

Estudo do Efeito da Incorporação de Plastificante de Fonte Renovável em Compostos de PVC

Derval dos Santos Rosa, Alexandre de Freitas Silveira
Universidade Federal do ABC, UFABC

Emerson Madaleno
Braskem S/A

Maria Inês Bruno Tavares
IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ

Resumo: O acúmulo de resíduos poliméricos tem crescido nos últimos anos e os solos já estão saturados com resíduos plásticos. Isso possivelmente se deve à elevada produção de resíduos sólidos de plásticos (cerca de 25 mil t/dia em 2008, segundo a Lei de Resíduos). Em vista disso, este trabalho apresenta uma análise comparativa do estudo do potencial de (bio)degradação de compostos de PVC utilizando um plastificante de origem vegetal renovável (PFR) com estrutura de éster de milho com massa molar 296,5 g.mol⁻¹ e dois plastificantes sintéticos, ftalato de dioctila (DOP) e adipato de dioctila (DOA), buscando inovar na obtenção de um composto de PVC com um plastificante de fonte renovável. Os resultados de FTIR evidenciaram maior interação do PFR com a resina de PVC para o teor de 30 phr, e para o teor de 40 phr observou-se que os plastificantes DOP e PFR apresentaram os mesmos valores de variação da banda atática. Já os ensaios mecânicos reforçaram os resultados de FTIR com maior compatibilidade para as composições contendo PFR. Uma maior estabilidade térmica no composto de PVC foi observada por TGA para a amostra contendo 40 phr de DOA, o que foi confirmado por RMN, e para a amostra com PFR nos teores de 30 e 40 phr. Por fim, uma perda significativa de massa foi observada nos ensaios de resistência à extração por solvente para os compostos contendo DOA, sendo que a amostra com 30 phr mostrou menor valor de extração. A biodegradação em solo simulado mostrou maior perda de massa para as amostras plastificadas com DOA (40phr) e PFR (40phr). Isso indica que é viável usar plastificante de fonte renovável nos compostos de PVC, devido à compatibilidade deste com esta resina.

Palavras-chave: PVC, plastificante de fonte renovável, FTIR, propriedades mecânicas, DSC, TGA, RMN ¹H, biodegradação.

Incorporation of a Renewable Plasticizer into PVC Compounds

Abstract: The accumulation of polymeric waste in the environment has increased in recent years and landfills are already saturated with plastic waste, with an estimated production of ~25,000 t of solid plastic waste per day in Brazil, based on data for 2008. In this report, we describe a comparative analysis of the biodegradation of PVC compounds containing a renewable vegetable-derived plasticizer (RVP) with ester structure of corn and molar mass 296.5 g.mol⁻¹, or one of two synthetic plasticizers (dioctyl phthalate - DOP and dioctyl adipate - DOA). FTIR showed a greater interaction of RVP with the PVC resin at a content of 30 phr compared to the two synthetic plasticizers. In contrast, at 40 phr, the plasticizers DOP and RVP showed the same variation in the atactic band. Mechanical tests reinforced the results of FTIR by showing greater compatibility for compositions containing RVP. Thermogravimetric analysis showed that PVC compounds containing DOA at 40 phr were thermostable, as were compounds containing RVP at 30 and 40 phr. NMR confirmed the influence of the plasticizers on thermal stability. Compared to other combinations, samples plasticized with DOA showed significant loss of mass in tests of resistance to solvent extraction and biodegradation in simulated soil. These results demonstrate that RVP is compatible with PVC and suggest that this plasticizer could be a useful substitute for synthetic plasticizers in PVC-based products.

Keywords: PVC, natural plasticizer, FTIR, mechanical properties, DSC, TGA, RMN ¹H, biodegradation.

Introdução

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é um dos polímeros mais versáteis no mercado, em termos das suas aplicações, devido a possibilidade de incorporar diversos aditivos em sua formulação. É um dos únicos termoplásticos convencionais que não é totalmente originário do petróleo^[1], contendo cerca de 57%, em massa, de cloro (obtido por meio da eletrólise do

cloreto de sódio) e 43%, em massa, de eteno (obtido da destilação fracionada do petróleo). Contudo, pesquisas tem sido desenvolvidas no âmbito de obtenção do eteno a partir do etanol da cana-de-açúcar^[2-5].

Plastificantes são aditivos utilizados para facilitar o processamento dos polímeros, em especial para o PVC, e para alterar propriedades como temperatura de

amolecimento, temperatura de transição vítrea (T_g) e propriedades mecânicas, tal como módulo de elasticidade e alongamento na ruptura. Por meio do controle de algumas variáveis, por exemplo, a escolha adequada do plastificante e a sua concentração na resina. Dessa forma, são possíveis desenvolver materiais totalmente rígidos até flexíveis e estas mudanças de propriedades são decorrentes da adição de um plastificante e da sua boa interação com o polímero^[6-11].

Logo, para que um plastificante seja adequadamente aplicado, é extremamente importante que este seja compatível com o polímero e que seja estabelecida uma proporção entre os componentes para adequar a composição final a uma determinada aplicação. Essa interação entre o plastificante e o PVC é devido à possível interação física entre o polímero e o plastificante^[12-15].

Diversos estudos^[12-22] têm sido voltados para desenvolver teorias acerca da compatibilidade entre plastificantes e a resina de PVC. Com base nessas teorias, alguns parâmetros tais como polaridade, pressão de vapor, constante dielétrica e parâmetros de solubilidade dos plastificantes influenciam na compatibilidade do plastificante com a resina. Nessas teorias, a plastificação é baseada na solvatação do plastificante na região amorfa do PVC^[12,21-23].

Em vista disso, a análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) vem sendo amplamente aplicada na investigação da compatibilidade entre os plastificantes e resinas de PVC. Para tal, a técnica baseia-se no estudo das mudanças das bandas de região atática, região amorfa, visto que a solvatação do plastificante ocorre nesta região^[12,13].

No trabalho de González et al., foi atribuído à banda centrada em 615 cm^{-1} a presença de uma configuração táctica e à banda centrada em 635 cm^{-1} atribuiu-se à uma configuração atática^[12,23]. Com base nessas bandas estes pesquisadores utilizaram um método para quantificar a fração atática dos espectros de acordo com as Equações 1 e 2. Assim, é apresentado um método comparativo com base no valor da variação da banda atática (%). Dessa forma, quanto maior for a variação da banda atática, mais compatível será o plastificante^[12,23].

$$f_{atática} = \frac{Area_{615}}{Area_{615} + Area_{635}} \times 100 \quad (1)$$

$$(\%) \text{variação} = \frac{f_{atático}^{PVC} - f_{atático}^{real}}{f_{atático}^{real}} \times 100 \quad (2)$$

A busca inicial por polímeros sintéticos esteve baseada em sua relativa inércia e resistência a biodegradação. Em particular, polímeros formados por hidrocarbonetos são resistentes ao ataque químico e biológico de tal forma que isso lhes assegura longevidade e outras propriedades que se mantém por longos tempos^[24,25].

Em contrapartida, quando estes materiais são descartados no meio ambiente após o seu uso, dificultam a degradação da matéria orgânica^[1-3,24]. Desta forma, o uso de polímeros biodegradáveis mostra-se uma possível solução para os impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado dos polímeros convencionais. No

entanto, devido o seu alto custo quando comparados com polímeros convencionais, a utilização de tais polímeros ainda é inviável^[24-27].

Dessa forma, tendo em vista a questão ambiental dos polímeros sintéticos, este trabalho teve como meta investigar a biodegradação parcial promovida pela adição de um plastificante de fonte renovável (PFR) em formulações de PVC plastificadas, bem como avaliar a compatibilidade de plastificantes provenientes de diversas fontes para as composições plastificadas nos teores 30 e 40 partes por cem de resina (*phr*).

Experimental

Preparação das misturas

A resina de poli (cloreto de vinila) SP 1300Hp, com K71, utilizada neste trabalho foi fornecido pela Braskem. Três plastificantes foram utilizados, são eles o DOP fornecido pela Scandifex, o DOA fornecido pela Corn Products, e o PFR, com massa molar de $296,5\text{ g.mol}^{-1}$, obtido pela esterificação do óleo de milho na Universidade Federal do Paraná. Os aditivos comuns a todas as formulações são: estabilizante térmico (Ca/Zn) obtido da Chemson Ltda, óleo de soja epoxidado fornecido pela Corn Products, *antifogging* (Logoplast 3160 EA) e lubrificante externo (Logoplast 3167) obtidos da Logos Química.

As composições das formulações de PVC preparadas neste trabalho e as quantidades dos componentes estão indicadas na Tabela 1.

O composto de PVC foi obtido misturando a resina de PVC e o estabilizante térmico em um Misturador intensivo Mecanoplast (ML9) à 1.500 rpm . Quando a mistura atingiu uma temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ a velocidade do misturador foi reduzida para adição dos demais aditivos e em seguida foi retomada a velocidade de 1.500 rpm até a homogeneização da massa polimérica, posteriormente resfriada sob velocidade de 100 rpm , até atingir $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos diferentes plastificantes foi realizada utilizando-se um equipamento espectrômetro da marca Thermo Electron Corporation modelo Nicolet 4700 FTIR na região do infravermelho com transformada de Fourier. Foram realizadas 32 leituras, por transmissão,

Tabela 1. Formulações utilizadas neste trabalho.

Materiais(expresso em <i>phr</i>) \ Amostra	1	2	3	4	5	6
Resina de PVC VK70	100	100	100	100	100	100
DOP	30	40	0	0	0	0
DOA	0	0	30	40	0	0
Plastificante de fonte renovável	0	0	0	0	30	40
Óleo de Soja Epoxidado	5	5	5	5	5	5
Estabilizante térmico Ca/Zn	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Antifogging	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Lubrificante	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

em intervalos de varredura 1 cm^{-1} e a faixa de varredura foi de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Ensaio mecânico de tração

O teste foi conduzido utilizando o equipamento modelo MTS Alliance RT/5, com célula de carga de 5 kN, velocidade da travessa de 50 mm/min e distância entre garras de 65 mm com auxílio de um extensômetro. Foram utilizados 5 corpos de prova do tipo IV para cada formulação ensaiada e avaliadas as propriedades mecânicas, segundo a norma ASTM D – 638, de resistência à tração na ruptura, módulo de Young e alongamento na ruptura.

Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TG – Q500 da marca TA Instruments, em atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperatura de 30 a 700 °C, a uma taxa de 10 °C/min.

Ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN)

As análises de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio ($T_1\rho$) foram realizadas utilizando um equipamento RMN Maran Ultra 23, operando a 23 MHz para o núcleo de hidrogênio, empregando a técnica de inversão-recuperação, em que foi empregado intervalos de tempo entre os pulsos de 5 s e a faixa de intervalo entre os pulsos de 180° e 90° variou de 0,1 a 5.000 ms, nesta faixa 40 pontos foram listados e para cada ponto 4 scans foram adquiridos.

Envelhecimento em solo simulado

O solo simulado foi preparado misturando 40%, em massa, de terra adubada, 17%, em massa, de borra de café, 3%, em massa, de folhas secas de mamona e 40%, em massa, de água. Cada corpo de prova, de $2 \times 2\text{ cm}$ foi pesado separadamente a fim de se avaliar, periodicamente, a perda de massa após serem enterrados em bandejas contendo o solo simulado. As bandejas foram armazenadas em local à temperatura de $25 \pm 3\text{ °C}$ e ao abrigo de luz. Após os tempos de envelhecimentos, cada corpo de prova foi limpo mecanicamente e pesado.

Resistência química em n-heptano

Este ensaio se baseia na portaria nº105 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e avalia a migração total dos aditivos presentes nas embalagens em contato direto com alimentos. O solvente n-heptano é empregado como simulante em produtos gordurosos. O ensaio consiste na determinação da variação da massa do corpo-de-prova com dimensões de $100 \times 100 \times 3\text{ mm}$, quando imerso em solvente n-heptano à temperatura ambiente ($23 \pm 2\text{ °C}$). As amostras foram pesadas em balança analítica de precisão 0,0001 g modelo A1500C, marca Marte e imersas em recipientes fechados contendo o solvente n-heptano PA. Ao final de 168 horas de ensaio os corpos-de-prova foram retirados e lavados em água destilada, com o intuito de retirar o excesso de solvente e pesados novamente para verificação a perda de massa.

Resultados e Discussão

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foram analisadas amostras dos plastificantes PFR, DOA e DOP puros por FTIR, em que parte dos espectros são mostrados nas Figuras 1a-c, respectivamente. As principais atribuições das bandas de vibrações e estiramentos dos principais grupos funcionais encontrados nos plastificantes estão contidas na Tabela 2.

Destes espectros são observadas bandas de deformação axial da ligação C=O, referente ao grupo éster na região $1720\text{ e }1740\text{ cm}^{-1}$, encontradas nos três plastificantes estudados. Também são observadas as bandas de deformação axial da ligação C–H do grupo metil na região de $1462\text{-}1464\text{ cm}^{-1}$ ^[12,13,28].

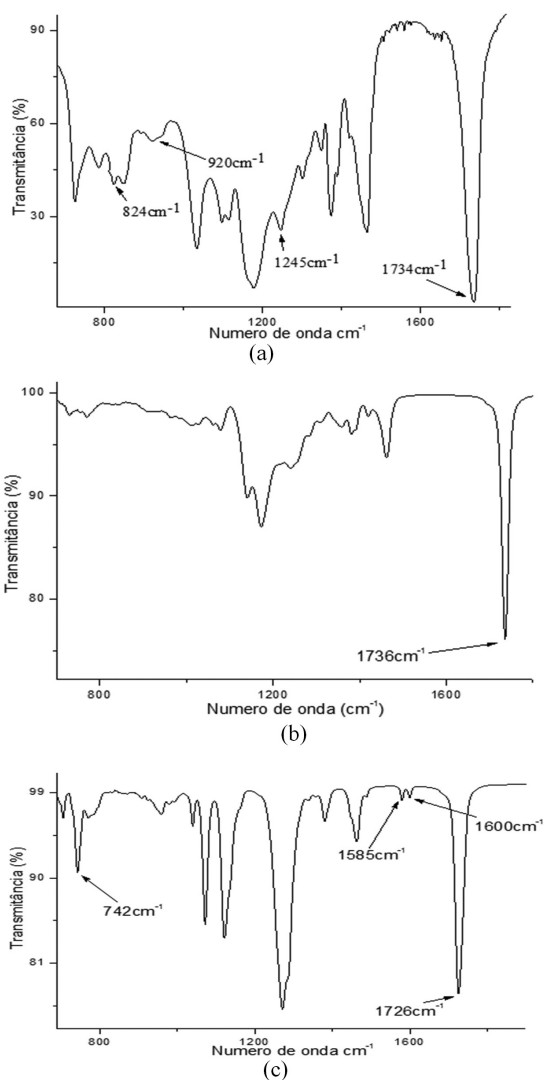


Figura 1. Parte dos espectros de FTIR dos plastificantes: (a) PFR, (b) DOA e (c) DOP.

Tabela 2. Principais grupamentos observados nos diferentes plastificantes utilizados.

Região de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições
742	Deformação axial C-H do grupo anel benzênico orto-dissubstituído
1200-1300	Deformação axial da ligação C-O-C (éster)
1462-1464	Deformação axial da ligação C-H do grupo metil
1585-1600	Deformação axial da ligação C=C (anel benzênico)
1720-1750	Deformação axial da ligação C=O do grupo éster

No espectro do DOP é observada a banda na região 742 cm⁻¹ referente ao estiramento axial C-H do grupo anel benzênico orto-dissubstituído e ainda são vistas as bandas de deformação axial da ligação C=C do anel benzênico nas regiões de 1585 e 1600 cm⁻¹. Estas bandas não são observadas no espectro do DOA, já que este plastificante é um diéster alifático^[13,17,18,25].

Na Figura 1, que mostra parte do espectro de absorção do plastificante de origem vegetal renovável são observadas as bandas nas regiões de 1250 cm⁻¹, de 950-824 cm⁻¹ que correspondem à deformação axial simétrica do anel, deformação axial assimétrica do anel e deformação simétrica no plano da ligação C-O-C da ligação epóxi, caracterizando o PFR como sendo um óleo epoxidado^[13,20,21,25].

Como a resina de PVC e os outros aditivos são comuns para todas as formulações, as mudanças nas frações atáticas experimentais são resultados das interações entre o plastificante e a resina de PVC e varia em função dos teores de plastificante na mistura. Do espectro da resina de PVC espera-se que tenha uma banda de fração atática maior do que dos espectros apresentados, por não haver interação de nenhum componente com esta região.

Dessa forma, tomando como base as Equações 1 e 2, quanto menor a fração atática da amostra, maior a interação, ou seja, maior compatibilidade, entre o plastificante e a resina^[22]. Neste sentido, percebe-se que haverá uma maior mudança nesta região atribuída a plastificação que ocorre predominantemente na região amorfa, devido à menor energia associada a este estado.

No trabalho de González, M. et al., foi utilizada a resina Etinox 650, com valor K 71 e propriedades de densidade e granulometria muito similares a da utilizada neste trabalho. Os autores obtiveram como valor para a resina do PVC para a fração de banda atática de 58,2%, e este valor será utilizado nos cálculos para verificar a porcentagem de variação da banda atática^[21,22].

Das Equações 1 e 2, foram realizados os cálculos com base nos valores da resina de PVC e experimentais da fração atática da banda de estiramento C-Cl (Figura 2a e b) e os resultados estão contidos nas Tabelas 3 e 4. Destas, pode-se observar que os valores de fração de banda atática variam em função do tipo e do teor de plastificante utilizado^[21,22].

A partir da análise da Figuras 2a e b observa-se uma maior mudança na região atática que é relacionada à maior interação entre os componentes.

Da Tabela 4, comparando as composições com mesmos teores de plastificante, é possível observar que a amostra contendo PFR (amostra 5) teve uma maior variação da banda atática dentre as composições com teor

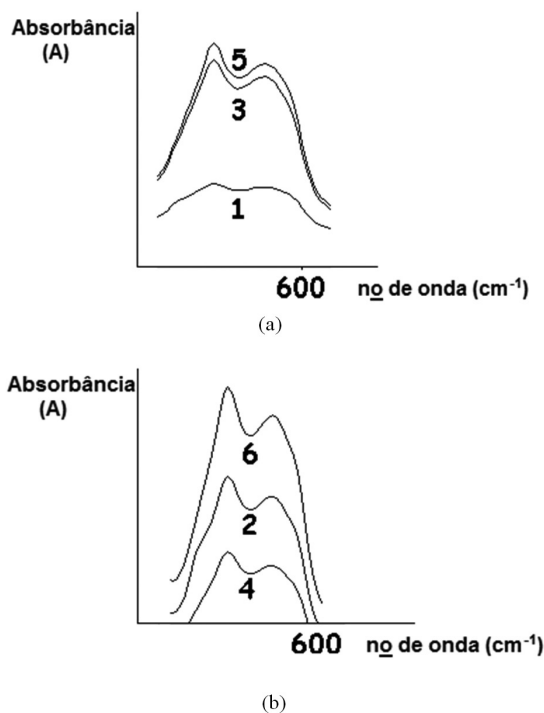


Figura 2. Ilustração das bandas na região de 600 cm⁻¹ das composições, em escala expandida, na referente à deformação axial C-Cl. (a) composições com 30 phr dos plastificantes e (b) composições com 40 phr dos plastificantes.

de 30 phr, por apresentar maior variação da banda atática. Já para o teor de 40 phr, as amostras 2 e 6 apresentaram valores iguais para a variação da banda atática, sugerindo uma compatibilidade similar entre os plastificantes para este teor.

Por o PFR se tratar de um produto derivado de uma mistura de ácidos graxos, não é possível definir uma estrutura química precisa para este plastificante. Tendo em vista que o PFR foi obtido a partir da epoxidação de um óleo de milho, espera-se que quanto maior o grau de epoxidação (caracterizado pelas absorções de 740 e 760 cm⁻¹) deste, maior será a compatibilidade deste com a resina em razão do aumento dos grupos polares na molécula do plastificante^[13].

Assim, com base nos resultados obtidos do FTIR e baseado nas estruturas químicas dos plastificantes, fica evidente que a estrutura química do plastificante, bem como a polaridade de sua estrutura, tem influência direta sobre a compatibilidade do plastificante com a resina,

visto que estes parâmetros podem influenciar na formação de interações mais fortes com a resina^[22,25].

Ensaio mecânico de tração

Da Tabela 5, observa-se que os valores do alongamento na ruptura, em média, foram superiores para o PFR. Para a amostra contendo DOA, com o acréscimo de plastificante de 30 para 40 *phr* observa-se uma diminuição no ϵ , sendo que a amostra 4 apresentou o menor valor de alongamento na ruptura ($\epsilon=159,0 \pm 62,0$). Já as demais amostras tiveram um aumento nesta propriedade, quando comparados com a amostra 1. É importante ressaltar que os valores das propriedades mecânicas não são tão elevados, uma vez que foi utilizado alto teor de plastificante, no entanto, estes são relevantes quando é considerada a aplicação destas composições para filmes de embalagens de alimentos.

A amostra 4, com teor de 40 *phr* de DOA, apresentou a maior diminuição no σ , aproximadamente 25,3%, quando comparada com a composição com o mesmo conteúdo de DOP (amostra 2), e teve uma diminuição expressiva no módulo de elasticidade (**E**), isso sugere que, na amostra 4, houve a uma maior plastificação pelo DOA. Dessa forma, pelo fato da ruptura do material ocorrer antes, sugere-se que pode ter ocorrido um possível envelhecimento na cadeia do polímero impossibilitando o maior alongamento na ruptura.

De uma forma geral, quando são comparadas as amostras com um mesmo teor de plastificante, as plastificadas com o PFR apresentaram expressiva redução do **E** e do σ e tiveram maior ϵ do que as amostras que

continham DOP, nas mesmas condições, em especial as com concentração (40 *phr*), isso implica que houve uma grande compatibilidade entre a resina e o PFR. Assim, baseado no desempenho satisfatório do PFR frente às propriedades avaliadas no ensaio mecânico, este plastificante mostrou-se um possível substituinte do DOP em aplicações que solicitem maior flexibilidade, menor resistência à tração na ruptura e maior alongação na ruptura.

Como todos os plastificantes apresentam os grupos ésteres em sua estrutura, e que estes possuem uma certa polarização na ligação carbonila, pela presença do oxigênio que é mais eletronegativo que o carbono, pode-se atribuir o grupo $=C=O$ seja o responsável pelas interações dipolo-dipolo entre o plastificante e a ligação C-Cl da resina de PVC. Enquanto que o DOA é um diéster alifático de cadeia curta, o DOP é um diéster de cadeia longa e ramificada e com a presença de um anel benzênico orto-dissubstituído. Assim a maior compatibilidade do DOP com a resina de PVC provavelmente se deve, pelas interações dipolo-dipolo (carbonila do plastificante - a ligação C-Cl da resina de PVC), o que pode ser atenuado pelo efeito estérico promovido pela sua estrutura de cadeia estrutural (elevada massa molar), ramificada e com a presença do grupo anel benzênico^[13].

Dessa forma, os resultados deste trabalho sugerem que a polaridade e natureza dos grupos eletrofilico, ou seja as partes pobre em elétrons”, dos plastificantes podem influenciar na compatibilidade do plastificante com a resina de PVC. Assim, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho mostrou-se capaz para quantificar, de forma comparativa, a compatibilidade entre PVC e plastificante e o ensaio mecânico veio para corroborar com os resultados obtidos na análise de FTIR, tendo em vista que quanto maior a compatibilidade plastificante com a resina de PVC, melhores propriedades foram observadas^[19,20].

Análise termogravimétrica (TGA)

Das análises de TGA, em que os dados se encontram na Tabela 6, tem-se que até a amostra 3 não apresentou variação significativa tanto na *Tonset* quanto na temperatura máxima de degradação, o que sugere que o PVC não sofreu influência dos componentes nestas composições. Entretanto, houve uma variação significativa e, aproximadamente, constante na *Tonset*, para as amostras 4, 5 e 6, podendo ser atribuída a estabilidade térmica do plastificante, nestas concentrações utilizadas^[29-31].

Tabela 3. Fração de banda atática para diferentes composições.

Amostras	Fração de Banda Atática (%)		
	Valor da Resina PVC	Valor Experimental (30 <i>phr</i>)	Valor Experimental (40 <i>phr</i>)
PVC/DOP	58,2	48,7 (Amostra 1)	47,6 (Amostra 2)
PVC/DOA	58,2	47,9 (Amostra 3)	47,8 (Amostra 4)
PVC/PFR	58,2	47,7 (Amostra 5)	47,6 (Amostra 6)

Tabela 4. Variação da banda atática para as diferentes composições.

	Variação (%)	
	Amostras com 30 <i>phr</i>	Amostras com 40 <i>phr</i>
PVC/DOP	19,5 (Amostra 1)	22,3 (Amostra 2)
PVC/DOA	21,5 (Amostra 3)	21,8 (Amostra 4)
PVC/PFR	22,1 (Amostra 5)	22,3 (Amostra 6)

Tabela 5. Dados obtidos no ensaio mecânico de tração.

Amostra	Resistência à tração (σ) (MPa)	Alongamento na ruptura (ϵ) (%)	Módulo de elasticidade (E) (MPa)
1	21,7 \pm 2,2	174,0 \pm 39,0	30,9 \pm 5,1
2	19,7 \pm 3,1	230,0 \pm 58,6	15,9 \pm 0,3
3	19,4 \pm 1,9	180,9 \pm 28,7	21,6 \pm 1,0
4	14,7 \pm 3,3	159,0 \pm 62,0	14,6 \pm 1,4
5	22,0 \pm 1,5	216,1 \pm 27,7	19,3 \pm 0,9
6	18,0 \pm 4,0	235,5 \pm 76,1	12,1 \pm 1,0

Os resultados apresentados na Tabela 6 evidenciam a maior estabilidade térmica para os compostos contendo 30 *phr* de DOP e DOA (amostras 1 e 3) e 40 *phr* de DOP (amostra 2). As amostras 4, 5 e 6 demonstram um comportamento térmico similar.

Ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN ¹H)

Os dados de RMN de baixo campo obtidos pela determinação da relaxação nuclear do hidrogênio estão listados na Tabela 7.

O comportamento do tempo de relaxação spin-rede é resposta da dinâmica molecular das amostras. Assim, a adição de substâncias ou cargas ou agentes plastificantes que influenciem na mobilidade molecular de um sistema, tem influência nos valores do parâmetro de relaxação $T_1H^{[32-35]}$.

Da Tabela 7, para as amostras de 1 a 4 observa-se um decréscimo acentuado do tempo de relaxação, indicando que houve uma mudança significativa da mobilidade molecular das cadeias em resposta da diminuição das forças de interação intermoleculares entre as cadeias da resina de PVC, devido ao processo de plastificação, pois houve um maior grau de liberdade de rotação e translação das moléculas.

Para a composição 5 houve um aumento no valor de T_1H em relação a composição 4, e para a composição 6 houve um decréscimo no valor de T_1H quando comparado com a composição 5, estas variações nos valores de relaxação advém de mudanças na organização estrutural e forças nas interações intermoleculares provocadas pelo PFR, já que este causa um efeito maior na plastificação do PVC.

Pode-se observar ainda que os dados do tempo de relaxação de hidrogênio por RMN comprovam que a amostra 4 sofreu uma forte plastificação pelo DOA, o que pode ser evidenciado pelo menor tempo de relaxação obtido. Já as amostras 5 e 6, plastificadas com o PFR demonstraram eficiência de plastificação superior que as amostras que continham DOP.

Dessa forma, a importância dessa observação reside no fato de que o PFR demonstrou-se ser mais eficiente na atuação do efeito de plastificação da matriz de PVC, influenciando em propriedades tais como apresentadas nos resultados de ensaio mecânico de tração, onde foi possível obter um material com menor dureza e valores de resistência a tração similares ao do DOP. Mostrando-se um possível substituinte quando necessário um material com menor dureza.

Esses resultados confirmam a atuação do plastificante na mudança da estabilidade térmica do sistema, pois a partir da amostra 4 foi evidenciada a atuação do plastificante.

Envelhecimento em solo simulado

Da Tabela 8 pode-se observar que não houve linearidade na perda de massa, em alguns casos houve até aumento da massa da amostra, valores negativos de variação de massa (%). A perda de massa das amostras pode ter sido em decorrência de uma possível migração ou biodegradação parcial da amostra ou de algum dos aditivo. Já nos casos em que houve aumento das

massas é possível que tenha ocorrido incorporação de água pelas amostras, visto que em uma das etapas da biodegradação ocorre inicialmente a absorção de água para dentro do material para posteriormente avançar para o estágio no qual pode ocorrer a hidrólise. Dessa forma, seria necessário um maior tempo de exposição de envelhecimento para estudos mais conclusivos, entretanto, com o comportamento da variação de massa das amostras é possível auferir algumas hipóteses.

De forma geral, os resultados mostram que as composições plastificadas com DOA apresentaram perda de massa significativa, amostras 3 e 4, e com o PFR, amostras 6, sendo que estas amostras tiveram uma perda gradual e crescente de massa.

Os resultados da perda de massa concordam com o estudo de Webb, que observou que composições plastificadas com DOA são mais susceptíveis à ataques por fungos do que composições plastificadas com DOP^[36]. Entretanto, essa perda de massa pode ser devido a uma possível migração do citado plastificante, como pode ser observado pelos resultados de ensaio de resistência química a n-heptano. Que demonstra a suscetibilidade de migração dos plastificantes pela presença de um solvente químico.

A estrutura do DOP com o anel aromático produz certo impedimento estérico aos grupos polares do

Tabela 6. Dados obtidos pelo ensaio TGA.

Amostras	TGA (Tonset) - °C	TGA (Tmax) - °C
1	255 / 439	288 / 458
2	255 / 426	290 / 458
3	256 / 420	294 / 459
4	238 / 287 / 422	252 / 296 / 460
5	236 / 287 / 429	253 / 296 / 474
6	238 / 289 / 419	252 / 299 / 456

Tabela 7. Tempos de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio para os compostos de PVC.

Amostras	T_1H (ms)
1	148
2	138
3	112
4	96
5	139
6	118

Tabela 8. Variação da massa (em gramas) das amostras em 6 meses.

Amostras	Variação de massa (em %)		
	2 meses	4 meses	6 meses
	$\mu \pm \sigma$	$\mu \pm \sigma$	$\mu \pm \sigma$
1	-1,2 ± 0,1	2,5 ± 4,8	0,2 ± 0,1
2	0,3 ± 1,9	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1
3	1,9 ± 0,2	4,6 ± 0,1	4,6 ± 0,2
4	2,9 ± 14,0	8,3 ± 0,6	9,3 ± 0,7
5	1,2 ± 0,1	-3,5 ± 10,3	0,1 ± 8,1
6	4,1 ± 0,3	7,9 ± 0,2	7,6 ± 0,1

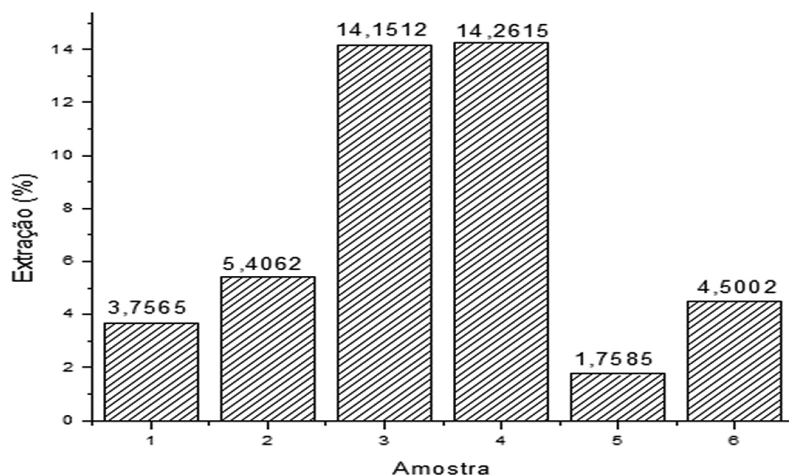


Figura 3. Variação da massa pela ação do solvente à temperatura de 23 ± 2 °C por 168 h para as composições estudadas.

plastificante. Este fato é minimizado no DOA e no PFR, que ainda possui insaturações ao longo da sua cadeia. Estas diferenças estruturais podem justificar as diferenças na absorção de água, bem como na sua migração ao longo do polímero.

Resistência química a *n*-heptano

A Figura 3 apresenta os resultados da perda de massa das amostras de PVC em solvente *n*-heptano. As amostras 3 e 4, plastificadas com DOA nos teores de 30 e 40 *phr* respectivamente, sofreram maior variação de massa do que as formulações com DOP e PFR. Este resultado indica que o DOA pode ter apresentado maior interação com o solvente o que possibilitou maior facilidade à extração do plastificante. Esta constatação também foi observada por Madaleno et al., que constataram que os plastificantes da família dos adipatos apresentaram maior volatilidade e menor resistência à extração ao solvente do que os ftalatos e ésteres epoxidados^[13].

Conclusões

A técnica de FTIR mostrou-se uma ferramenta adequada para avaliar a compatibilidade dos plastificantes com a resina de PVC. Desta técnica, constatou-se a boa compatibilidade do PFR com a resina de PVC nos dois teores avaliados. Em concordância com as análises de FTIR os resultados do ensaio mecânico apresentaram desempenho superior para as formulações que continham o PFR. Foi, ainda, possível observar pela análise de TGA a eficiência da plastificação promovida pela adição dos plastificantes resultando em uma maior estabilidade térmica para as amostras contendo o PFR e para a amostra contendo DOA com teor de 30 *phr*. Já da análise de RMN, em concordância com os resultados de TGA, constatou-se forte plastificação seguindo a seguinte ordem: DOA > PFR > DOP. Dos resultados de envelhecimento em solo simulado observou-se que as amostras plastificadas com DOA sofreram maior redução de massa, seguido da amostra plastificada com PFR no teor de 40 *phr*.

Por fim, a composição de PVC plastificada com PFR no teor 40 *phr* apresentou um balanço de propriedades satisfatórias, além de compatível com a matriz polimérica esta amostra apresentou uma perda de massa significativa. Assim, sendo o PFR proveniente de fonte renovável confere à esta composição propriedades interessantes para a aplicação na área de embalagens para alimentos pela baixa taxa migração, boas propriedades mecânicas para tal aplicação, apresentando baixo E e alto ϵ , além da alta estabilidade térmica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do ABC pelo financiamento da pesquisa, à Braskem por ceder o laboratório para a realização dos ensaios e à Universidade Federal do Paraná por ceder o óleo vegetal.

Referências Bibliográficas

- Martins, D. & Quadros, J. – *Plast. Rubber Compos.*, **37**, p.459 (2008). <http://dx.doi.org/10.1179/174328908X362917>
- Jimenez, A.; Lopez, J.; Iannoni, A. & Kenny, J. M. – *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, p.1881 (2001). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1621>
- Gil, N.; Saska, M. & Negulescu, I. – *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, p.1366 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/app.24132>
- Lardjane, N. & Belhaneche-Bensemra, N. – *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, p.525 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/app.29104>
- Lindström, A. & Hakkarainen, M. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, p.2458 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/app.24777>
- Sabev, H. A.; Handley, P. S. & Robson, G. D. – *Microbiology*, **152**, p.1731 (2006). PMID:16735736.
- Firlotte, N.; Cooper, D. G.; Marić, M. & Nicell, J. A. – *J. Vinyl Addit. Techn.*, **15**, p.99 (2009).
- Rahman, M. & Brazel, C. S. – *Progr. Polym. Sci.*, **29**, p.1223 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001>
- Lindström, A. & Hakkarainen, M. – *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, p.2180 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/app.23633>

10. Wadey, B. L. – J. Vinyl Addit. Techn., **9**, p.172 (2003).
11. Burgos, N. & Jiménez, A. – Polym. Degrad. Stab., **94**, p.1473 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.004>
12. González, N. & Fernández-Berridi, M. J. – J. Appl. Polym. Sci., **107**, p.1294 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/app.26651>
13. Madaleno, E.; Rosa, D. S.; Zawadzki, S. F.; Pedrozo, T. H. & Ramos, L. P. – Polímeros, **19**, p.263 (2009). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000400004>
14. Pardini, O. & Amalvy, J. I. – J. Appl. Polym. Sci., **107**, p.1207 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/app.27188>
15. Silva, A. M.; Pimentel, M. F.; Raimundo Junior, I. M. & Almeida, Y. M. B. – Sensor Actuat. B-Chem., **139**, p.222 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.023>
16. Atek, D. & Belhaneche-Bensemra, N. – Eur. Polym. J., **41**, p.707 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.043>
17. Marcilla, A.; Garcia, S. & Garcia-Quesada, J. C. – Polym. Test., **27**, p.221 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.10.007>
18. Beltrán, M.; Garcia, S. & Marcilla, A. – Eur. Polym. J., **33**, p.453 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00213-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00213-3)
19. Kendall, D. N.; Hampton, R. R.; Hausdorff, H. & Pristera, F. – J. Appl. Spectrosc., **7**, p.179 (1953). <http://dx.doi.org/10.1366/000370253774634685>
20. Beltrán, M. & Marcilla, A. – Eur. Polym. J., **33**, p.1135 (1997).
21. Daniels, P. H. – J. Vinyl Addit. Techn., **15**, p. 219 (2009).
22. Lirova, B. I.; Lyutikova, E. A.; Degtyareva, A. N.; Larionov, V. A.; Degtyarev, S. I. & Berkuta B. A. – Russ. J. Appl. Chem., **77**, p.1707 (2004). <http://dx.doi.org/10.1007/s11167-005-0098-1>
23. González, N. & Fernández-Berridi, M. J. – J. Appl. Polym. Sci., **101**, p.1731 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/app.23381>
24. Rosa, D. S.; Chui, Q. S. H.; Pantano Filho, R. & Agnelli, J. A. M. – Polímeros, **12**, p.311 (2002). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282002000400015>
25. Rosa, D. S.; Franco, B. L. M. & Calil, M. R. – Polímeros, **11**, p.82 (2001). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282001000200010>
26. Rosa, D. S.; Angelini, J. M. G.; Agnelli, J. A. M. & Mei, L. H. I. – Polym. Test., **24**, p.1022 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.07.009>
27. Calil, M. R.; Gaboardi, F.; Guedes, C. G. F. & Rosa, D. S. – Polym. Test., **25**, p.597 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.01.019>
28. Tabb, D. L. & Koenig, J. L. – Macromolecules, **8**, p.929 (1975). <http://dx.doi.org/10.1021/ma60048a043>
29. Stuart, A.; McCallum, M.; Fan, D.; LeCaptain, D.; Lee, C. & Mohanty, D. K. – Polym. Bull., **65**, p.589, (2010). <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-010-0271-4>
30. Pires, G.; Pereira, D. S.; Dias Filho, N. L. & Vecchia, G. D. – Matéria, **10**, p.317 (2005).
31. Pita, V. J. R. R. & Monteiro, E. E. C. – Polímeros, **6**, p.50 (1996).
32. Navarro, R.; Pérez, M.; Tardajos, M. & Reinecke, H. – Macromolecules, **43**, p.2377 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/ma902740t>
33. Tavares, M. I. B. – Polym. Test., **16**, p.271 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(96\)00048-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(96)00048-7)
34. Tavares, M. I. B. & Monteiro, E. E. C. – Polym. Test., **14**, p.273 (1995). [http://dx.doi.org/10.1016/0142-9418\(94\)00017-9](http://dx.doi.org/10.1016/0142-9418(94)00017-9)
35. Silva N. M. & Tavares, M. I. B. – Polym. Bull., **35**, p.165 (1995). <http://dx.doi.org/10.1007/BF00312909>
36. Webb, J. S.; Nixon, M.; Eastwood, I. M.; Greenhalgh, M.; Robson, G. D. & Handley, P. S. – J. App. Environm. Microbiol., **66**, p.3194 (2000). <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.66.8.3194-3200.2000>

Enviado: 06/11/12
Reenviado: 08/01/13
Aceito: 04/06/13