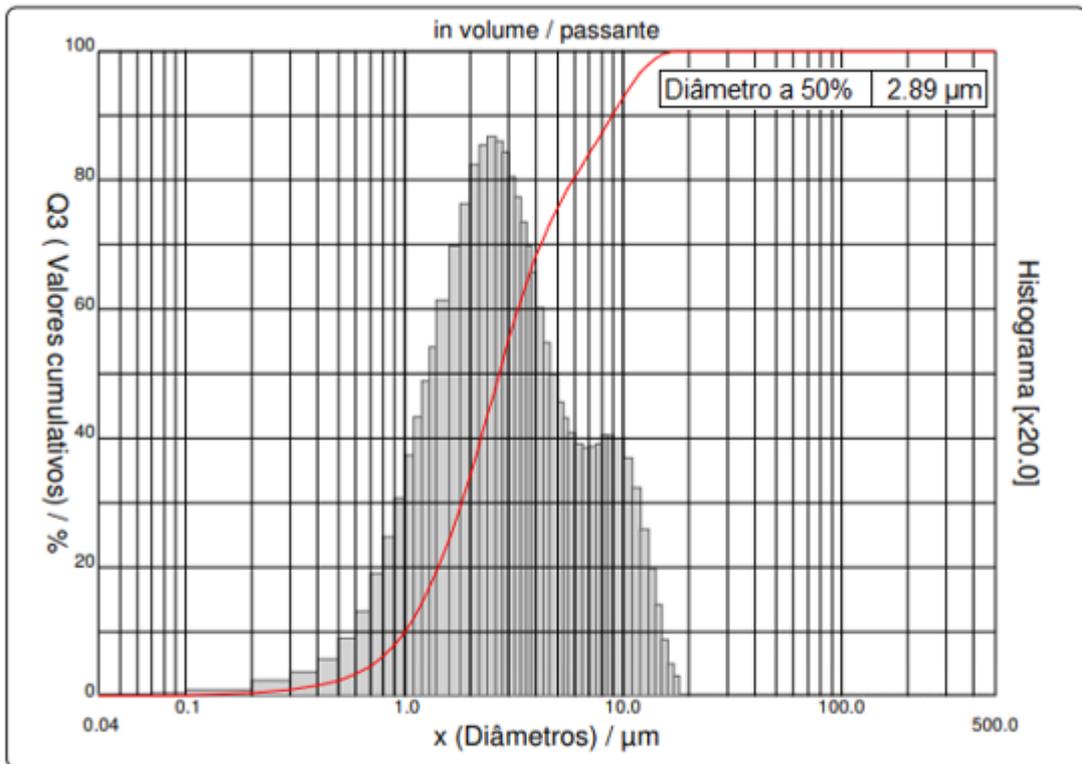
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO CARBONATO DE CÁLCIO

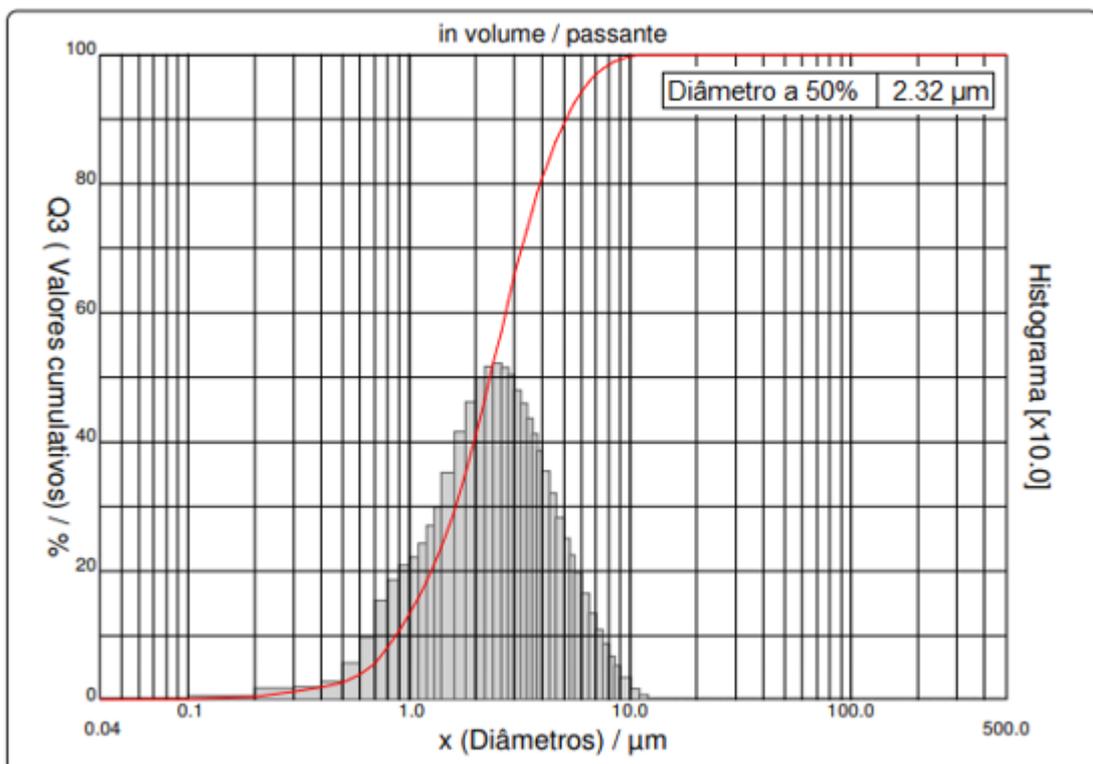
Os resultados referentes a granulometria do carbonato de cálcio estão apresentados na Figura 33. A partir dos dados, no geral, têm-se uma boa homogeneidade e uma distribuição granulométrica contínua. Além disso, é possível verificar que a distribuição do carbonato de cálcio fino, do fornecedor 1, apresenta

uma melhor distribuição dos grãos, sendo mais uniforme e com uma curva levemente mais vertical em comparação aos outros.

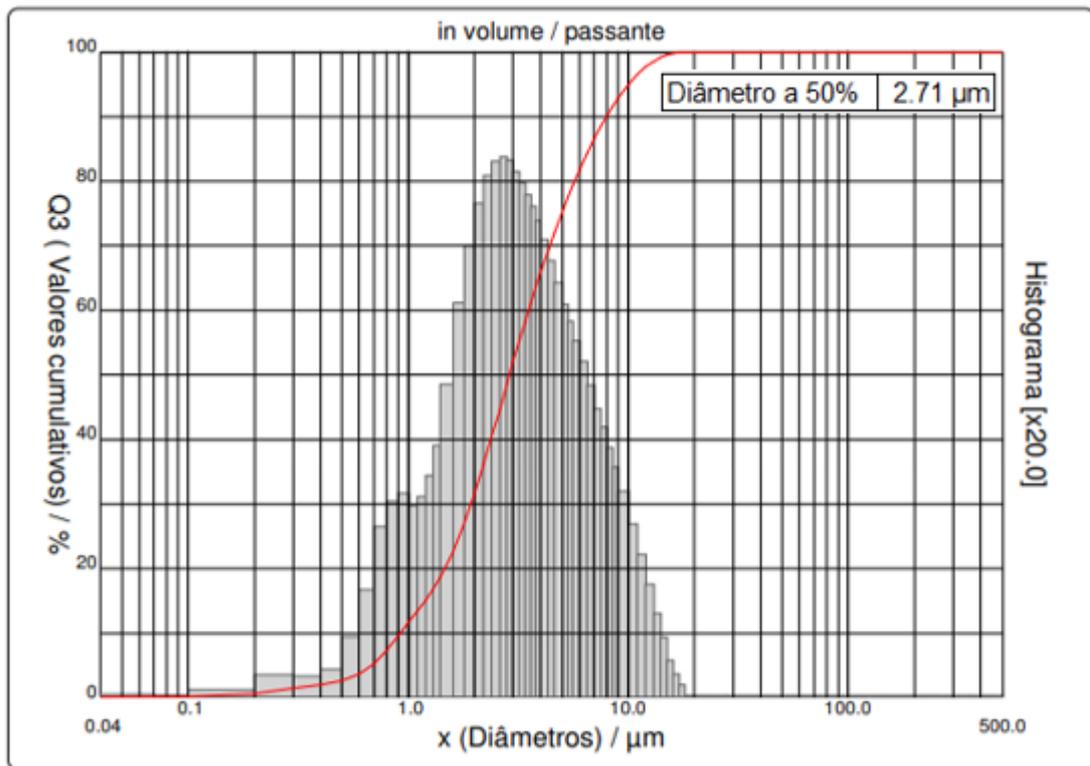
Figura 33: Distribuições granulométricas: (a) granulometria média e fornecedor 1, (b) granulometria fina e fornecedor 1 e (c) granulometria média e fornecedor 2.



(a)



(b)



(c)

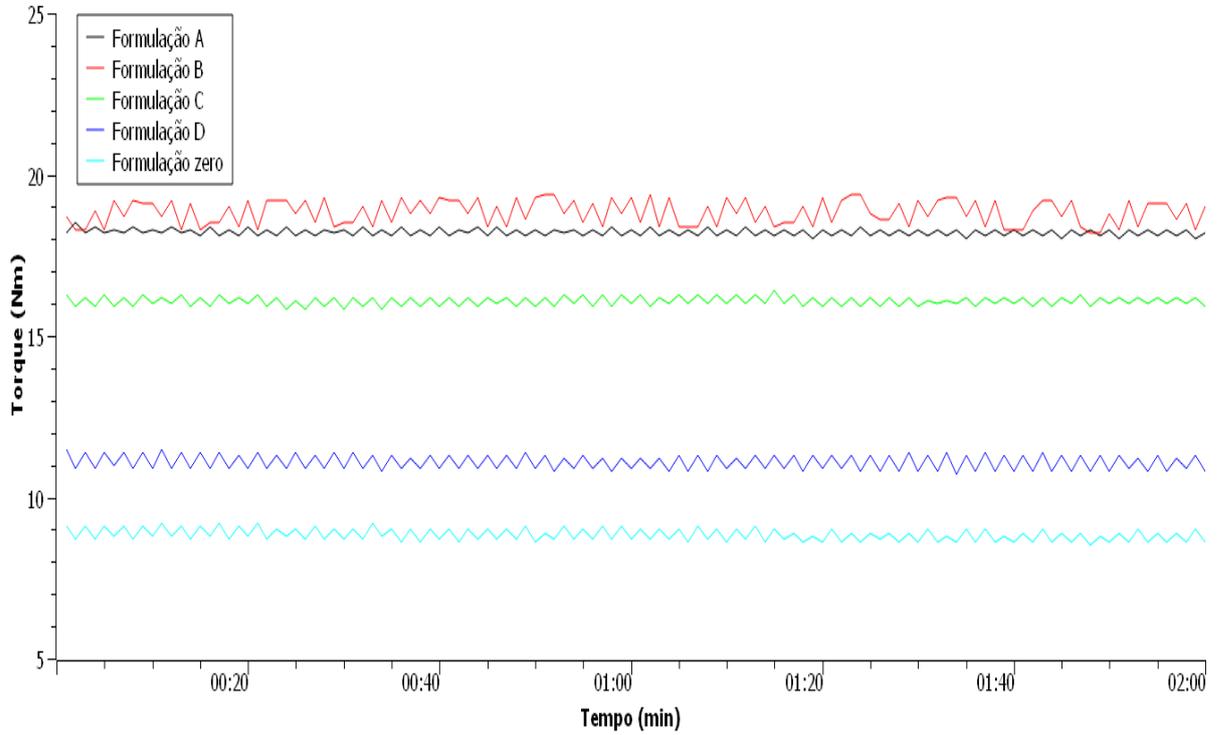
Fonte: (A Autora, 2022).

## 4.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

Através da análise do comportamento reológico foram obtidos os valores de torque no processamento das formulações em velocidades diferentes, de 30 rpm e 60 rpm. Com isso é possível prever questões de processamento, produção e comportamento do material.

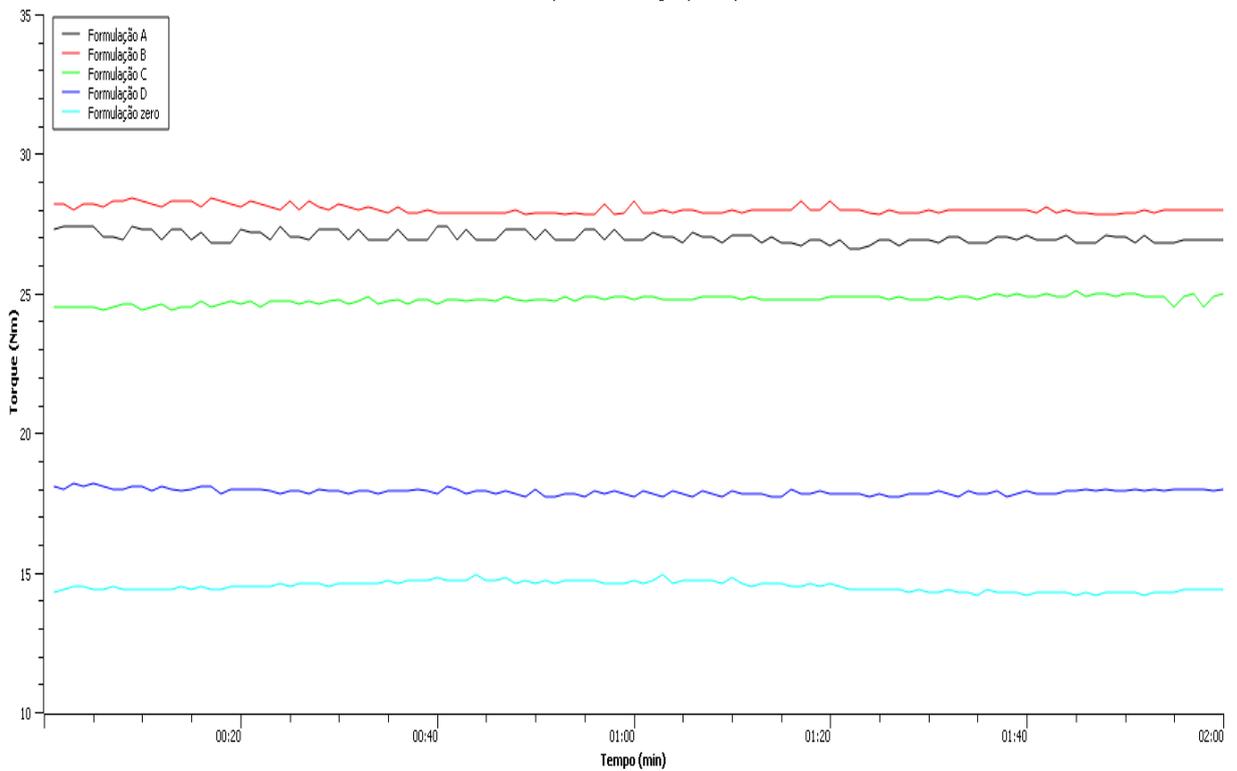
Na Figura 34 e 35 tem-se o torque de equilíbrio das formulações na velocidade de 30 RPM e 60 RPM, respectivamente. Na Tabela 5 são apresentados os valores médios do torque de equilíbrio e uma estimativa da produção. Ainda, na Tabela 6 e 7 são apresentados os valores médios de pressão em cada sensor ao longo do processamento, para a velocidade de 30 RPM e 60 RPM respectivamente. Os gráficos apresentam apenas o torque de equilíbrio por determinação e opção da empresa.

Figura 34: Curva de torque em função do tempo para etapa de equilíbrio (30 RPM).  
Comportamento Reológico (30 RPM)



Fonte: (A Autora, 2022).

Figura 35: Curva de torque em função do tempo para etapa de equilíbrio (60 RPM).  
Comportamento Reológico (60 RPM)



Fonte: (A Autora, 2022).

Tabela 5: Valores médios de torque e produção para formulações em 30 RPM e 60 RPM.

FORMULAÇÃO	30 RPM			60 RPM		
	Torque (Nm)	Desvio Padrão (Torque)	Â (g/min)	Torque (Nm)	Desvio Padrão (Torque)	Â (g/min)
A	18,2	0,13	30,89	27,0	0,20	58,15
B	18,8	0,38	28,77	28,0	0,12	54,55
C	16,1	0,16	30,43	24,8	0,17	59,00
D	11,1	0,23	32,87	17,9	0,12	64,11
ZERO	8,8	0,19	33,50	14,5	0,19	66,11

Fonte: (A Autora, 2022).

Tabela 6: Valores médios de pressão em cada sensor ao longo do processamento para velocidade de 30 RPM.

FORMULAÇÃO	30 RPM									
	Pressão 1 (bar)	Desvio Padrão 1	Pressão 2 (bar)	Desvio Padrão 2	Pressão 3 (bar)	Desvio Padrão 2	Pressão 4 (bar)	Desvio Padrão 4	Pressão 5 (bar)	Desvio Padrão 5
A	100,7	6,08	166,9	6,86	251,7	8,21	110,3	0,68	9,0	0,07
B	101,2	1,75	149,5	2,07	236,0	1,59	101,7	0,57	8,3	0,14
C	87,8	8,75	143,4	6,73	208,5	8,45	89,4	0,45	7,1	0,13
D	39,4	6,49	111,3	5,83	171,7	6,74	73,1	0,18	5,1	0,13
ZERO	13,9	2,93	80,3	5,23	142,4	6,26	58,5	0,74	4,0	0,09

Fonte: (A Autora, 2022).

Tabela 7: Valores médios de pressão em cada sensor ao longo do processamento para velocidade de 60 RPM.

FORMULAÇÃO	60 RPM									
	Pressão 1 (bar)	Desvio Padrão 1	Pressão 2 (bar)	Desvio Padrão 2	Pressão 3 (bar)	Desvio Padrão 3	Pressão 4 (bar)	Desvio Padrão 4	Pressão 5 (bar)	Desvio Padrão 5
A	137,1	1,84	237,8	2,53	354,7	3,97	158,9	0,39	13,7	0,10
B	154,3	3,95	235,4	2,14	340,7	1,43	146,8	0,43	13,2	0,08
C	106,8	1,04	202,2	2,25	293,6	2,51	133,8	0,66	12,2	0,07
D	47,1	2,02	166,0	1,71	279,5	1,99	120,3	0,91	11,6	0,09
ZERO	14,5	2,10	104,9	3,80	211,8	2,45	86,8	1,49	7,2	0,37

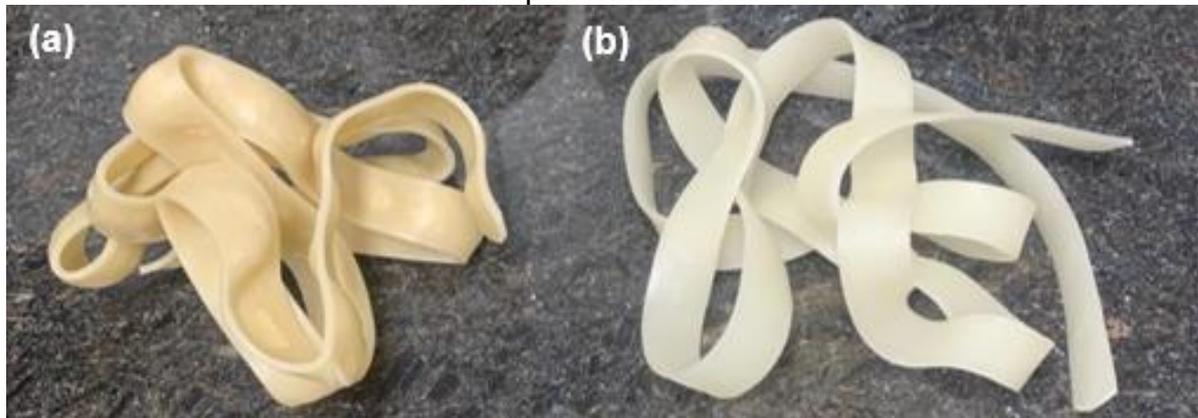
Fonte: (A Autora, 2022).

A partir dos resultados é possível afirmar que as formulações com maior concentração de carbonato de cálcio apresentam maiores valores de torque de estabilização. Dessa forma, foi observado que quanto maior for a concentração de carga, maior será o torque necessário para o processamento e, conseqüentemente, sua viscosidade também será aumentada.

Pode-se observar isso na formulação zero e na formulação D. Por não possuir, ou possuir menor quantidade de carbonato de cálcio, respectivamente, as duas apresentam um melhor processamento devido a redução da concentração de carga final na formulação.

Além disso, o menor torque, associado a menor quantidade de carbonato de cálcio na formulação, é favorável na lubrificação. Tal formulação vai facilitar o movimento das moléculas e assim melhorar o processamento, haja visto que a carga se apresenta como um fator desfavorável ao movimento da rosca. Ainda, a produção por minuto da formulação D e Zero foram relativamente maiores, fator que é associado também a concentração do carbonato de cálcio. As pressões seguem a mesma tendência. Na Figura 36 tem-se uma amostra do material processado com carbonato de cálcio e sem o carbonato de cálcio, em que é perceptível a diferença na coloração dele.

Figura 36: Material com carbonato de cálcio (a) e sem carbonato de cálcio (b), respectivamente.



Fonte: (A Autora, 2022).

#### 4.3 TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO “VICAT”

A temperatura de amolecimento VICAT é importante para prever uma margem de segurança no uso dos materiais. Esta temperatura de amolecimento pode ser associada ao ponto em que as cadeias poliméricas começam a adquirir mobilidade e, geralmente está próxima a temperatura de transição vítrea. Portanto, ao alcançar a temperatura de amolecimento, as interações entre as moléculas vão diminuir, facilitando o deslizamento entre elas, gerando um aumento da mobilidade das cadeias (LUCHT, 2020).

Na Tabela 8, tem-se os resultados obtidos para as formulações de análise deste trabalho. Segundo a norma do produto, o composto empregado na fabricação deve ter o ponto de amolecimento “Vicat” igual ou maior a 79 °C. Sendo assim, considerando o desvio padrão, todas as formulações estão acima do valor mínimo.

Foi observado que apenas a formulação B teve seu valor levemente abaixo do esperado e com maior valor de desvio padrão.

Tabela 8: Temperatura de amolecimento “Vicat” para as formulações de PVC.

FORMULAÇÃO	MÉDIA (°C)	DESVIO PADRÃO
A	79,5	0,2
B	78,7	0,6
C	79,5	0,4
D	79,1	0,3

Fonte: (A Autora, 2022).

Portanto, o decréscimo do valor da formulação B pode ser associado ao cisalhamento das macromoléculas, além de que se trata da única formulação com granulacão fina, podendo ser inferido que afeta esta propriedade em questão. Espera-se que a granulometria dos aditivos, neste caso, do carbonato de cálcio, deve ser a mais próxima do tamanho de partícula do polímero. No caso de uma granulometria maior, pode dificultar a homogeneizacão do composto, enquanto a menor pode levar a sedimentacão.

#### 4.4 DETERMINACÃO DA DENSIDADE

Na Tabela 9, encontram-se os resultados para o ensaio da determinacão de densidade. Segundo a norma do produto, a densidade do composto deve se encontrar na faixa de 1,38 g/cm<sup>3</sup> a 1,45 g/cm<sup>3</sup> com uma variacão máxima de 0,05 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 9: Densidade das formulações de PVC.

FORMULAÇÃO	MÉDIA (g/cm <sup>3</sup> )	DESVIO PADRÃO
A	1,48	0,011
B	1,48	0,028
C	1,48	0,014
D	1,43	0,030

Fonte: (A Autora, 2022).

A partir dos resultados, foi observado que apenas a formulação D ficou na faixa esperada de densidade. Ademais, considerando a máxima variacão, as outras formulações também estão aprovadas. Contudo, fica evidente que a presenca do carbonato de cálcio influencia diretamente esta propriedade, já que este aditivo

apresenta um maior valor de densidade (2,71 g/cm<sup>3</sup>), enquanto que o PVC tem um menor valor de densidade (1,40 g/cm<sup>3</sup>), e, a formulação com menor proporção de carga apresentou o melhor resultado.

#### 4.5 TEOR DE CINZAS

Os resultados para a determinação do teor de cinzas estão especificados na Tabela 10. Foram utilizadas três porções de amostra para cada formulação e encontrado a média deles. Através dos valores encontrados, em todas as formulações o percentual de massa residual ficou abaixo de 10 %, sendo o valor máximo permitido, de acordo com a norma do produto.

Tabela 10: Teor de cinzas para as formulações de PVC.

FORMULAÇÃO	MÉDIA (%)	DESVIO PADRÃO
A	7,21	0,78
B	7,74	0,52
C	7,71	0,05
D	7,91	0,19

Fonte: (A Autora, 2022).

Pode-se inferir que, por conta de as amostras ser o composto antes do processamento (determinado pela empresa) e não o produto final, as amostragens não eram totalmente uniformes em suas formulações. Assim, poderia conter maior quantidade de carbonato de cálcio em uma amostra e menor em outra, o que pode influenciar, visto que o carbonato de cálcio é um mineral e assim gerar aumento no valor dos resultados.

Portanto, como a formulação D tinha menor proporção de carbonato de cálcio, pode-se induzir que para o ensaio em questão, o composto estava com maior quantidade de carga pelo fato de ser antes do processamento, e assim o valor foi próximo as outras formulações visto que ocorreu pequenas divergências entre eles e dentro do valor máximo para todas as formulações.

#### 4.6 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

O ensaio de resistência ao impacto, do método *Up and Down*, foi realizado com uma amostragem de 30 segmentos de tubos para cada formulação. Nos

Quadros 8, 9, 10 e 11 tem-se os resultados dos ensaios para a formulação A, B, C e D, respectivamente.

Quadro 5: Resistência ao impacto - Formulação A.

FORMULAÇÃO A	
Altura (m)	Resultados (O = aprovado   X = reprovado)
1,50	X O X O O X X X O O O X O O O X O O O
1,20	O O X O O O X X X O X X O X X O X X O
1,10	O O O O O X O O O O O O O O O O O O O
1,00	O O O O O O O O O O O O O O O O O O O

Fonte: (A Autora, 2022).

Quadro 6: Resistência ao impacto - Formulação B.

FORMULAÇÃO B	
Altura (m)	Resultados (O = aprovado   X = reprovado)
2,00	O O X O O O X X O O O O O O O O O O O O O
1,90	O O X X O O O X X O O X X O O X X O O O
1,80	X O O O O X O O O X O O X O O O O O O O O
1,70	O O O O O O O O O O O X O O O O O O O O O
1,60	O O O O O O O O O O O X O O O O O O O O O
1,50	O O

Fonte: (A Autora, 2022).

Quadro 7: Resistência ao impacto - Formulação C.

FORMULAÇÃO C	
Altura (m)	Resultados (O = aprovado   X = reprovado)
1,60	X O X O O O O O O O O O O O O O O O O O O O
1,50	O O X X O O O O O X O O X X O O X X O O O O O
1,40	O O O X X O O X X O O X X O O X X O O X X O O O
1,30	O O O X O O X O O O O O O O O O O O O O O O O
1,20	O O O O O X O O O O O O O O O O O O O O O O O
1,10	O O

Fonte: (A Autora, 2022).

Quadro 8: Resistência ao impacto - Formulação D.

FORMULAÇÃO D	
Altura (m)	Resultados (O = aprovado   X = reprovado)
2,00	O O X O X O X O X O X X X X X X X X X X X X
1,90	O O O O X O O O O O O O O O O X X X X O O O
1,80	O O O X O O O O O O O O O O O O O O O O O O O
1,70	O O

Fonte: (A Autora, 2022).

A partir dos resultados em relação as alturas de aprovações e reprovações foi calculado a média das alturas e, posteriormente a energia absorvida, em que foram agrupados os resultados na Tabela 11.

Tabela 11: Altura média e energia do resultado do ensaio de resistência ao impacto.

FORMULAÇÃO	ALTURA MÉDIA (m)	DESVIO PADRÃO	ENERGIA (J)
A	1,39	0,14	102
B	1,81	0,21	133
C	1,36	0,12	100
D	1,91	0,07	140

Fonte: (A Autora, 2022).

Pode-se verificar que, apesar do carbonato de cálcio ser uma carga e com propriedades de aumentar a resistência mecânica (RODOLFO JR., 2018), o aumento da proporção nas formulações, principalmente de granulometria média (A e B), causou uma menor absorção de energia em comparação a formulação com menor proporção e de granulometria fina (D e B).

Assim, fica evidente que a distribuição do tamanho de partículas, bem como a proporção de carga é um fator importante em relação a dispersão do carbonato de cálcio no PVC. Quanto maior a dispersão, maior é a possibilidade de incorporação sem interferir nas propriedades de fluxo. No caso do tamanho das partículas, maiores granulometrias, junto a maior quantidade, interferem negativamente nas propriedades mecânicas ou no acabamento superficial do material, pois pode gerar aglomerados e assim, fragilizar o produto.

A partir dos resultados, entende-se que a presença do carbonato de cálcio no composto é benéfica até certo ponto, pois em maiores quantidades, o material começa a perder algumas propriedades, principalmente mecânicas. Além disso, o fato de a carga ser um mineral, contribui para que seu aumento fragilize o produto a partir de certa proporção no composto. Na Figura 37 tem-se uma amostra da formulação D, em que é possível verificar o quanto ela absorveu energia sem romper.

Figura 37: Amostra da formulação D após o ensaio de resistência ao impacto.



Fonte: (A Autora, 2022).

#### 4.7 RESISTÊNCIA A PRESSÃO HIDROSTÁTICA INTERNA

Na Tabela 12 e 13 é possível verificar os resultados dos ensaios com 6 min e 1 h, respectivamente. Para cada formulação foram utilizadas três amostras para cada ensaio.

Tabela 12: Resultados do ensaio de pressão hidrostática interna com 6 minutos.

FORMULAÇÃO	PRESSÃO (BAR)	AMOSTRA 1 (min)	AMOSTRA 2 (min)	AMOSTRA 3 (min)	MÉDIA (min)	DESVIO PADRÃO
A	28,12	00:46	00:50	00:51	00:49	00:02
B	28,89	01:40	01:55	01:11	01:35	00:22
C	28,12	01:34	01:18	01:17	01:23	00:09
D	27,8	08:16	09:01	08:38	08:38	00:22

Fonte: (A Autora, 2022).

Tabela 13: Resultados do ensaio de pressão hidrostática interna com 1 hora.

FORMULAÇÃO	PRESSÃO (BAR)	AMOSTRA 1 (h)	AMOSTRA 2 (h)	AMOSTRA 3 (h)	MÉDIA (h)	DESVIO PADRÃO
A	28,12	00:05	00:06	00:08	00:06	00:01
B	28,89	00:30	00:35	00:41	00:35	00:05
C	28,12	00:22	00:25	00:29	00:25	00:03
D	27,8	01:32	01:41	01:52	01:41	00:10

Fonte: (A Autora, 2022).

Através dos resultados, apenas a formulação D (8 PHR de carbonato de cálcio) foi aprovada em ambos os testes e suportou mais do que o tempo mínimo,

definido pela norma do produto. O restante das amostras não suportou nem a metade do tempo mínimo (6 min e 1 h). Portanto, fica claro que assim como no ensaio de resistência ao impacto, o aumento da proporção do carbonato de cálcio tem efeito contrário ao esperado, que é aumentar a resistência. Sendo assim, o efeito é favorável até certa proporção.

## **5 CONCLUSÃO**

O PVC apresenta grande versatilidade nas aplicações. Tal material pode alcançar propriedades específicas - de acordo com a aplicação do produto - ao adicionar aditivos no composto. Foram realizados diferentes ensaios para verificar o desempenho e comportamento do material e se os mesmos atendiam as especificações da norma do produto analisado, a partir dos resultados obtidos. Com isso, foi verificado como a proporção altera os resultados dos testes entre as formulações.

Em relação a granulometria, pode-se afirmar que granulometrias mais finas se têm uma melhor performance nas propriedades, fator que pode ser associado a melhor dispersão das partículas. Entretanto, no trabalho em questão, de acordo com as formulações utilizadas, a concentração do carbonato de cálcio foi o fator mais relevante, sobressaindo-se a granulometria da carga. Isto porque, as formulações com maior concentração do carbonato de cálcio (16 PHR) foram reprovadas em grande parte dos ensaios e propriedades, ou tiveram seus resultados inferiores a menor concentração de carbonato de cálcio (8 PHR).

Baseado nos valores obtidos e, após realizar a análise comparativa das formulações das propriedades analisadas nos ensaios, foi possível afirmar que a formulação que atendeu todas as especificações para a aplicação solicitada é a formulação D, com a proporção de 8 PHR na composição. Todos os ensaios foram aprovados, apresentando melhor comportamento e prevendo melhor desempenho do produto. No caso das formulações com maior concentração de carga, ocorreram certas divergências e reprovações nos ensaios, isso porque, a maior concentração do carbonato de cálcio fragiliza o material, não atendendo a norma do produto.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Dráusio Vicente de. SUBSTITUIÇÃO DE ESTABILIZANTES A BASE DE CHUMBO PELO DE CÁLCIO-ZINCO NO PROCESSO PRODUTIVO DE TUBOS DE PVC RÍGIDO. 2005. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

ASKELAND, D. R., Wright W. J. Ciência e Engenharia dos Materiais. Cengage Learning. São Paulo, 2014. 651 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14312: Irrigação e drenagem - Tubos de PVC rígido com junta soldável ou elástica PN 40 e PN 80 para sistemas permanentes de irrigação. Rio de Janeiro: 1999. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 82: Tubos e conexões de PVC – Determinação da temperatura de amolecimento “Vicat”. 1 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 2005. 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 83: Tubos e conexões de PVC – Determinação da densidade. 1 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 2005. 12 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 84: Tubos e conexões de PVC – Determinação do teor de cinzas. 1 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 2005. 12 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5683: Tubos de PVC – Verificação da resistência a pressão hidrostática interna. Rio de Janeiro: Abnt, 1999. 12 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 5628: Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimens by Means of a Falling Dart (Tup or Falling Mass). United States: Astm, 2001. 10 p.

BRASKEM. BOLETIM TÉCNICO 03 PVC: PROPRIEDADES DE REFERÊNCIA DOS COMPOSTOS DE PVC. São Paulo: Braskem, 2002. 12 p.

CALLISTER, W. D. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada, LTC, 2006.

CANEVAROLO, S. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2004.

CRUZ, Waldir Barreto Belfort da. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DO GRAU DE COMPATIBILIDADE DA BLENDAS POLICLORETO DE VINILA (PVC) - COPOLÍMERO ETILENO - ACETATO DE VINILA (EVA). 1995. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1995.

FARIAS, Thais Machado. Determinação de espectros de relaxação e distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria. 2009. 250 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

FIGUEIREDO, Camila Jesus de. Cloreto de vinila, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl. Disponível em: <http://qnint.sbg.org.br/novo/index.php?hash=molecula.237>. Acesso em: 10 out. 2022.

FONSECA, Regina Célia Zimmermann da. O PVC e a sustentabilidade ambiental: marcos históricos e o caso Amanco Brasil. 2004. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

HARADA, J. Moldes para injeção de termoplásticos: projetos e princípios básicos. São Paulo: Artliber, 2004.

HOLANDA, Bruno Cardozo de. ESTUDO COMPARATIVO DA INFLUÊNCIA TÉRMICA E MECÂNICA DE ADITIVOS COLORANTES NO PVC RÍGIDO. 2016. 84 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

IOZZI, Marco A.; MARTINS, Maria A.; MATTOSO, Luiz H. C.. Propriedades de compósitos híbridos de borracha nitrílica, fibras de sisal e carbonato de cálcio. Polímeros, [S.L.], v. 14, n. 2, p. 93-98, jun. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282004000200012>.

KRAMEL, Tainá. AVALIAÇÃO DE ESFORÇOS MECÂNICOS DE COMPRESSÃO E FLEXÃO EM TUBOS DE PVC. 2022. 62 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Civil de Infraestrutura, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2022.

LUCHT, Denise Pereira Lima. Caracterização das Propriedades Físicas, Mecânicas e Térmicas de Formulações de Poli (cloreto de vinila) com Diferentes Massas Molares. 2020. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências Mecânicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2020.

MADALENO, Emerson. Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em Composições de PVC. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 263-270, jan. 2019.

MALTA, D. S. H.. UTILIZAÇÃO DO GESSO COMO CARGA MINERAL NA FABRICAÇÃO DE TUBOS DE PVC. Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, Florianópolis, p. 815-823.

MANRICH, S. Processamento de termoplásticos, 2. Ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

MATSINHE, Daniel Zefanias. Use of PVC pipes to determine bulk density for irrigation management. Ciência Agronômica, Fortaleza, v. 50, n. 1, p. 27-37, jan. 2019.

MIGUEL, José Jorge Pimentel. Estudo Comparativo das Propriedades Térmicas e Mecânicas do Polipropileno Reforçado com Óxido de Zinco, Carbonato de Cálcio e Talco. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec, Salvador, 2010.

PESSAN, LUIZ ANTONIO. Effect of thermal treatment on impact resistance and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. COMPOSITES PART B-ENGINEERING, v. 91, p. 228-234, abr. 2016.

RODOLFO JUNIOR, Antonio. Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 263-275, jan. 2007.

RODOLFO JUNIOR, Antonio. Tecnologia do PVC. 2. ed. São Paulo: Braskem, 2006. 450 p.

RODOLFO JUNIOR, Antonio. Tecnologia do PVC. 3. ed. São Paulo: Olhares, 2018. 554 p.

SOUZA, Michelle Andrade. PREPARAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA O DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE COMPOSTOS DE PVC PLASTIFICADO. 2009. 220 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

SOUZA, Shamon H. F.. Uso de Carbonato de Cálcio na Formulação de Tubos de PVC Rígido. Processos Químicos, Brasil, v. 5, n. 1, p. 42-47, jul. 2009.

SOUSA, Andreia Filipa Antunes. Otimização das formulações de PVC. 2017. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2017.

TITOW, W. V.. PVC Technology. 4. ed. New York: Elsevier, 1984. 1249 p.

VARGAS, Daiane Schilling de. ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DO POLICLORETO DE VINILA UTILIZANDO PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS AO DIOCTIL FTALATO. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.