

BRUNO CARDOZO DE HOLANDA

**ESTUDO COMPARATIVO DA INFLUÊNCIA TÉRMICA E MECÂNICA DE
ADITIVOS COLORANTES NO PVC RÍGIDO**

Guaratinguetá - SP
2016

BRUNO CARDOZO DE HOLANDA

ESTUDO COMPARATIVO DA INFLUÊNCIA TÉRMICA E MECÂNICA DE ADITIVOS
COLORANTES NO PVC RÍGIDO

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Vitor Candido de Souza

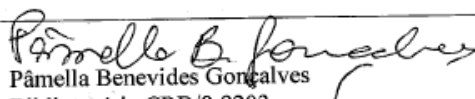
Guaratinguetá - SP
2016

H722e Holanda, Bruno Cardozo de
Estudo comparativo da influência térmica e mecânica de aditivos colorantes no PVC rígido / Bruno Cardozo de Holanda – Guaratinguetá, 2017.
79 f. : il.
Bibliografia: f. 76-79

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.
Orientador: Prof. Dr. José Vitor Candido de Souza

1. Polímeros - Propriedades térmicas 2. Branqueamento 3. Termogravimetria I.Título

CDU: 541.66


Pâmella Benevides Gonçalves
Bibliotecária CRB/8:9203

BRUNO CARDOZO DE HOLANDA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS”

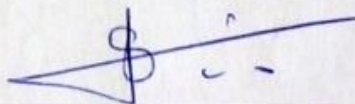
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. **MIGUEL ÁNGEL RAMÍREZ GIL**
Coordenador

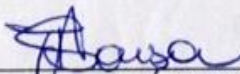
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. **JOSÉ VITOR CÂNDIDO DE SOUZA**
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. **SÉRGIO FRANCISCO DOS SANTOS**
UNESP-FEG



Msc. **TAÍSE AZEVEDO DE SOUSA**
UNESP-FEG

Dezembro de 2016

DADOS CURRICULARES

BRUNO CARDOZO DE HOLANDA

NASCIMENTO 03.09.1991 – São Bernardo do Campo / SP

FILIAÇÃO Marlon Brando Holanda
Sulamita Marques Cardozo Holanda

2011/2017 Engenharia de Materiais
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP

Dedico este trabalho a minha família.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, meus esforços, minha família e meus amigos;

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Vitor Cândido de Souza que me deu a oportunidade de realizar o trabalho em algo que sempre foi de grande interesse meu.

Aos meus pais Marlon e Sulamita, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos, me possibilitando atividades que me ajudaram na vida, como intercâmbio e diversos cursos, e no caso do meu pai que proporcionou os materiais utilizados para este trabalho, além de ajuda com dúvidas e diversas informações;

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia;

À Luiza Conejo que sempre teve a maior boa vontade para realizar os meus ensaios e me ajudar a conclusão deste trabalho;

Ao meu irmão Lucas, que foi meu parceiro em todas as horas, me apoiando independente da distância;

À minha república que me ajudou de todas as formas possíveis, me ajudando a crescer como pessoa desde o momento que cheguei em Guaratinguetá.

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin

RESUMO

Neste presente trabalho foram desenvolvidos e caracterizados polímeros termoplásticos com adição de aditivos colorantes. O polímero utilizado foi o poli (cloreto) de vinila, conhecido popularmente como PVC, com adições de pigmentos (cor ovo), masterbatch e alvejante. A escolha desse material é devido à sua grande variabilidade de aplicações e alto uso comercialmente. Os aditivos utilizados são muito utilizados devido ao seu poder colorante. Foram formulados quatro tipos de amostras, PVC natural, sem uso de aditivos, PVC com masterbatch, PVC com pigmento e PVC com alvejante. O material obtido foi extrudado em placas de dimensões iguais. As placas de PVC obtidas foram caracterizadas por análise térmica, tais como ensaios de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), assim como foi realizada caracterização mecânica por meio de ensaio de tração e pôr fim a micrografia dos corpos de prova. Após a análise dos resultados, comprovou-se que as inserções de aditivos colorantes promovem uma mudança nas propriedades mecânicas como a resistência à tração e o módulo de elasticidade. Em relação a resistência à tração, foi possível analisar um aumento com a adição do aditivo masterbatch, de maneira que influência estatisticamente nas propriedades do material, em referência a queda da resistência à tração, baseia-se no uso do aditivo pigmento. Em relação ao módulo de elasticidade, o aditivo apresentou queda nos valores em alguns tipos em relação ao PVC natural. Os aditivos, alvejante e masterbatch promovem uma queda no módulo de elasticidade, proporcionando assim um material menos rígido, e o aditivo pigmento é estatisticamente igual ao PVC Natural, não afetando esta propriedade. Em relação a análise térmica, foi possível concluir que a presença dos aditivos colorantes afeta propriedades térmicas importantes como a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de degradação do PVC. No caso da temperatura de transição vítrea, ocorre uma queda das temperaturas, pois os aditivos provocam uma mobilidade geral das cadeias poliméricas, enfraquecendo as interações intermoleculares e diminuindo a T_g . No entanto, em relação a temperatura de degradação do PVC, a presença dos aditivos faz com que a temperatura aumente em relação ao PVC natural, pois os aditivos apresentam um ponto de “resistência” a degradação, fazendo com que as duplas ligações presentes na estrutura exijam uma maior energia para serem quebradas.

PALAVRAS-CHAVE: Poli (cloreto) de vinila, pigmentos, masterbatch, alvejante.

ABSTRACT

In this work, thermoplastic polymers with the addition of tackifying additives were developed and characterized. The polymer used was vinyl poly (chloride), popularly known as PVC, with additions of pigments (egg color), masterbatch and bleach. The choice of this material is due to its great variability of applications and high commercial use. The additives used are widely used because of their coloring power. Four types of samples were formulated: natural PVC, without additives, PVC with masterbatch, PVC with pigment and PVC with bleach. The obtained material was extruded in plates of equal size. The obtained PVC plates were characterized by thermal analysis, through thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), as well as mechanical characterization by means of a tensile test and termination of the micrograph of the specimens. After analyzing the results, it was verified that inserts of dye additives promote a change in mechanical properties such as tensile strength and modulus of elasticity. In relation to the tensile strength, it was possible to analyse an increase with the addition of the masterbatch additive, so that it influences statistically in the properties of the material, in reference to the decrease of the tensile strength, is based on the use of the additive pigment. Regarding the modulus of elasticity, the additive showed a drop in values in some types compared to natural PVC. Bleaching and masterbatch additives promote a drop in modulus os elasticity, thus providing a less rigid material, and the additive pigment is statistically equal to natural PVC, not affecting this property. In relation to the thermal analysis, it was possible to conclude that the presence of the coloring additives affects important thermal properties such as the glass transition temperature (T_g) and the degradation temperature of the PVC. In the case of the glass transition temperature, a drop in temperatures occurs, because the additives cause a general mobility of the polymer chains, weakening the intermolecular interactions and decreasing the T_g . However, in relation to the degradation temperature of the PVC, the presence of the additives causes the temperature to increase in relation to the natural PVC, since the additives present a point of “resistence” to degradation, causing the double bonds presente in the structure require more energy to be broken.

KEYWORDS: Poly (chloride) vinyl, pigments, masterbatch, bleach.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais mercados que o PVC participa no Brasil.....	18
Figura 2 - Principais processos de transformação do PVC	18
Figura 3 - Tempo aproximado de vida em serviço de produtos de PVC, em função do percentual de aplicação.	19
Figura 4 - Rota de produção de MVC a partir do etileno com o balanceamento dos processos de cloração direta e oxicloração	21
Figura 5 - Rota de produção do MVC a partir do acetileno, atualmente utilizado na China. ..	22
Figura 6 - Produção de pigmento em pó.....	27
Figura 7 - Processo de produção de Masterbatch	29
Figura 8 - Efeito do tipo e teor de plastificante na dureza de um composto de PVC	33
Figura 9 - Representação esquemática de uma extrusora.....	36
Figura 10 - Emissão do sinal ultrassônico	38
Figura 11 - Reflexão do sinal ultrassônico	38
Figura 12 - Tipos de curvas de Termogravimetria	40
Figura 13 - Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). a) DTA; b) DSC com fluxo de calor; c) DSC com compensação de potência	42
Figura 14 - Apresentação de uma curva DSC	42
Figura 15 – Dispositivo utilizado em ensaios de tração uniaxial	43
Figura 16 - Curvas típicas tensão versus deformação obtidas em ensaios de tração para diversos tipos de polímeros classificados de acordo com sua rigidez e tenacidade	44
Figura 17 - Diagrama tensão versus deformação específica para termoplásticos	45
Figura 18 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho	47
Figura 19 - Misturador Plasmachine 100 Litros	50
Figura 20 - Extrusora Dupla Rosca usada para a fabricação das amostras	51
Figura 21 - Máquina de ultrassom usada no trabalho	52
Figura 22 – Fresadora CNC	53
Figura 23 - Corpos-de-prova para ensaio de tração	54
Figura 24 - Dimensões dos corpos-de-prova conforme norma ASTM D638	54
Figura 25 - Equipamento Shimadzu AG-X	54

Figura 26 - Escala de passagem de ondas. a) Escala de passagem de ondas; b) Placa PVC com alvejante (esquerda) e PVC com masterbatch (direita) (Eco de fundo); c) Placa PVC com pigmento (esquerda) e PVC natural (direita) (Eco de fundo)	58
Figura 27 – Curvas Força x Deslocamento entre as três amostras de PVC com alvejante	Erro! Indicador não definido.
Figura 28 - Curvas Força x Deslocamento entre as três amostras de PVC com masterbatch	Erro! Indicador não definido.
Figura 29 - Curvas Força x Deslocamento entre as três amostras de PVC natural	Erro! Indicador não definido.
Figura 30 - Curvas Força x Deslocamento entre as amostras de PVC com pigmento	Erro! Indicador não definido.
Figura 31 – Curvas Força x Deslocamento entre os quatro tipos de PVC	Erro! Indicador não definido.
Figura 32 - Curvas de TGA	Erro! Indicador não definido.
Figura 33 - Curvas DTG	Erro! Indicador não definido.
Figura 34 - Curva DSC para PVC e seus aditivos	Erro! Indicador não definido.
Figura 35 - Métodos de determinação de T_g em curvas DSC	68
Figura 36 - Sumário de dados estatísticos para resistência à tração	Erro! Indicador não definido.
Figura 37 - ANOVA para resistência à tração	Erro! Indicador não definido.
Figura 38 - Boxplot da resistência à tração	71
Figura 39 - Sumário para dados estatísticos do alongamento	72
Figura 40 - ANOVA para alongamento	Erro! Indicador não definido.
Figura 41 - Boxplot para o alongamento	Erro! Indicador não definido.
Figura 42 - Sumário Estatístico para Módulo de Elasticidade ..	Erro! Indicador não definido.
Figura 43 - ANOVA para Módulo de Elasticidade	Erro! Indicador não definido.
Figura 44 - Boxplot para Módulo de Elasticidade	Erro! Indicador não definido.
Figura 45 - Micrografia do PVC e seus aditivos; a) PVC com Alvejante, b) PVC com Masterbatch, c) PVC Natural, d) PVC com Pigmento	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades gerais do PVC rígido	25
Tabela 2 - Principais diferenças entre pigmentos orgânicos e inorgânicos	28
Tabela 3 - Propriedades do alvejante (branqueador óptico)	30
Tabela 4 - Propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes níveis de plastificação.	32
Tabela 5 - Características da resina SP 1000 K65	48
Tabela 6 - Formulação PVC com masterbatch	49
Tabela 7 - Formulação PVC com alvejante	49
Tabela 8 - Formulação PVC com pigmento (Cor Ovo)	50
Tabela 9 - Formulação PVC natural	50
Tabela 10 – Dados obtidos no ensaio mecânico das amostras de PVC	61
Tabela 11 - Propriedades mecânicas dos PVC com seus aditivos	63
Tabela 12 - Temperatura de degradação do PVC	65
Tabela 13 - Perda de massa e picos de degradação para as amostras de PVC	66
Tabela 14 - Temperaturas de transição vítrea	69

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
DIBP	Diisobutilftalato
DIDP	Diisodecilftalato
DOP	Diocetilftalato
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ECVM	European Council of Vinyl Manufactures
EVA	Ethylene Vinyl Acetate
HCl	Ácido Clorídrico
MVC	Monômero de cloreto de vinila
NBR	Acrilonitrila-butadieno
PVC	Poli (cloreto) de vinila
T_c	Temperatura de cristalização
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
TOTM	Triocetil trimelitato
TPU	Poliuretanos termoplásticos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 RESINA DE PVC.....	17
2.2 ESTRUTURA, OBTENÇÃO E MORFOLOGIA.....	19
2.3 CARACTERÍSTICAS DO PVC RÍGIDO	24
2.4 ADITIVOS	26
2.4.1 Pigmentos	26
2.4.2 Masterbatch	28
2.4.3 Alvejante.....	29
2.4.4 Plastificantes	30
2.4.5 Lubrificantes	34
2.4.6 Estabilizante Térmico.....	34
2.5 PROCESSO DE EXTRUSÃO	35
2.6 ULTRASSOM.....	37
2.7 ANÁLISE TÉRMICA	38
2.7.1 Análise Termogravimétrica (Tg).....	39
2.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (Dsc)	41
2.8 ENSAIO DE TRAÇÃO.....	43
3 OBJETIVO	46
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
4 MATERIAS E MÉTODOS	47
4.1 OBTENÇÃO DA RESINA DE PVC	47
4.2 ADITIVOS UTILIZADOS.....	48
4.3 FORMULAÇÃO E MISTURA.....	49
4.4 MOLDAGEM POR EXTRUSÃO.....	51
4.5 ULTRASSOM.....	51
4.6 USINAGEM	52
4.7 CARACTERIZAÇÃO.....	53
4.7.1 Ensaio De Tração.....	53
4.7.2 termogravimetria (tga).....	55
4.7.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (Dsc)	55

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	56
4.9 MICROGRAFIA DO PVC.....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 OBTENÇÃO DO PVC.....	57
5.2 ANÁLISE POR ULTRASSOM.....	57
5.3 ENSAIO DE TRAÇÃO DO PVC	58
5.4 ANÁLISE TÉRMICA DO PVC	63
5.4.1 Termogravimetria (Tga).....	63
5.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (Dsc)	66
5.4.3 Análise Estatística.....	69
5.5 MICROGRAFIA DO PVC.....	77
6 CONCLUSÃO.....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

1 INTRODUÇÃO

O PVC é diferente comparado a outros polímeros. É o único polímero de grande consumo que não é 100% originário do petróleo. O PVC contém, em peso, 57% de cloro (derivado do cloreto de sódio) e 43% de eteno (derivado do petróleo).

A grande variabilidade do PVC é conceder à possibilidade e à capacidade de incorporação de aditivos antes de sua transformação no produto final. O grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC lhe permite alta polaridade, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma grande gama de aditivos. Através de escolha e da dosagem apropriada de componentes para formulação, podem-se obter materiais poliméricos feitos sob medidas para aplicações específicas. Sendo assim, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, variando desde rígido ao extremamente flexível, sendo muito mais versátil dentre os polímeros termoplásticos.

Entre os principais aditivos que podem ser incorporados ao PVC, destacam-se: plastificantes, estabilizantes, antiestéticos, lubrificantes, pigmentos, espumantes e modificadores de impacto. Dentre os aditivos citados, o que será estudado neste trabalho serão os pigmentos, masterbatch e alvejante.

O foco do trabalho foi fazer uma análise comparativa das propriedades mecânica e térmicas da inserção dos aditivos colorantes no PVC rígido. Realizou-se um estudo quantitativo de propriedades como resistência à tração, alongamento, módulo de elasticidade, podendo realizar uma análise comparativo estatística, analisando a influência de cada aditivo. Em relação a análise térmica foi possível determinar dados como temperatura de degradação, temperatura de transição vítrea e realizar a análise comparativa entre as amostras.

No presente trabalho, foram desenvolvidas peças de PVC com diferentes pigmentações, com o uso de pigmento em pó, masterbatch, alvejante, e a peça de PVC natural sem o uso de aditivos para comparação estatística.

O pigmento é a matéria-prima utilizada para a produção do masterbatch. O masterbatch é um concentrado (granulado, pó, líquido ou micro granulado), que pode ser de colorantes (pigmentos ou corantes) ou aditivo. O alvejante reduz o aspecto amarelado da resina, geralmente reciclada, proporcionando à peça uma cor/aparência final mais limpa, indicado somente para materiais na cor branca.

Para tal, utilizou-se de um misturador e uma extrusora para obtenção do material, o qual foi ainda caracterizado para obtenção das propriedades mecânicas o ensaio de tração e para propriedades térmicas o uso da Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e micrografia do material.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESINA DE PVC

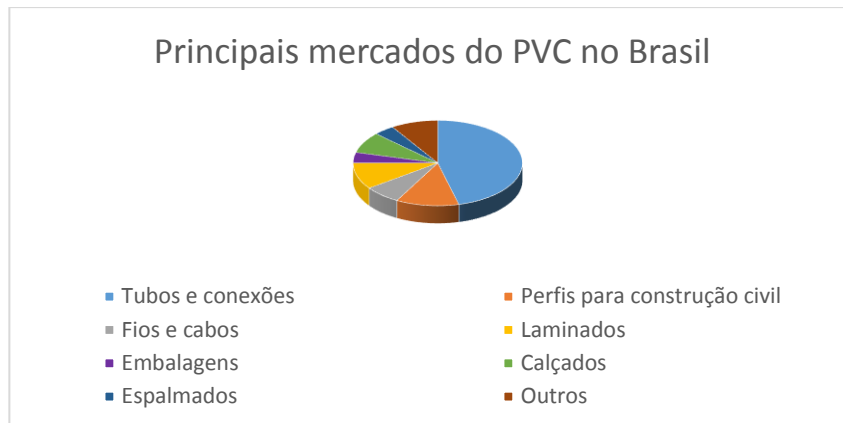
O poli (cloreto de vinila) é popularmente conhecido como PVC, sendo o terceiro termoplástico mais consumido em todo o mundo, possuindo uma demanda da resina de mais de 30 milhões de toneladas no ano de 2012, ficando atrás apenas dos polipropilenos e polietilenos. Os segmentos que apresentam a utilização do PVC são áreas ligadas à construção civil, ao mercado moveleiro, de laminados, etc. (TEIXEIRA, 2013).

A maior demanda é encontrada nos Estados Unidos, na Europa Ocidental e no Japão, na qual juntos consomem mais de 50% do PVC utilizado no mundo. O Brasil apresenta um consumo pequeno comparado com estes países, apresentando cerca de 2,5% da demanda mundial de resina de PVC (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

O PVC é o mais versátil entre os plásticos, variando do rígido ao extremamente flexível. Isto se deve as diferentes formulações que se podem utilizar com diversos aditivos incorporados, modificando as propriedades do PVC dentro de alta faixa de variação conforme a aplicação final. A alta versatilidade do PVC, é correspondente aos diferentes processos de moldagem, como extrusão, injeção, calandragem, etc., promovendo diversos produtos como perfis rígidos e flexíveis, tarugos, tubos rígidos até laminados, mangueiras entre outros (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

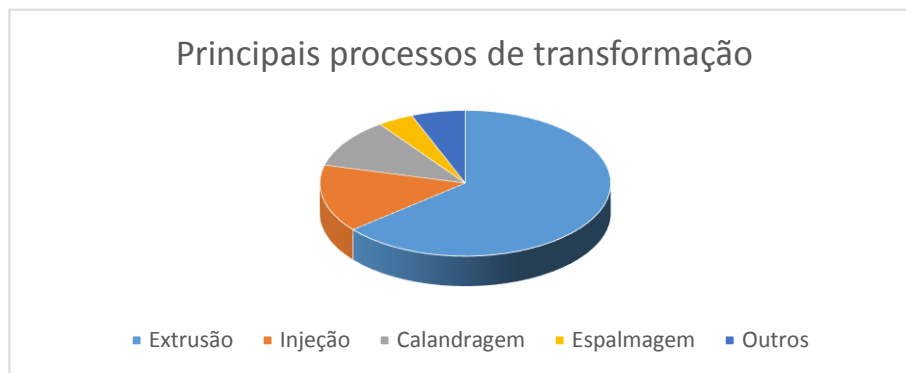
A Figura 1 mostra os principais mercados que o PVC tem participação no Brasil e a Figura 2 os principais processos de transformação.

Figura 1 - Principais mercados que o PVC participa no Brasil



Fonte: Adaptado de Rodolfo Jr, Nunes, Ormanji (2006)

Figura 2 - Principais processos de transformação do PVC

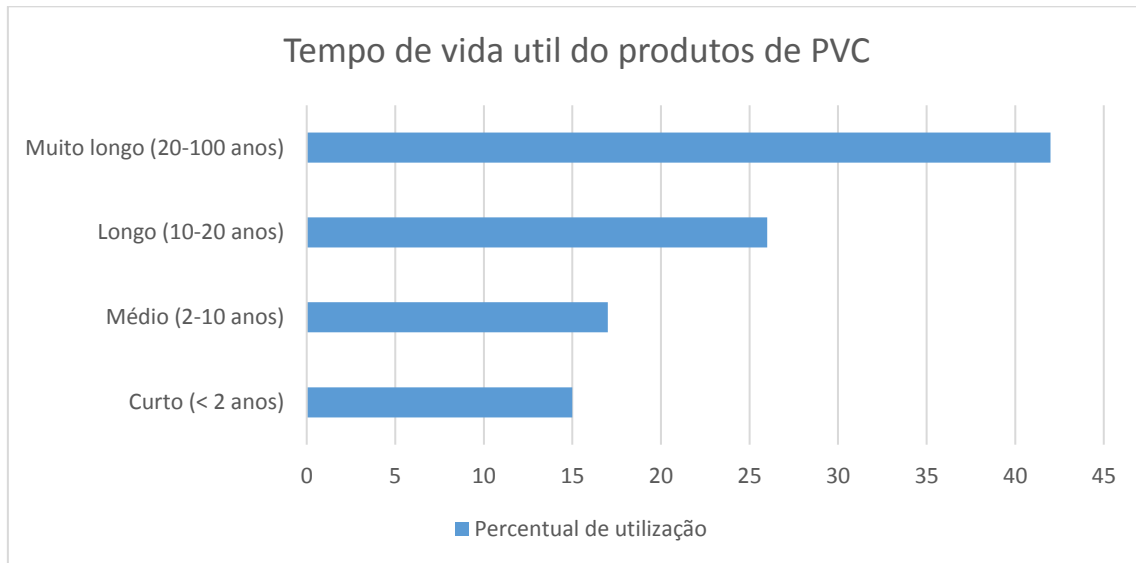


Fonte: Adaptado de Rodolfo Jr, Nunes, Ormanji (2006)

Os principais atributos do PVC são o baixo peso em virtude de sua baixa densidade (comparado com materiais metálicos), boa resistência química, as intempéries e a fluência, boa resistência a oxidação, isolamento térmico, acústico e elétrico, fácil reciclagem, boa processabilidade, baixo custo e longa vida útil, além de comparado com outros polímeros possui alto módulo elástico, alta dureza e excelente estabilidade dimensional (GRIZZO; HAJE JR.; LAURINI, 2011).

O PVC tem como característica um longo ciclo de vida, devido suas boas propriedades. Geralmente o PVC é utilizado em aplicações na qual o descarte será bastante longo, por exemplo, mais de 20 anos. A Figura 3 representa o tempo de vida útil aproximado dos principais produtos produzidos com PVC e o percentual de utilização (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006).

Figura 3 - Tempo aproximado de vida em serviço de produtos de PVC, em função do percentual de aplicação



Fonte: Adaptado de Rodolfo Jr, Nunes, Ormanji (2006).

Curto (< 2 anos): embalagens, artigos médico-hospitalares, materiais de escritório, frascos;

Médio (2-10 anos): brinquedos, estofados, calçados;

Longo (10-20 anos): laminados e chapas, fios e cabos, pisos móveis, aplicações automobilísticas;

Muito longo (20-100 anos): laminados e chapas, tubos e conexões, mangueiras, perfis, cabos.

O PVC não é material biodegradável, sendo assim essencial para sua aplicação onde o PVC é descartável, no solo e os aditivos utilizados na composição do composto são insolúveis, não poluindo, portanto, os lençóis freáticos ou o solo (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

No entanto o PVC é reciclável, e no Brasil existe toda uma estrutura industrial para a reciclagem do PVC, que já é realizada há décadas. Existe além da reciclagem tradicional mecânica, também outras tecnologias como a reciclagem energética e química (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

2.2 ESTRUTURA, OBTENÇÃO E MORFOLOGIA

Os polímeros são cadeias moleculares longas, constituídas por unidades de repetição menores, conhecidas como monômeros. A união desses monômeros formam uma estrutura química, cuja as propriedades são características à geometria e composição dessa estrutura.

Assim, estes fatores, relacionados ao modo como as cadeias interagem e se juntam umas sobre as outras, etapa conhecida como polimerização, definem o comportamento térmico e mecânico do polímero.

Conforme as cadeias se organizam durante o resfriamento pós-processamento, pode-se formar estruturas organizadas com alta energia de coesão, chamadas cristalitas. Existem polímeros na qual a fração em volume de cristalitas é considerável, denominados semi-cristalinos. Nesta classe, se encontra variados núcleos de um ordenado de cadeias organizadas agrupadas lado a lado. Juntando estes núcleos existe uma segunda fase amorfa, constituída por cadeias emaranhadas, algumas fazem parte de dois ou mais cristalitas. O PVC, apesar de ser considerado como polímero amorfo, apresenta um volume pequeno cristalino (MEDEIROS; WIEBECK, 2013).

Pela estequiometria o PVC é obtido de 56,8% de cloro, oriundo do cloreto de sódio, e 43,2% de matéria-prima originário de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural. Mas hoje existem nova tecnologias que conseguem substituir os derivados de petróleo e gás natural pelos de álcool vegetal (cana de açúcar, por exemplo, entre outros) (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

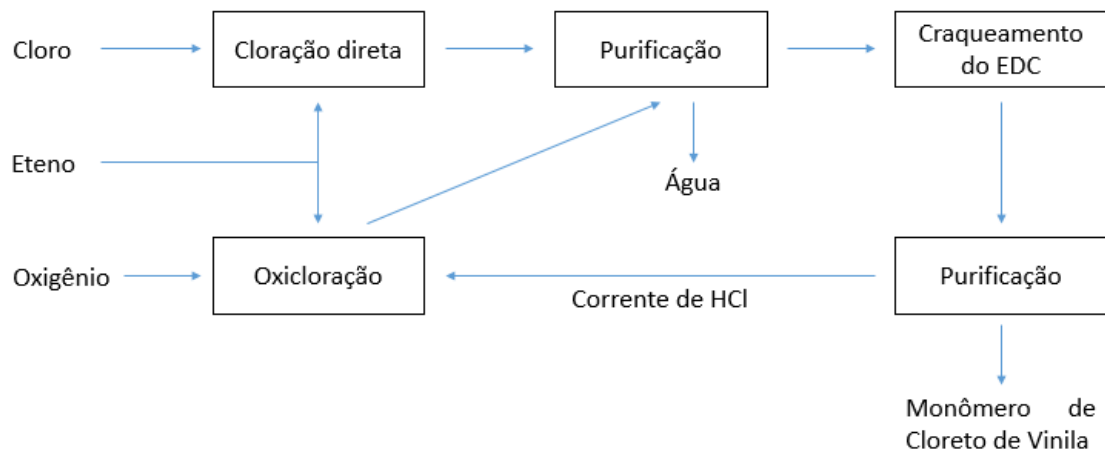
Na estrutura molecular do PVC existe o cloro, que precede do sal marinho ou do cloreto de sódio mineral, conhecido como salgema, sendo este uma fonte abundante de matéria-prima. O processo de obtenção, ocorre pela eletrólise da mistura de sal e água, sendo o cloro utilizado em balanço com a soda cáustica (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

O átomo de cloro presente na estrutura molecular do PVC faz com que o polímero seja resistente à propagação de chamas, sendo muito utilizado em aplicações relacionadas a construção civil como em fios, cabos elétricos, eletrodutos, forros, revestimentos de residências, que são aplicações na qual a baixa inflamabilidade é obrigatório. E o fato, de existir um grande teor de cloro na estrutura molecular do PVC faz com que a molécula seja extremamente polar, permitindo uma compatibilidade muito maior com uma gama de aditivos que a de qualquer outro termoplástico, permitindo a preparação de inúmeras formulações com características e propriedades adequadas para a aplicação na qual será utilizada (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

Para a produção do PVC, existem dois percursos, que são para obter o monômero de cloreto de vinila, ou MVC que são a do etileno e a do acetileno. O primeiro percurso, a do

etileno, que pode proveniente do petróleo ou do gás natural. O processo do etileno está sinterizadas na Figura 4. Deve se analisar que os processos de cloração direta e oxicloração devem ser balanceados para que o processo se realize (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

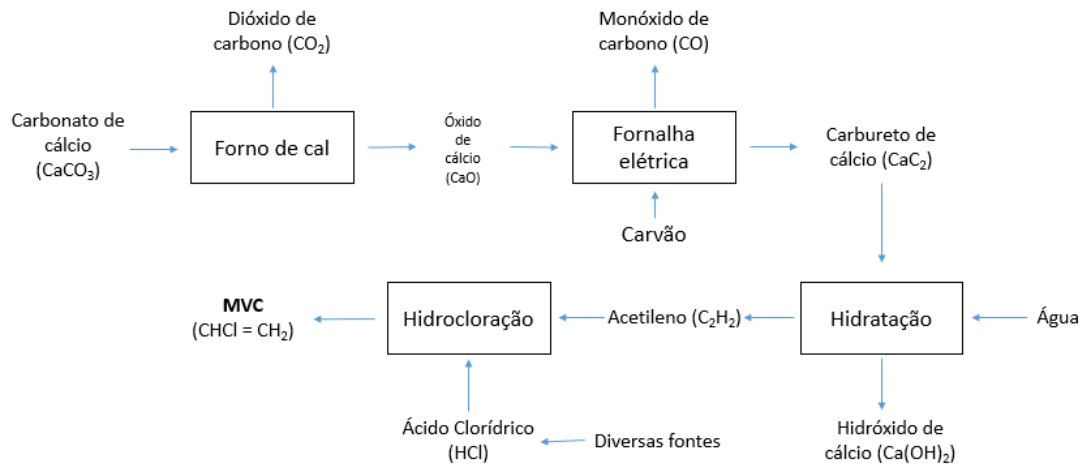
Figura 4 - Rota de produção de MVC a partir do etileno com o balanceamento dos processos de cloração direta e oxicloração



Fonte: Adaptado de Rodolfo Jr.; Nunes; Ormanji (2006).

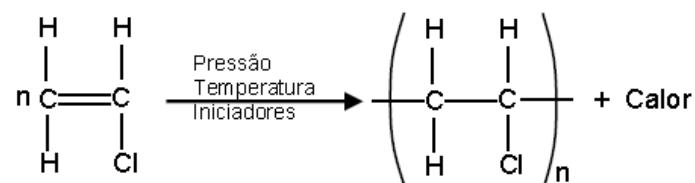
No entanto o segundo percurso, a da rota de produção via acetileno, não necessita do petróleo ou gás natural. Esse segundo percurso pode ser analisado na Figura 5. É um percurso antigo (muito utilizada na Europa até a década de 60), que foi abandonado à época pelas indústrias que produziam PVC, pois era muito poluente. Hoje é muito utilizado na China, principalmente nas novas empresas, devido ao valor de investimento baixo em todo o processo, mas trazendo como efeito colateral uma poluição ao meio ambiente (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

Figura 5 - Rota de produção do MVC a partir do acetileno, atualmente utilizado na China



Fonte: Adaptado de Rodolfo Jr.; Nunes; Ormanji (2006).

O poli (cloreto de vinila) é fabricado geralmente pelo processo de poliadicação via radicais livres na indústria. Conforme o meio físico em que são feitas, as reações de polimerização geralmente podem ser distinguidas em processos de diferentes tipos como: suspensão, emulsão, solução e microssuspensão (XIE et al., 1991). Cada um dos cinco processos possui particularidades, podendo produzir resinas com propriedades diferentes umas das outras para diversos tipos de aplicações (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007). A reação de polimerização simplificada é mostrada conforme a Equação 1:



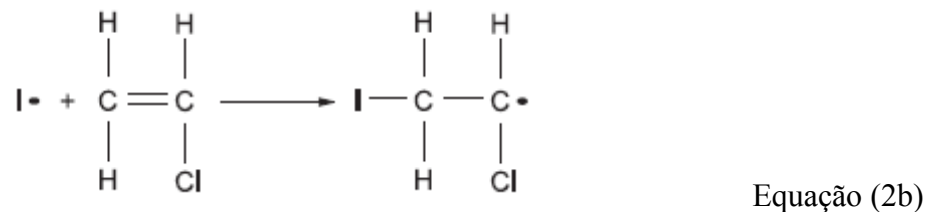
Equação (1)

O tipo de polimerização em suspensão busca juntar as vantagens dos processos de polimerização em solução, massa e emulsão, e também excluir algumas de suas desvantagens (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007). Cerca de 80% do PVC produzido no mundo é feito pelo processo em suspensão (WIEME et al., 2007), oferecendo as principais resinas utilizadas em compostos de PVC flexível e rígido para processos de transformação de extrusão (perfis flexíveis e rígidos, tubos, mangueiras, laminados flexíveis e rígidos, filmes), injeção (conexões, calçados e peças técnicas), calandragem (laminados flexíveis) e sopro (frascos e potes). Este

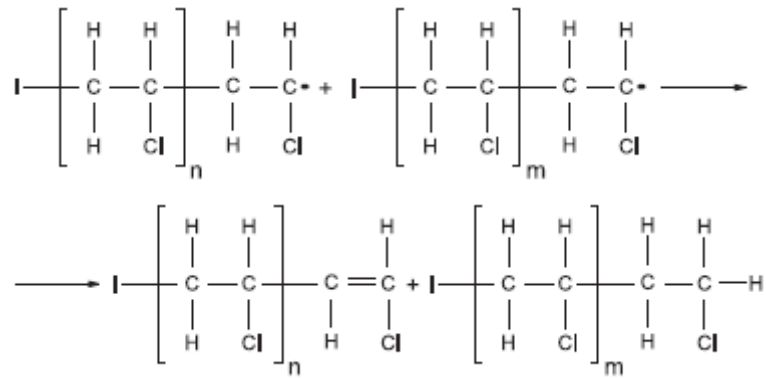
processo aponta muitos benefícios, como facilidades de separação, de remoção de calor e de controlar a temperatura, além de promover um produto com nível baixo de impureza e de aditivação.

A polimerização em suspensão provém do princípio que gotas de MVC (gotas de 30 a 150 μm de MVC líquido estabilizadas por um colóide protetor, em água e sob agitação) irá conter o iniciador dissolvido, de maneira que deve ser solúvel no monômero e bem pouco solúvel em água. Após o aquecimento do reator, o iniciador se divide em alta velocidade e a reação de polimerização é iniciada (CLARK, 1982), gerando espécies altamente energéticas, capazes de interagir com a dupla ligação presente no monômero (HAGE JR.; AGNELLI & PESSAN, 2006). A reação pode ser subdividida em 3 etapas:

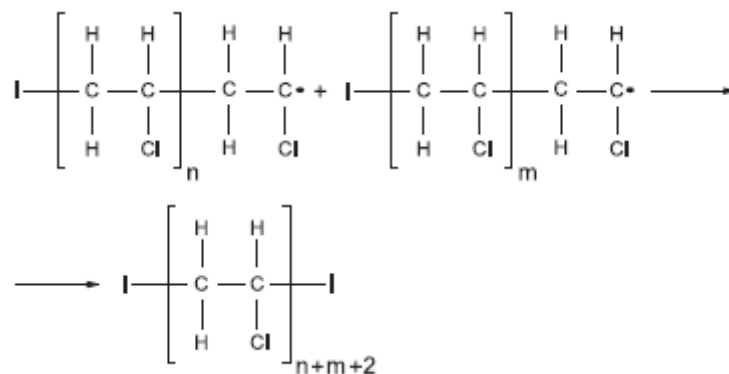
1. Iniciação: ocorre a quebra da molécula do iniciador forma um radical livre e o ataque ao centro ativo da molécula do monômero. Frequentemente os iniciadores que são usados na polimerização em suspensão do MVC são os peroxidicarbonatos, os ésteres peróxidos e os peróxidos de diacila. As equações 2a e 2b mostram o estágio da iniciação (HAGE JR.; AGNELLI & PESSAN, 2006).



2. Propagação: compõe-se na adição de moléculas do monômero ao radical livre da cadeia em crescimento, criando macro-radicaís (HAGE JR.; AGNELLI & PESSAN, 2006).
3. Terminação: verifica-se a estabilização dos macro-radicaís. O processo de terminação ocorre por processos de desproporcionamento ou combinação de duas cadeias em crescimento. As equações 3 e 4 mostram processos de desproporcionamento e de combinação respectivamente (HAGE JR.; AGNELLI & PESSAN, 2006).



Equação (3) – Terminação por processo de desproporcionamento



Equação (4) – Terminação por processo de combinação

Frequentemente o polímero PVC é representado por meio de sua unidade repetitiva (ou mero), a qual significa que a estrutura entre colchetes (unidade repetitiva ou mero) repete-se n vezes ao longo da molécula, na qual o parâmetro n simboliza o grau de polimerização da molécula, tendo relação direta com os pesos moleculares da mesma, como mencionado anteriormente (HAGE JR., AGNELLI; PESSAN, 2006).

2.3 CARACTERÍSTICAS DO PVC RÍGIDO

Propriedades gerais do PVC rígido apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades gerais do PVC rígido

Propriedades	Valor
Densidade	1,3 – 1,58 g/cm ³
Módulo de Young	2900-3300 MPa
Resistência à tração	50-80 MPa
Limite de escoamento	40,7 – 44,8 MPa
Alongamento na ruptura	>150%
Força de impacto	2-5 KJ/m ²
Temperatura de transição vítrea	80 °C
Ponto de fusão	212 °C
Temperatura Vicat	85 °C
Coefficiente de transferência de calor	0,15 – 0,21 W/m.K
Coefficiente de expansão linear	8.10-5/K
Calor específico	1050 - 1460 J/ (Kg.K)
Absorção de água	0,04-0,4
Resistividade Elétrica	>1E+14 Ω.m
Custo	1,40 – 2,80 \$US/Kg

Fonte: Adaptado de Martins, Freire; Hemadipour (2009)

Os produtos de PVC rígido desempenham as seguintes características em relação ao fogo:

- são auto extingüíveis, portanto, se acontecer o incêndio de um produto de PVC, haverá o desaparecimento do fogo sem a necessidade do uso de extintores;

- possui baixa combustibilidade. O PVC, possui como atributo queimar quando colocado direto na chama. Não ocorre a queima do PVC por efeito do calor ou de faíscas;

- não ocorre propagação superficial da chama, a não ser em presença de uma chama externa: este comportamento, associado ao fato do PVC ser auto extingüíveis, implica que o fogo combatido diretamente nos materiais combustível propagadores do fogo ao PVC, já que eliminada a chama, o fogo no PVC se apagará;

- o gás resultante da combustão, o qual contém ácido clorídrico (HCl), possui um odor característico que serve de alerta aos ocupantes (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

A degradação térmica do PVC puro tem início entre 100°C e 120°C. Sendo que nos processos de transformação (extrusão, injeção, etc.), chegam a atingir temperatura acima de 120°C, devido ao uso de estabilizantes térmicos adicionados no composto de PVC (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

A degradação ocorre devido à ação do calor, no início, pelo aparecimento de cor, deixando o plástico amarelado. Os produtos de PVC devem ser utilizados em aplicações cuja faixa de temperatura esteja entre -10°C e 70°C. Quando necessárias propriedades específicas fora desta faixa, compostos de PVC especialmente aditivados são necessários.

2.4 ADITIVOS

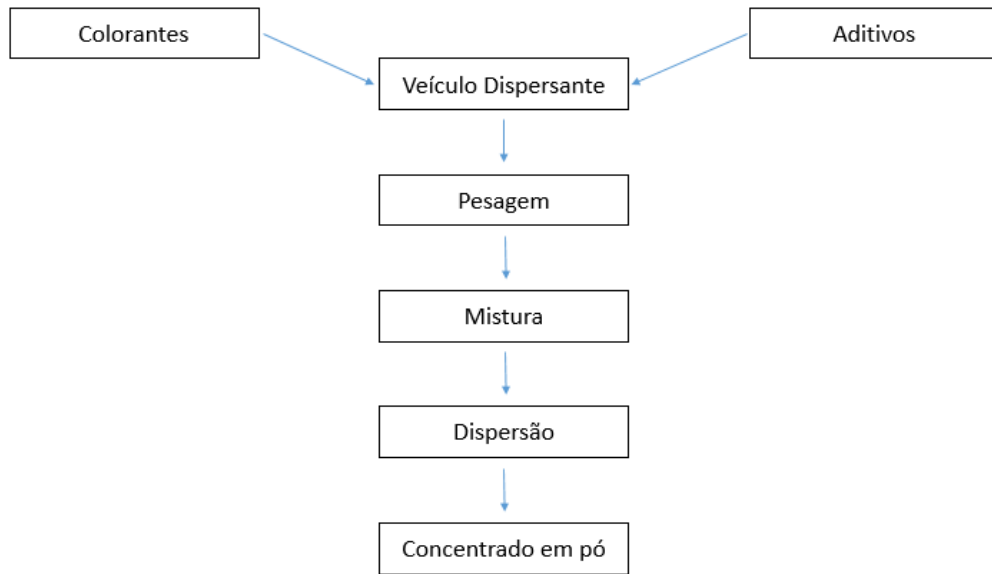
2.4.1 Pigmentos

Diversas aplicações do PVC requisitam da utilização de pigmentos por motivos estéticos e/ou para melhorar sua estabilidade à radiação ultravioleta, ampliando assim sua resistência ao intemperismo (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

Utilizados em diversas formas, os pigmentos podem ser tanto no formato mais comum, o pó fino e seco, muitas vezes com superfície tratada. No entanto, podem ser adicionados à formulação na forma de mistura seca, pasta, líquido ou masterbatch, sendo que em todas as formas os pigmentos estão pré-dispersos, isto é, as partículas já sofreram um processo anterior de desagregação com a resultante desenvolvimento da cor. Todas as formas trazem como vantagem, em relação do uso direto de pigmentos em pó, uma maior precisão de dosagem, bem com maior facilidade e limpeza na incorporação à formulação (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

Segue na Figura 6 o fluxograma do processo de produção de pigmento em pó.

Figura 6 - Produção de pigmento em pó



Fonte: Adaptado de Tudo sobre Plásticos (2016)

Os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos, na qual cada um tem suas vantagens e desvantagens.

Os pigmentos orgânicos promovem uma cor de alto brilho e boa transparência. Possuem alto poder tintorial, mas possuem como desvantagem a pouca resistência ao calor e à luz, limitando assim o seu uso em aplicações que trabalham em temperaturas elevadas (ou materiais processados em temperaturas elevadas). Usualmente, por serem atóxicos, são utilizados em peças que estarão em contato com alimentos ou com produtos farmacêuticos (TUDO SOBRE PLÁSTICOS, 2016)

No entanto, os pigmentos inorgânicos promovem cor mais opaca e um menor poder tintorial, mas possuem boa resistência ao calor e à luz. São formados por óxidos, óxidos mistos, sulfetos de cádmio, cromatos, carbonatos, etc. Mas, alguns desses tipos possuem certo nível de toxicidade. No entanto, são bem mais utilizados que os pigmentos orgânicos devido ao seu valor mais baixo e por aguentarem as altas temperaturas que ocorre no processamento dos plásticos (HAGE JR., AGNELLI; PESSAN, 2006). A Tabela 2 apresenta as diferenças entre pigmentos orgânicos e inorgânicos.

Tabela 2 - Principais diferenças entre pigmentos orgânicos e inorgânicos

Características	Orgânicos	Inorgânicos
Poder tintorial	Alto	Baixo
Brilho	Alto	Médio a baixo
Transparência	Maior transparência	Maior opacidade
Peso específico	Menor	Maior
Resistência térmica	Baixa	Alta
Resistência química	Baixa	Alta
Resistência a luz	Em geral é menor	Em geral é maior
Custo	Maior	Menor

Fonte: Adaptado de Wickson (1993)

2.4.2 Masterbatch

Masterbatch é a designação que se dá a dispersões de pigmentos ou corantes em resina de PVC/aditivos, proporcionado em grânulos, para a incorporação direta em compostos de PVC também em grânulos. Dado que os grânulos do masterbatch são de tamanho compatível com o do composto granulado, proporciona fácil incorporação, geralmente por meio de misturadores simples do tipo tambor, ou por dosadores montados diretamente no funil de alimentação do equipamento de processamento. O doseamento de masterbatches empregado em composto de PVC em de cerca de 2%, sendo que a partir desse valor de concentração atinge-se boa distribuição dos grânulos do mesmo em meio aos grânulos do composto (HAGE JR., AGNELLI; PESSAN, 2006), (GARCIA; PEREIRA FILHO, 2015).

Também pode conter aditivos que vão facilitar o processamento, conferir propriedades como retardância de chama, anti-UV e etc. A Figura 7 representa o processo de produção de masterbatch.

Figura 7 - Processo de produção de Masterbatch



Fonte: Adaptado de Tudo sobre Plásticos (2016)

2.4.3 Alvejante

Também conhecidos como agentes de branqueamento fluorescentes, são compostos incolores ou pouco coloridos que absorvem luz e reemitem boa parte desta na região visível, entre 400 e 500 nm. Diferentemente de corantes ou pigmentos, que incorporam a cor ao material tratado, branqueadores ópticos, ou agentes de branqueamento fluorescentes, são compostos orgânicos incolores ou pouco coloridos que quando aplicados a um substrato ou material absorvem luz e reemitem a maior parte da energia absorvida como luz fluorescente violeta-azulada e maior brilho (ABIQUIM, 2016).

Os branqueadores óticos comumente utilizados em escala industrial são derivados estilbênicos, obtidos pela condensação de cloreto cianúrico com ácido diamino-estilbenodissulfônico, seguido de condensação sucessiva com outras aminas. Existem ainda, outros tipos, que são derivados de distirilo-bifenila, de benzoxazol-tiofenina, entre outros (ABIQUIM, 2016).

Estima-se que o consumo mundial de branqueadores óticos seja acima de 200 mil

toneladas, sendo que 40% da produção é usada em detergentes domésticos, 30% na indústria do papel, 25% na indústria têxtil e 5% nas indústrias de fibras e plásticos. Além desses campos de aplicação, os branqueadores também são utilizados em soluções para processamento de fotografia, tintas e vernizes, tintas de impressão e adesivos (ABIQUIM, 2016). A seguir na Tabela 3, segue algumas propriedades do alvejante:

Tabela 3 - Propriedades do alvejante (branqueador óptico)

Efeitos	Confere um branqueamento do puro ao azulado a todos os polímeros
Aparência	Pó cristalino branco amarelado
Ponto de fusão	216-222 °C
Densidade	1,23 g/cm ³
PVC Pigmentado Branco	0,01 – 0,05% (10-50 g por 100 kg de composto)
Transparente	0,0001 – 0,001% (0,1-1 g por 100 kg de composto)

Fonte: Adaptado de Beijing Prina Chemical Industry Co, Ltd

2.4.4 Plastificantes

A resina de PVC é naturalmente rígida, no entanto, durante a produção dos compostos de PVC, incorpora-se plastificantes de modo a gerar compostos flexíveis (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

Os plastificantes são definidos como substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento (IUPAC). Os plastificantes são usados em polímeros, mas em especial para o PVC, e faz com que ocorra alterações das propriedades como temperatura de amolecimento, temperatura de transição vítrea (Tg) e propriedade mecânicas, como módulo de elasticidade e alongamento na ruptura (ROSA et al, 2013).

A propriedade mais importante de um plastificante é sua compatibilidade com o PVC, o que leva à criação da seguinte classificação:

a) Plastificantes primários: são os que possuem alta compatibilidade com o PVC,

promovendo sua rápida gelificação; não há necessidade de que sejam misturados com outros plastificantes, e podem ser utilizados em grandes quantidades (geralmente até acima de 150 pcr) sem problemas de separação da resina de PVC;

b) Plastificantes secundários: Possuem em média boa compatibilidade com o PVC e exercem menor influência em sua gelificação. São geralmente utilizados em mistura com os plastificantes primários, visando a obtenção de propriedades específicas ou substituição de parte do plastificante primário, reduzindo o custo da formulação (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

Quanto à estrutura química os plastificantes podem ser classificados como:

a) Plastificantes monoméricos: nem todas as substâncias pertencentes a esse grupo são monômeros no sentido usual (que geram a unidade de repetição de uma macromolécula). Esse termo deve ser entendido como uma referência ao tamanho da molécula do plastificante, sendo utilizado para classificar substâncias com peso molecular até 500 g/mol;

b) Plastificantes poliméricos: faz referência a substâncias de alto peso molecular, nem todas as macromoléculas dessa classe possuem uma unidade de repetição. Os plastificantes poliméricos mais utilizados são os poliésteres, que são polímeros no sentido correto da palavra; entretanto, são também assim classificados alguns ésteres complexos e alguns óleos epoxidados, macromoléculas que não possuem uma unidade de repetição definida. São ainda utilizados em algumas aplicações elastômeros de acrilonitrila-butadieno (NBR), copolímeros de EVA com alto teor de acetato de vinila (> 50%) e poliuretanos termoplásticos (TPU's), os quais oferecem flexibilidade ao PVC, aliada a características como elevadas resistências químicas e à abrasão e baixa volatilidade (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

A escolha certa do plastificante e a sua concentração na resina, faz com que se possa desenvolver materiais rígidos e até totalmente flexíveis, e isso é devido a adição correta do plastificante (BURGOS; JIMÉNEZ, 2009). A Tabela 4 apresenta algumas propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes níveis de plastificação.

Tabela 4 - Propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes níveis de plastificação.

	Rígido	Semi-rígido	Flexível	Muito flexível	Altamente flexível
Quantidade de plastificante (pcr)	0	34	50	80	600
Quantidade de plasticante (%)	0	25	33	44	86
Peso específico (20°C) (g/cm³)	1,40	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)	>9000	70	12	3	<1
Dureza Shore A	>100	95	83	66	<10
Temperatura de fragilização (°C)	>23	-16	-32	-46	-

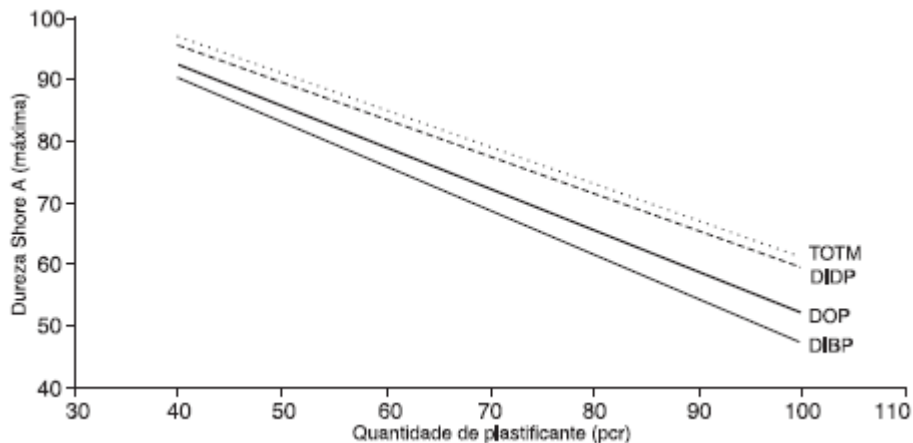
(Fonte: Adaptado de BRAUN; BEZDADEA, 1986)

Os plastificantes comerciais são, de maneira geral, líquidos inodoros, incolores, insolúveis em água e de baixa volatilidade. São em sua grande maioria ésteres ou poliésteres, incluindo outros com base em ácidos adípicos, fosfóricos, etc (GONZÁLEZ; FERNÁNDEZ-BERRIDI, 2008).

No entanto, 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 (GONZÁLEZ; FERNÁNDEZ-BERRIDI, 2008).

A Figura 8 mostra a influência do teor de quatro plastificantes (TOTM – trioctil trimelitato, DIDP – diisodecilftalato, DOP – dioctilftalato e DIBP – diisobutilftalato) na dureza de um composto de PVC. Observam-se as diferenças de poder de solvatação desses plastificantes na redução da dureza do composto.

Figura 8 - Efeito do tipo e teor de plastificante na dureza de um composto de PVC



Fonte: Adaptado de Rodolfo Jr, Nunes, Ormanji (2006).

Os plastificantes usados neste trabalho são o DIBP e óleo de soja epoxidado. O DIBP é um plastificante monomérico primário indicado principalmente para plastificação do acetato de polivinila e devido ao seu excelente poder solvatante, em misturas com outros plastificantes, é largamente utilizado na plastificação do PVC. É utilizado também como solvente para nitrocelulose, ésteres de celulose em geral, tintas, óleos, resinas sintéticas e natural. É um plastificante que a baixas temperaturas dá bons resultados nos compostos nos quais é usado (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

Devido às suas boas características de processabilidade, é utilizado em compostos de PVC, de nitrocelulose, de acetato de polivinila, de copolímero acetato-butilato de celulose, de metacrilatos, de poliestireno, de vários tipos de borracha, etc., e especialmente para injeção, devido a sua peculiaridade de acelerar convenientemente este processo (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

O óleo de soja epoxidado é um tipo de aditivo adicionado aos polímeros de alto peso molecular para torná-los plásticos e flexíveis no curso do processamento, ou ainda, para lhes adicionar uma flexibilidade e extensibilidade semelhante à borracha. O aspecto mais importante a ser considerado nos óleos epoxidados é o teor de oxirana: quanto maior seu valor, maior a compatibilidade com a resina de PVC, melhor a permanência e melhores as características de estabilização térmica conferidas ao composto (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

2.4.5 Lubrificantes

São aditivos que, quando adicionados em pequenas quantidades aos compostos de PVC, facilitam o movimento relativo entre as moléculas do polímero e/ou entre a massa polimérica e sua vizinhança. Existem 3 classes principais de lubrificantes: os internos, os externos e as associações de lubrificantes (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

Os lubrificantes internos são aqueles cuja função é reduzir o atrito entre as cadeias poliméricas do PVC, melhorando o fluxo do polímero fundido, diminuindo a temperatura de processamento. Mas devem apresentar alta compatibilidade e miscibilidade com o PVC. Geralmente são substâncias altamente polares (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

Os lubrificantes externos são aqueles cuja função é melhorar a relação de movimentos entre a massa polimérica e as superfícies metálicas dos equipamentos do processamento, como roscas, matrizes, calibradores, cilindros, etc. Consistem em substâncias químicas apolares ou de baixa polaridade. Neste trabalho foi utilizado um lubrificante externo, o estearato de zinco (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

As associações de lubrificantes são a combinação de lubrificantes internos e externos.

2.4.6 Estabilizante térmico

Os estabilizantes térmicos de PVC agem no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados durante o processamento do composto, impedindo a propagação da reação e a consequente autocatálise do processo de degradação. Ou seja: o estabilizante não atua impedindo a degradação térmica do PVC, mas controlando a formação de HCl e evitando que o processo de degradação atinja um estágio que comprometa o desempenho do produto final (WILKES et al, 2005).

Existem 2 grandes grupos de estabilizantes térmicos utilizados em compostos de PVC rígido: os estabilizantes metálicos e os estabilizantes orgânicos. Entre os metálicos, destacam-se os estabilizantes à base de sais de chumbo, à base de estanho, à base de cálcio e zinco e a base de bário e zinco, sendo este último citado neste trabalho devido ao seu uso tradicional na indústria (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

Os estabilizantes à base de sais e chumbo são os mais antigos e mais utilizados, pois

promovem estabilidade de longo prazo satisfatória com uma boa relação custo-benefício. Usados em compostos de PVC rígido (tubos, conexões e perfis rígidos) e compostos flexíveis para fios e cabos, devido às propriedades dielétricas proporcionadas (WILKES et al, 2005). Não são indicados para contato com alimentos e fármacos. Para compostos rígidos utilizados em tubos e conexões de instalações prediais, o chumbo é aprovado. (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

Os estabilizantes à base de estanho são complexos orgânicos de estanho. No Brasil são utilizados apenas para produtos rígidos que necessitam de elevada transparência, como laminados rígidos termoformados para embalagens e embalagens rígidas sopradas. O di-octil maleato de estanho é aprovado em diversos países sua utilização em formulações para produtos que entram em contato com alimentos e fármacos (WILKES et al; 2005).

Estabilizantes à base de cálcio e zinco são sempre utilizados em conjunto: o zinco captura o íon de cloreto de livre e o cálcio o estabiliza, fazendo uma reação de dupla troca que promove a regeneração do composto ativo do zinco e a conversão do íon cloreto em cloreto de cálcio. São utilizados em formulações que entram em contato com alimentos e fármacos (WILKES et al; 2005).

Os compostos baseados em sais de bário e cádmio foram por muito tempo utilizados na estabilização de compostos de PVC, em aplicações em que um elevado nível de estabilização e manutenção de cor, aliados à transparência, era desejado, tais como em calçados, laminados e mangueiras. Os compostos à base de bário conferem boa manutenção de cor em longo prazo, enquanto os compostos de cádmio são os responsáveis pela manutenção da coloração inicial. Entretanto, devido à proibição do uso de sais de cádmio em diversos países, e a diminuição do seu uso no Brasil, estão sendo alternativamente desenvolvidos sistemas baseados somente em bário e zinco como substituintes (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

2.5 PROCESSO DE EXTRUSÃO

O processo de moldagem por extrusão é um dos métodos de processamento mais utilizados para transformar compostos de PVC em produtos comerciais.

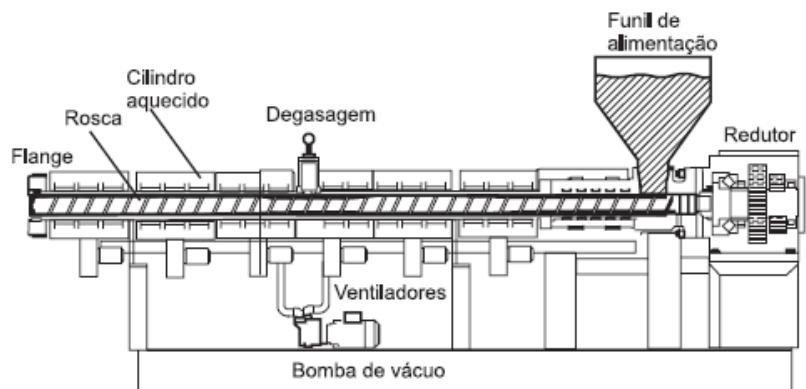
Comercialmente, linhas de extrusão são mais vantajosas em relação aos seus custos operacionais (produção por hora). Sendo possível a produção de diversos produtos como: perfilados, condutas, tubos, folhas, tarugos, revestimentos, filamentos, formas fundidas e

muitos outros (MARTINS; FREIRE; HEMADIPOUR, 2009).

Basicamente, o processo de extrusão consiste em submeter a passagem do material por dentro de um cilindro aquecido de maneira controlada, por meio de ação de bombeamento de uma ou duas roscas sem fim, favorecendo o cisalhamento, homogeneização e plastificação do material. O material já homogeneizado é comprimido contra uma matriz, a qual dará formato ao produto final, podendo ser em seguida calibrada, resfriada, cortada ou enrolada (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006).

Os principais elementos de uma extrusora são: motor elétrico (responsável pelo acionamento da rosca), conjunto de engrenagens redutoras (responsável pela capacidade de transferência de energia por meio de torque do motor para a rosca), cilindro, rosca (rosca simples ou dupla rosca), matriz, carcaça, painel de comando, resistências de aquecimento, ventiladores de resfriamento e bomba de vácuo enrolada (HAGE JR.; AGNELLI; PESSAN, 2006). A Figura 9 demonstra, esquematicamente, os principais componentes de uma extrusora.

Figura 9 - Representação esquemática de uma extrusora



Fonte: Rodolfo Jr, Nunes, Ormanji (2006).

O plástico mais utilizado no processo de extrusão é o PVC (MARTINS; FREIRE; HEMADIPOUR, 2009), considerando que entre 45% e 50% de todos os produtos de PVC obtidos por este processo. O PVC tem a possibilidade de conceder diversas modificações por meio da incorporação de aditivos que possibilita seu uso em uma alta diversidade de produtos, como filmes para embalagens, fios e cabos elétricos, chapas, perfis diversos e tubos.

2.6 ULTRASSOM

Sons excessivamente graves ou agudos, geralmente passam despercebidos pelo aparelho auditivo humano, por caracterizar vibrações com baixas frequência, até 20Hz (infrassom) ou com frequências muito altas acima de 20 kHz (ultrassom), ambas inaudíveis (ANDREUCCI, 2006).

Bem como sabemos, os sons gerados em ambiente qualquer, refletem nas paredes do ambiente, podendo passar a outros ambientes também. Fenômenos simples como este, podem ser comuns em nossa vida, representando os princípios do ensaio de ultrassom nos materiais (ANDREUCCI, 2006).

Da mesma maneira de uma onda sonora, reflete num anteparo qualquer, a vibração descreve em meio elástico, incidindo em um anteparo qualquer, e irá refletir também da mesma forma, ao incidir numa descontinuidade do meio. Por meio de aparelhos especiais, percebe-se as reflexões vindas do interior da peça examinada, localizando e interpretando as descontinuidades (ANDREUCCI, 2006).

O ensaio de ultrassom é um método não destrutivo que tem como finalidade, detectar defeitos ou descontinuidades internas, apresentados em diversos tipos de forma em materiais ferrosos ou não ferrosos (ANDREUCCI, 2011).

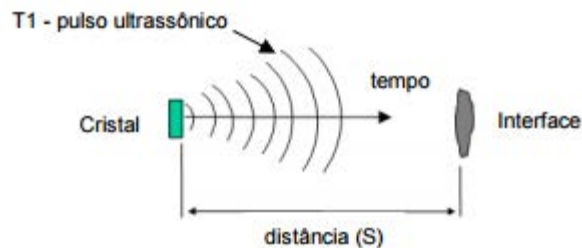
Os defeitos encontrados muitas vezes ocorrem muitas vezes pelo próprio processo de fabricação. Assim sendo, o ensaio por ultrassom, visa diminuir o grau de incerteza no uso de materiais ou peças de responsabilidade e o desperdício de peças utilizadas em ensaios destrutivos (ANDREUCCI, 2011).

O ensaio de ultrassom compõe um sinal que emite ondas sonoras com frequências acima de 20 kHz produzida por um aparelho eletrônico. Durante o ensaio, as ondas se espalham em um meio elástico na direção da peça a ser ensaiada, e gera um eco de reflexo na tela do aparelho de ultrassom quando algum defeito ou descontinuidade é encontrada (DUARTE, PEREIRA, 1999).

As Figuras 10 e 11 mostram o princípio básico do ultrassom em ensaios não destrutivos utilizando a técnica pulso-eco. O aparelho gera um pulso no instante (T1), esse se propaga pela peça, e neste instante (T1) o circuito de controle do aparelho inicia a contagem do tempo. Ao incidir num defeito ou descontinuidade (interface), Figura 11, que se encontra na distância (S),

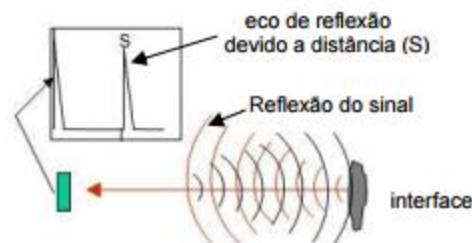
ocorre a reflexão da onda emitida pelo cristal que é representado pelo eco de reflexão na tela do aparelho de ultrassom (ANDREUCCI, 2011).

Figura 10 - Emissão do sinal ultrassônico



Fonte: Andreucci, R (2011)

Figura 11 - Reflexão do sinal ultrassônico



Fonte: Andreucci, R (2011)

As aplicações deste ensaio são inúmeras: soldas, laminados, forjados, fundidos, ferrosos e não ferrosos, ligas metálicas, vidro, borracha, materiais compostos, tudo permite ser analisado por ultrassom.

2.7 ANALISE TÉRMICA

Análise térmica é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada (LEVER et al., 2014). A definição acarreta em três critérios na qual deve ser realizado para que a técnica seja considerada termoanalítica:

- a) Uma propriedade física deve ser medida;
- b) A medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura;
- c) A medida deve ser executada sobre um programa controlado de temperatura

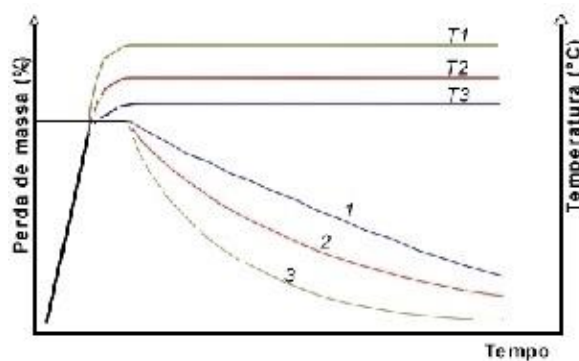
(CANEVAROLO JR., 2007).

Após muito estudos no desenvolvimento de técnicas, a instrumentação termoanalítica alcançou um grau elevado de sofisticação, e vem crescendo e sendo aplicada cada vez mais e utilizado como uma importante ferramenta de trabalho em diversos setores, na área de pesquisa, desenvolvimento de novos produtos e ao controle de qualidade de produção (CAIRES et al, 2014).

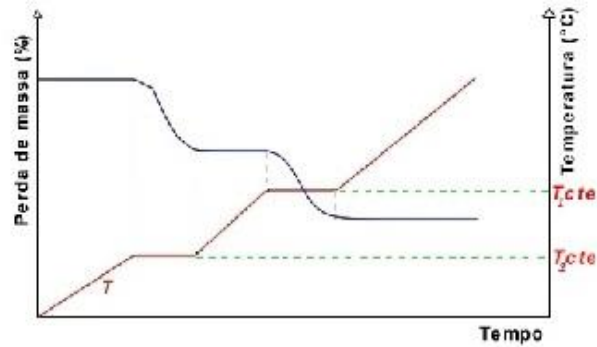
2.7.1 Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica, em que a mudança de massa da amostra (perda ou ganho) é estabelecida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A técnica permite descobrir alterações que o aquecimento provoca na massa das substâncias, podendo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. Três modos de TG são comumente usados, como ilustrado na Figura 12:

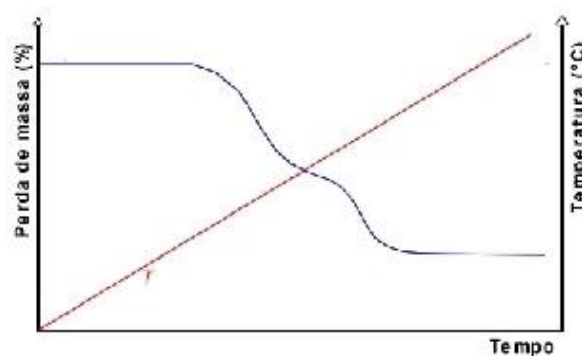
Figura 12 - Tipos de curvas de Termogravimetria



a) TG isotérmica



b) TG quase-isotérmica



c) TG dinâmica

Fonte: Canevarolo Jr. (2007)

- a) TG isotérmica: na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo a temperatura constante. A Figura 12a ilustra um aquecimento rápido até a temperatura T_n ($n = 1,2,3,\dots$) que é mantida constante por um certo intervalo de tempo;
- b) TG quase-isotérmica: em que a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa; a partir do momento ocorre a variação, a temperatura é mantida constante até se obter um novo patamar, característico de massa constante para a amostra, e assim sucessivamente (Figura 12b);
- c) TG dinâmica ou convencional (Figura 12c), em que a amostra é aquecida ou resfriada num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada, de preferência, à razão de aquecimento ou resfriamento linear (CANEVAROLO JR., 2007).

Os experimentos para determinar mudança de massa de um certo material em função

da temperatura ocorrem através de uma termobalança que é um instrumento que possibilita a pesagem contínua de uma amostra (associação forno-balança) (CANEVAROLO JR., 2007).

As curvas de variação de temperatura em função da temperatura, possibilita analisar a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo (IONASHIRO, 2014).

2.7.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

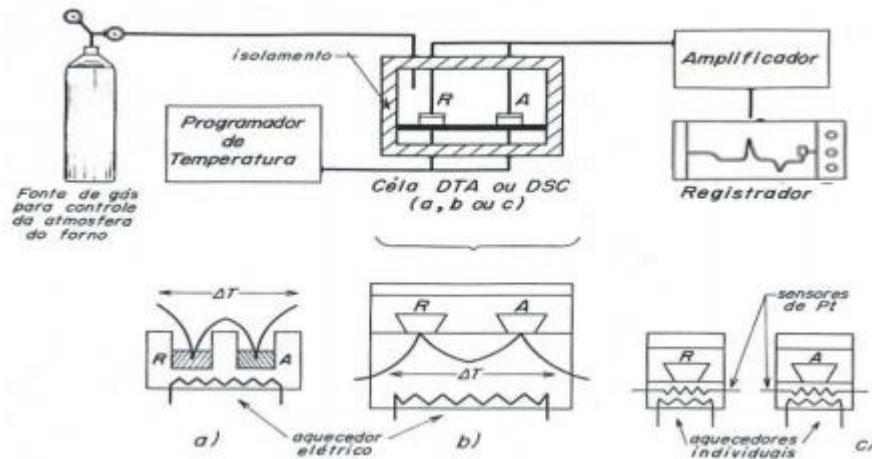
O termo calorimetria exploratória diferencial apresenta dois diferentes tipos de equipamentos que usam o mesmo nome. Estes instrumentos são o DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência. Os limites de temperaturas podem variar de um equipamento para outro, mas geralmente se encontram na faixa de -180 a 725 °C (CANEVAROLO JR., 2007).

a) DSC de fluxo de calor: A propriedade física medida é a diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência (R) ($\Delta T = T_A - T_R$), ao mesmo tempo ambos são medidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. Nesse tipo de DSC, a amostra e a referência são colocadas em cápsulas iguais, situadas em um disco termoeletrico e aquecidas pela mesma fonte de calor. O calor é passado para as cápsulas de amostra e referência por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que ΔT , em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico (CANEVAROLO JR., 2007).

b) O DSC de compensação: É um calorímetro que mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos. A amostra e a referência são aquecidas em fornos separados idênticos, diferentemente do DSC de fluxo de calor. O princípio de funcionamento do equipamento pressupõe que amostra e referência sejam mantidas sempre em condições isotérmicas. Assim, se a amostra sofre mudanças de temperatura promovida por um evento endotérmico ou exotérmico, os termopares identificam a diferença de temperatura entre ela e a referência, e o equipamento, automaticamente, modifica a potência de entrada de um dos fornos (da amostra e da referência), de modo a igualar prontamente a temperatura de ambos. A diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência (dH/dt) é registrada em função da temperatura (T) ou do tempo (t) (CANEVAROLO JR., 2007).

A Figura 13, ilustra um esquema dos equipamentos genéricos das técnicas de DTA e DSC. Aonde é possível também analisar a diferença do DSC com fluxo de calor e o DSC com compensação de potência (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

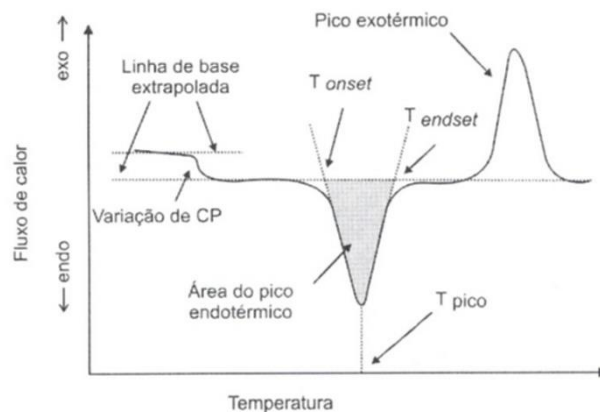
Figura 13 - Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). a) DTA; b) DSC com fluxo de calor; c) DSC com compensação de potência



Fonte: Denari; Cavalheiro (2012)

A representação de uma curva de DSC de fluxo de calor em função da temperatura está representada na Figura 14. A curva de DSC de compensação de potência teria a imagem verticalmente oposta, variando de Cp e pico endotérmico no sentido ascendente (positivo), e o pico exotérmico no sentido descendente (negativo) (CANEVAROLO JR., 2007).

Figura 14 - Apresentação de uma curva DSC



Fonte: Canevarolo Jr. (2007)

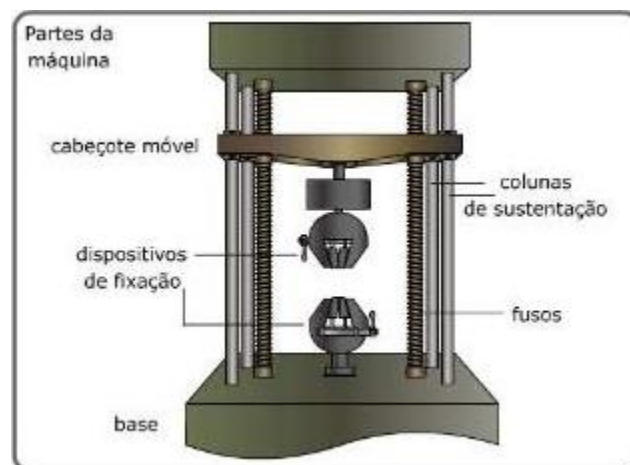
2.8 ENSAIO DE TRAÇÃO

Valores de propriedades mecânicas, como resistência à tração, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem fornecer como base para comparação do desempenho mecânico de diferentes materiais. Como os materiais poliméricos são muito importantes na área científica, devido as exigências, muitas dessas propriedades devem atender na maior parte de suas aplicações, assim como para a avaliar os efeitos da modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes) (CANEVAROLO JR., 2007).

O ensaio de tração é bastante utilizado para obter informações básicas sobre a resistência dos materiais. O ensaio consiste na aplicação de uma carga uniaxial crescente a um corpo de prova especificado, ao mesmo tempo em que são medidas as variações no comprimento (CANEVAROLO JR., 2007).

Nos ensaios de tração, os corpos de prova são presos em dispositivos chamados de garras. As garras são acopladas à travessa móvel da máquina universal de ensaios. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a tensão de tração sustentada pela amostra é registrada pela célula de carga, ambos acoplados à travessa fixa. Na Figura 15, é representado esquematicamente o dispositivo utilizado em ensaios de tração uniaxial e que foi utilizado neste trabalho (CANEVAROLO JR., 2007).

Figura 15 – Dispositivo utilizado em ensaios de tração



Fonte: Grupo CIMM – Centro de Informação Metal Mecânica

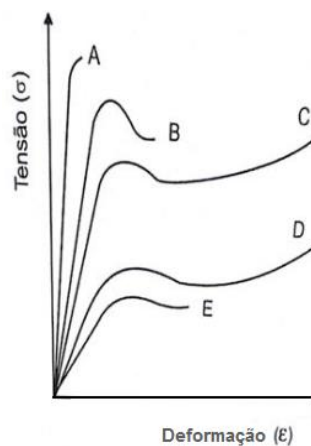
O comportamento da tensão e deformação nos polímeros com taxa constante de carga

aplicada é importante para controle de qualidade, ou nas mudanças de propriedades devido a aditivos adicionados.

Os polímeros possuem comportamento similar na tração e no cisalhamento, porém a magnitude e a extensão para cada curva são diferentes.

Na Figura 16 é possível visualizar um diagrama tensão-deformação específica típico para diversos tipos de termoplásticos em geral.

Figura 16 - Curvas típicas tensão versus deformação obtidas em ensaios de tração para diversos tipos de polímeros classificados de acordo com sua rigidez e tenacidade



Fonte: Canevarolo Jr. (2007)

A curva dos termoplásticos é muito parecida com a dos metais, pois se deformam elasticamente e plasticamente antes de ocorrer a sua ruptura.

A tensão de ruptura, deformação específica e o módulo de elasticidade, podem ser obtidos pelo estudo da relação tensão-deformação como ocorre para os metais, através da relação da equação 5:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Equação (5)}$$

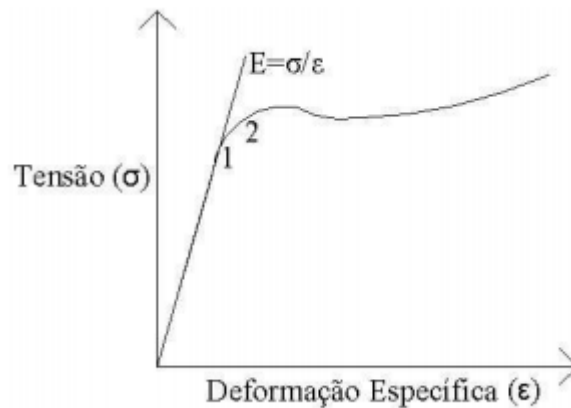
Para obter o módulo de elasticidade (E) divide-se a tensão suportada pelo material pela deformação sofrida pelos mesmo em um determinado ponto da deformação elástica, como a equação 6 apresenta:

$$E = \sigma / \varepsilon \quad \text{Equação (6)}$$

Uma outra forma para se obter o módulo de elasticidade (E) é pela medida da inclinação tangente da curva.

A Figura 17, mostra a deformação específica do diagrama tensão-deformação, até o ponto 1, o material apresenta um comportamento linear-elástico, nesta região, a deformação sofrida volta ao normal após a retirada da carga. Esta deformação é pequena e é associada com os movimentos das ligações interatômicas entre os átomos das moléculas do polímero. Este tipo de deformação é recuperado instantaneamente após a retirada da carga, não ficando nenhuma deformação permanente nas moléculas.

Figura 17 - Diagrama tensão versus deformação específica para termoplásticos



Fonte: Canevarolo Jr. (2007)

No entanto, entre os pontos 1 e 2 do diagrama da figura 16, a deformação é ligado com o movimento parcial das cadeias de moléculas do material, quando sofre uma carga. A deformação é recuperada, mas não instantaneamente. Embora essa acontece com a ultrapassagem do limite de proporcionalidade, não há uma deformação permanente com a modificação dos arranjos intermoleculares. Este tipo de deformação é descrito pela recuperação e pela não linearidade e é muito comum no estado elástico. Após o ponto 2, o limite de elasticidade do material é ultrapassado ocorrendo o deslocamento das moléculas uma em relação as outras, produzindo uma deformação de característica permanente e irreversível (Fonte: CANEVAROLO JR., 2007).

Para encontrar a tensão limite de escoamento pode se utilizar dois métodos. O primeiro método, considera a tensão de escoamento como sendo 0,02 do campo de deformação

específica (SQUENAL, 2002).

O segundo método para encontrar a tensão de limite de escoamento é definido pela razão da tensão total da deformação, adotando com um valor de aproximadamente 50% ou 70% do módulo de elasticidade (SQUENAL, 2002).

Nos materiais poliméricos, o coeficiente de Poisson é encontrado pela redução da seção horizontal sendo a razão entre a deformação transversal (contração) sofrida pelo corpo de prova, pela deformação longitudinal (alongação). Para os polímeros frágeis o valor do coeficiente é em torno de 0,3; já para polímeros mais flexíveis o valor é de aproximadamente 0,45 (SQUENAL, 2002).

O diagrama tensão-deformação é utilizado como uma referência para as propriedades mecânicas tanto dos polímeros, mas como de qualquer outro material. Sabendo que materiais duros têm maiores módulos de elasticidade que materiais moles; e materiais resistentes têm tensão de ruptura maior que materiais frágeis; e que materiais tenazes aguentam maiores deformações com maior carga (SQUENAL, 2002).

3 OBJETIVO

Verificar a influência dos aditivos colorantes (pigmento, masterbatch e alvejante) nas propriedades mecânica e térmicas no PVC rígido e realizar um estudo comparativo entre eles, fazer análise estatística para uma futura aplicação em uma empresa de extrusão de plásticos.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para este trabalho será realizado ensaio mecânico e análise térmica e posteriormente uma análise estatística para comparação.

Em relação ao ensaio mecânico será realizado ensaio de tração para que possa analisar propriedades como resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade.

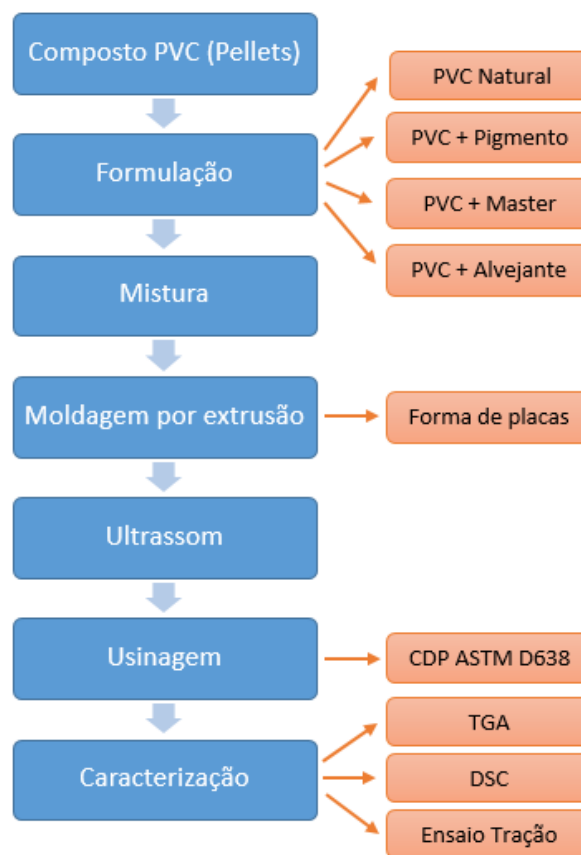
No entanto, para análise térmica serão realizados dois ensaios, a Termogravimetria (TGA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Em relação a TGA, será analisada a temperatura de degradação do PVC entre as diferentes amostras. No DSC, a propriedade avaliada foi a temperatura de transição vítra (T_g), que é um importante parâmetro para avaliar efeitos de plastificação interna ou externa de sistemas poliméricos.

Será realizado um estudo estatístico utilizando o programa Minitab®, para uma comparação mais precisa estatisticamente, podendo analisar os efeitos de cada polímero no PVC, utilizando a análise ANOVA.

4 MATERIAS E MÉTODOS

Os métodos desenvolvidos para atingir os objetivos propostos neste trabalho foram realizados de acordo com o fluxograma da Figura 18, a seguir.

Figura 18 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho



Fonte: Autor

4.1 OBTENÇÃO DA RESINA DE PVC

A resina de PVC usada foi obtida na Perficamp Ltda – Perfis e Tubos Plásticos, na cidade de Campinas/SP. A resina usada foi a Resina SP 1000 K65.

Na Tabela 5 a seguir, segue-se as características sobre a resina utilizada:

Tabela 5 - Características da resina SP 1000 K65

K-Value	65
Viscosidade	106 ml/g
Número de partículas de impureza	≤ 30
Densidade aparente	≥ 0,45 g/ml
Whiteness	≥ 74%
Valor da absorvência do plastificante da resina (100 g)	16
Cloro residual	≤ 5 mg/kg

Fonte: Adaptado de Qingdao Baian Rubber and Plastic Co., Ltd.

4.2 ADITIVOS UTILIZADOS

Os aditivos utilizados neste trabalho foram um tipo de alvejante, um masterbatch e dois tipos de pigmentos

O alvejante foi o Dust Free LMP BL 2121 Azul[®] fabricado pela Agilcor Vinilcor Ind. Com. Exp. de Plásticos e Derivados Ltda.

O masterbatch utilizado foi o Masterbatch Branco fabricado pela Karina Ind. E Com. De Plásticos Ltda.

Por fim, os dois tipos de pigmentos utilizados foram o Amarelo Y1404[®], de coloração amarela, outro pigmento usado foi o Vermelho FCI3080[®], ambos fabricados pela Multicel Pigmentos Indústria e Comércio Ltda. Outro pigmento foi o dióxido de titânio rutilo (RKb₂), fabricado pela Estiloquímica Distribuidora de Produtos Químicos Ltda. O dióxido de rutilo é um pigmento branco amplamente utilizado para promover alvura, reflectância e opacidade aos produtos como tintas imobiliárias, automotivas, masterbatches, compostos termoplásticos, plásticos de engenharia, etc. Particularmente o tipo rutilo possui alta resistência a descoloração por raios ultra-violeta.

Foram utilizados dois plastificantes, o DIBP (Diisobutilftalato) e óleo de soja

epoxidado. Como lubrificante foi usado o estearato de zinco. E por último o BM 137[®] (Bário/Cádmio) utilizado como estabilizante térmico todos obtidos da Inbra – Aditivos para Plásticos e Borracha.

4.3 FORMULAÇÃO E MISTURA

Para a produção dos compostos primeiramente foi feita as formulações dos quatro tipos de compostos, para a produção das amostras. As Tabelas 6,7,8 e 9 mostram a formulação para a produção do composto de PVC com masterbatch, PVC com alvejante, PVC com pigmento e PVC natural.

Tabela 6 - Formulação PVC com masterbatch

100 kg	Resina SP 1000 K65 [®]
50 kg	DIBP
10 kg	Óleo de soja epoxidado
2 kg	Estearato de zinco
3 kg	BM 137 (Ba/Cd) [®]
100 kg	TiO ₂ Rutilo

Tabela 7 - Formulação PVC com alvejante.

100 kg	Resina SP 1000 K65 [®]
50 kg	DIBP
10 kg	Óleo de soja epoxidado
2 kg	Estearato de zinco
3 kg	BM 137 (Ba/Cd) [®]
100 kg	TiO ₂ Rutilo
1 kg	Alvejante Dust Free [®]

Tabela 8 - Formulação PVC com pigmento (Cor Ovo)

100 kg	Resina SP 1000 K65 [®]
50 kg	DIBP
10 kg	Óleo de soja epoxidado
2 kg	Estearato de zinco
3 kg	BM 137 (Ba/Cd) [®]
50 kg	TiO ₂ Rutilo
1,4 kg	Amarelo Y1404 [®]
0,120 kg	Vermelho FCI 3080 [®]

Tabela 9 - Formulação PVC natural

100 kg	RE 82 Marfim [®]
--------	---------------------------

Após o processo de formulação e separação dos materiais ocorre a mistura de deles. Para este trabalho o misturador usado para a preparação foi um Misturador Plasmachine 100 litros, fabricado pela Plasmachine Máquinas para Plásticos Ltda, disponível no laboratório da Perficamp Ltda – Perfis e Tubos Plásticos. A imagem do misturador é apresentada pela Figura 19 a seguir.

Figura 19 - Misturador Plasmachine 100 Litros



Fonte: Autor

A mistura dos materiais ocorre a uma velocidade 1750 rpm e uma temperatura de aproximadamente 110°C.

4.4 MOLDAGEM POR EXTRUSÃO

As moldagens das placas de PVC foram produzidas por uma extrusora dupla rosca paralela de diâmetro 75 mm, disponível na Perficamp Ltda – Perfis e Tubos Plásticos. Extrusora fabricado pala Bausano do Brasil, mostrada na Figura 20.

Primeiramente, após as misturas, os compostos de PVC com pigmento e PVC com alvejante foram levados para a extrusora para uma etapa de granulação, para uma facilitação no processo da moldagem por extrusão das placas em seguida. O PVC com masterbatch e o PVC natural já estavam em forma de pellets e não precisaram passar pela granulação.

Após a granulação os compostos foram levados para a extrusora para sofrer a moldagem final.

Figura 20 - Extrusora Dupla Rosca usada para a fabricação das amostras



Fonte: Autor

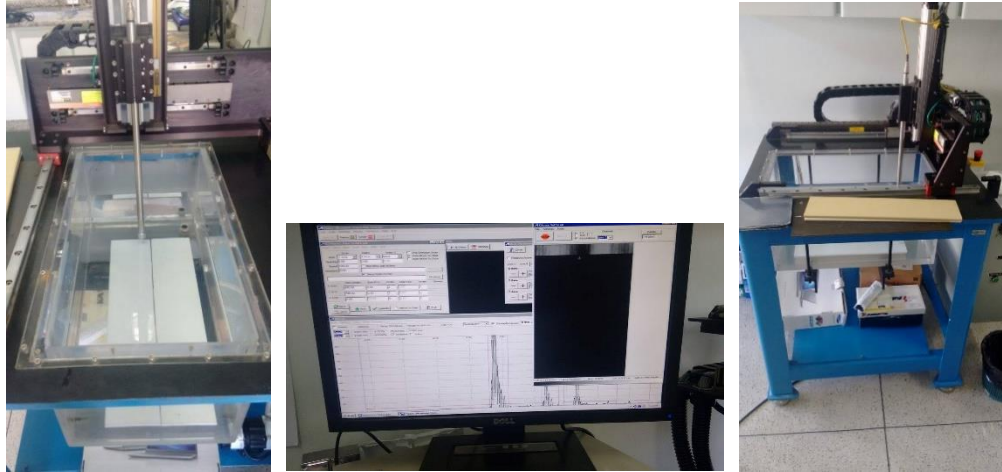
4.5 ULTRASSOM

As placas obtidas foram analisadas em um equipamento de ultrassom da Matec Instrument Companies, disponível no Laboratório de Polímeros da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) na Faculdade de Engenharia em Guaratinguetá. Foram analisadas as quatro placas provenientes do processo de extrusão.

Foram analisadas a heterogeneidade ou homogeneidade das placas com os seus respectivos aditivos.

As imagens da Figura 21 a seguir são da máquina de ultrassom utilizada no trabalho.

Figura 21 - Máquina de ultrassom usada no trabalho



Fonte: Autor

4.6 USINAGEM

Para a etapa de caracterização, para realizar o ensaio de tração, as placas obtidas tiveram que sofrer um processo de usinagem, para que as amostras para o ensaio estivessem conforma a norma ASTM D638 (Tipo II), utilizando a fresadora CNC disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) na Faculdade de Engenharia em Guaratinguetá.

Figura 22 – Fresadora CNC



Fonte: Autor

4.7 CARACTERIZAÇÃO

4.7.1 Ensaio de tração

Os corpos-de-prova obtidos foram analisados em um equipamento Shimadzu AG-X Plus (Figura 25) e no programa Trapezium X, disponíveis no Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) na Faculdade de Engenharia em Guaratinguetá. Foram analisados para cada tipo de PVC três corpos-de-prova (Figura 23), escolhidos da parte intermédia do processo de usinagem, com dimensões de acordo com as normas ASTM D638, apresentada na Figura 24. As propriedades analisadas foram resistência a tração, alongamento e módulo de elasticidade.

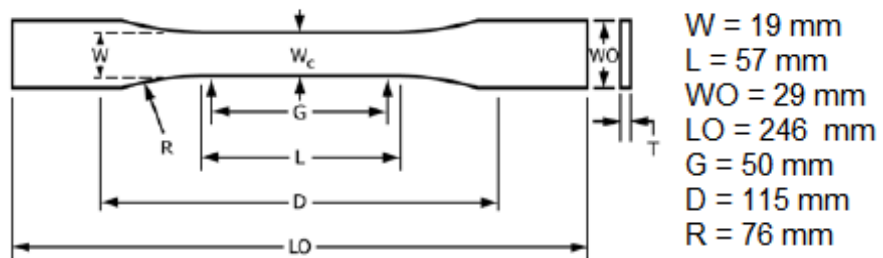
O ensaio foi realizado a uma velocidade de 5 mm/min com célula de carga de 50kN.

Figura 23 - Corpos-de-prova para ensaio de tração



Fonte: Autor

Figura 24 - Dimensões dos corpos-de-prova conforme norma ASTM D638



Fonte: Adaptado ASTM D 638

Figura 25 - Equipamento Shimadzu AG-X



Fonte: Autor

4.7.2 Termogravimetria (tga)

Na termogravimetria as amostras foram analisadas em uma termobalança Seiko modelo TGA-50, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) na Faculdade de Engenharia em Guaratinguetá, nas seguintes condições de acordo com as normas ASTM E2550:

- Massa da amostra: 5 mg
- Temperatura de 25°C A 600°C
- Sobre fluxo de nitrogênio 20 ml/min.
- Taxa de aquecimento de 10°C/min.

A análise foi aplicada aos quatros diferentes PVC e seus aditivos desenvolvidos nesse estudo.

4.7.3 Calorimetria exploratória diferencial (dsc)

Na calorimetria exploratória diferencial foram analisadas em um DSC da TA Instruments, modelo Q20, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) na Faculdade de Engenharia em Guaratinguetá, nas seguintes condições, de acordo com as normas ASTM D3418:

- Massa da amostra: 5 mg
- Sob fluxo de nitrogênio: 20 ml/min
- Temperatura aquecimento: 25°C até 240°C
- Temperatura resfriamento: 240°C até 0°C
- Taxa aquecimento: 10°C/min
- Taxa resfriamento: 50°C/min

A análise foi aplicada aos quatros diferentes PVC e seus aditivos desenvolvidos nesse estudo.

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados individuais da caracterização das amostras de PVC com alvejante, masterbatch, pigmento e sem o uso de aditivos encontram-se avaliados dentro das técnicas convencionais de Análise de Variância (ANOVA) e de determinação de intervalos de confiança.

A análise de variância (ANOVA) testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais. Análises ANOVA testam a importância de um ou mais fatores comparando as médias das variáveis de resposta em diferentes níveis dos fatores. A hipótese nula afirma que todas as médias das populações (médias dos níveis dos fatores) são iguais, enquanto a hipótese alternativa afirma que pelo menos uma é diferente (MINITAB, 2016).

Para efetuar uma ANOVA, é necessário haver uma variável de resposta contínua e pelo menos um fator categórico com dois ou mais níveis. As análises ANOVA exigem dados de populações aproximadamente normalmente distribuídas com variâncias iguais entre fatores. Entretanto, o procedimento ANOVA funciona bem mesmo quando a pressuposição de normalidade é violada, exceto quando uma ou mais distribuições são altamente assimétricas ou quando as variâncias são muito diferentes. Transformações do conjunto de dados original podem corrigir essas violações (MINITAB, 2016).

O nome "análise de variância" é baseado na abordagem na qual o procedimento usa variâncias para determinar se as médias são diferentes. O procedimento compara a variância entre as médias do grupo à variância dentro dos grupos como para determinar se os grupos são toda parte de uma população maior ou populações separadas com características diferentes (MINITAB, 2016).

Para este trabalho foi utilizado o programa Minitab® 2016 para realizar a análise estatística das amostras.

4.9 MICROGRAFIA DO PVC

A micrografia do PVC foi utilizada o Microscópio Zeiss, modelo Stemi 2000, a uma ampliação de 50x. O microscópio estava disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) na Faculdade de Engenharia em Guaratinguetá.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

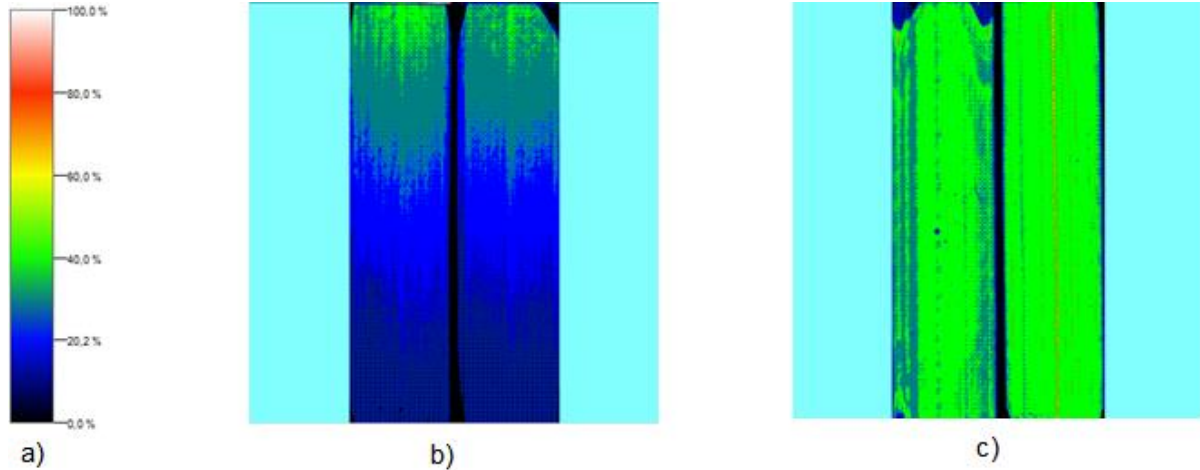
5.1 OBTENÇÃO DO PVC

Inicialmente foram obtidas quatro placas de PVC, cada uma com um diferente tipo de aditivo, mas todas com mesmo comprimento, largura e espessura (50 cm x 13 cm x 1 cm), todas pelo processo de extrusão. A velocidade da extrusora para o processamento foi de 1400 rpm, e uma temperatura de aproximadamente 170°C.

5.2 ANÁLISE POR ULTRASSOM

A análise por ultrassom foi feita nas placas de PVC antes de elas serem usinadas em corpos de prova para os ensaios de tração. Foi usado uma frequência de 2,25 MHz e 8 dB em cada placa. O que foi observado é que todas as amostras estavam muito homogêneas, apenas com diferença em relação a passagem de ondas de uma placa para a outra. Nas Figuras 26 apresentam o ultrassom das placas de PVC com os aditivos e a escala de passagem de ondas, observa-se que a análise com masterbatch e alvejante apresenta imagens muito parecidas, devido a mesma quantidade de passagem de ondas bem uniforme pelas placas, de aproximadamente 20,2%. E no caso do pigmento e natural também, apresentam imagens também muito parecidas, pois a passagem de ondas entre as duas placas são praticamente iguais, mas com a diferença de uma maior passagem das ondas pelas amostras de PVC com pigmento e PVC natural, de aproximadamente 40,0%, análises baseadas na escala de passagem de ondas, apresentada na Figura 26.

Figura 26 - Escala de passagem de ondas. a) Escala de passagem de ondas; b) Placa PVC com alvejante (esquerda) e PVC com masterbatch (direita) (Eco de fundo); c) Placa PVC com pigmento (esquerda) e PVC natural (direita) (Eco de fundo)

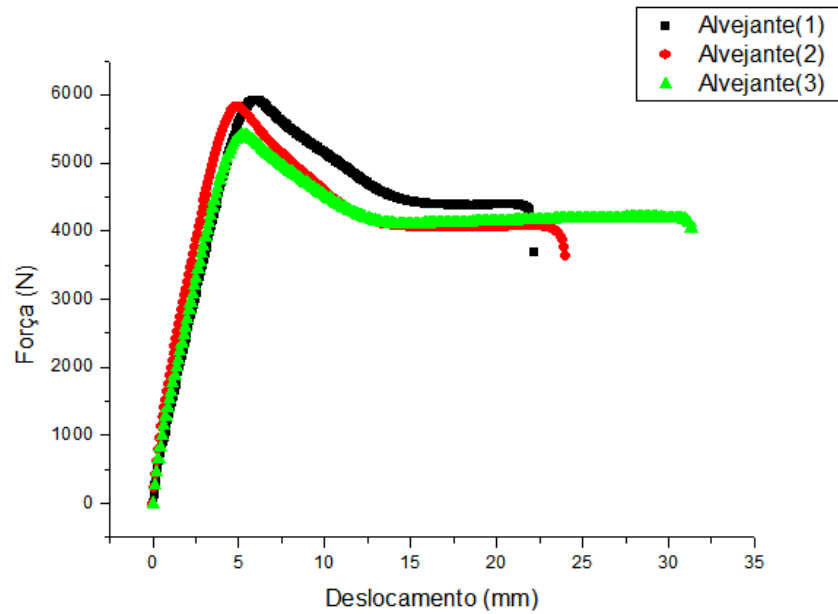


Fonte: Autor

5.3 ENSAIO DE TRAÇÃO DO PVC

As Figuras 27, 28, 29 e 30 a seguir apresentam a curva Força x Deslocamento para o PVC e seus diferentes aditivos, de maneira de ilustrar o comportamento mecânico dos diferentes tipos de PVC, todos os gráficos foram obtidos utilizando o programa Origin 7.0®. A

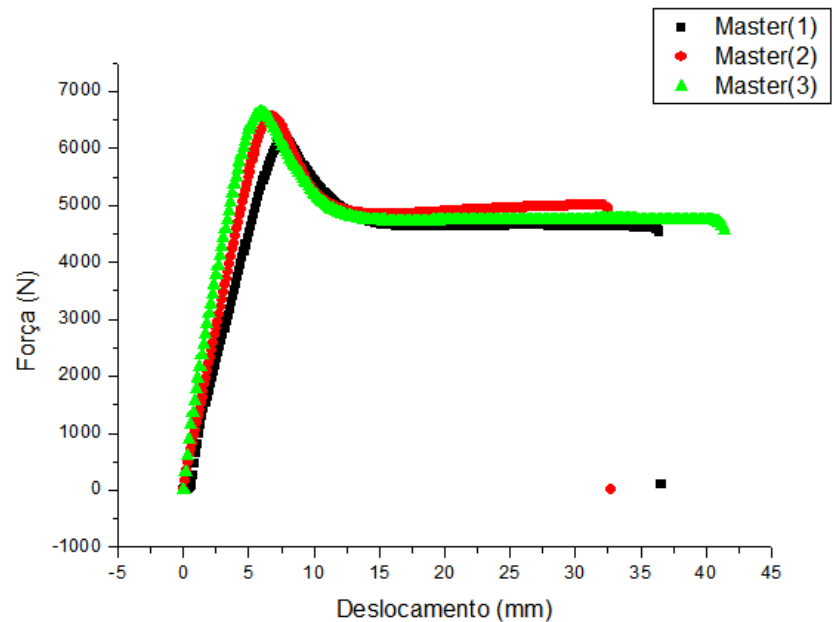
Figura 27 apresenta o comparativo entre as três amostras de PVC com alvejante



Fonte: Autor

A Figura 28 apresenta o comparativo entre as três amostras de PVC com masterbatch:

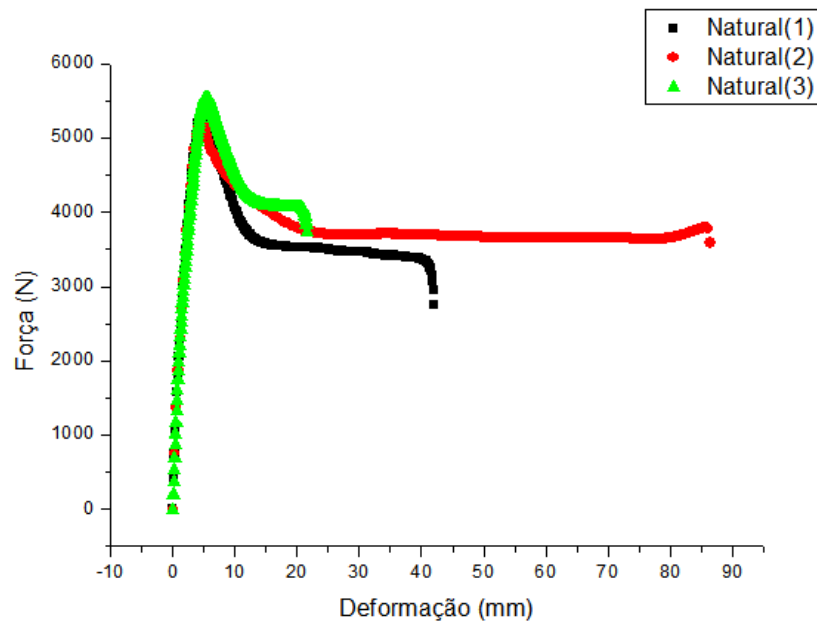
Figura 27 - Curvas Força x Deslocamento entre as três amostras de PVC com masterbatch



Fonte: Autor

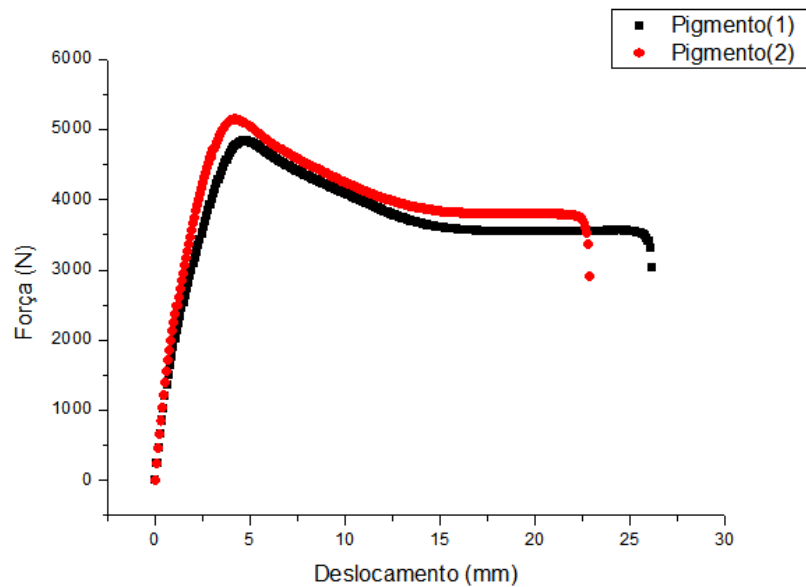
A Figura 29 apresenta o comparativo de três amostras de PVC natural.

Figura 28 - Curvas Força x Deslocamento entre as três amostras de PVC natural



Fonte: Autor

E na Figura 30 está o comparativo de duas amostras de PVC com pigmento, todas as amostras com o mesmo teor de pigmento.



Fonte: Autor

Analisando as curvas foi possível observar o comportamento característico de um material plástico, apresentando deformação elástica inicial, seguido por escoamento e por uma região de deformação plástica.

Os dados obtidos no ensaio de tração das amostras de PVC obtidas, estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados obtidos no ensaio mecânico das amostras de PVC

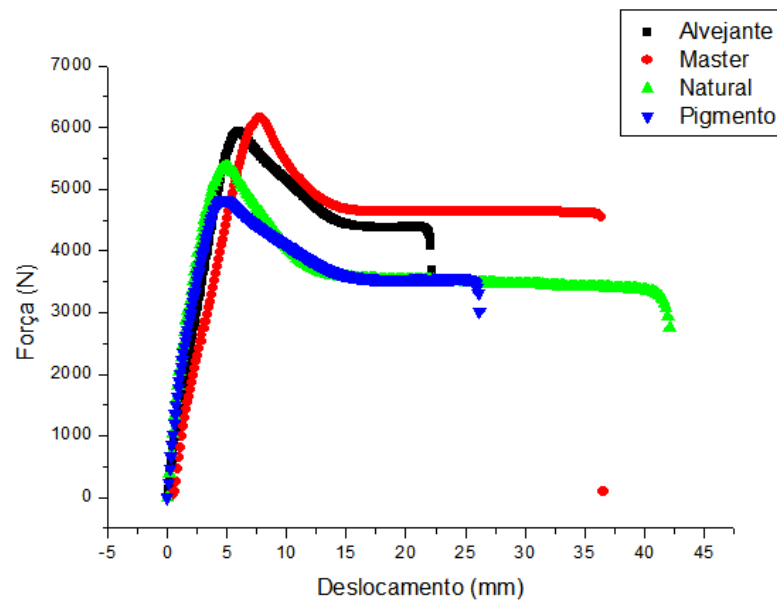
Propriedades	Alvejante	Masterbatch	Natural	Pigmento	Desvio Padrão
Força Máxima (N)	5719,32	6447,85	5382,52	4988,45	619,04
Tensão máxima (MPa)	39,67	43,38	36,67	33,49	4,22
Máximo deslocamento (mm)	5,39	6,85	4,97	4,43	1,04
Força Ruptura (N)	3629,20	4322,69	2808,56	2975,89	690,15
Tensão de Ruptura (MPa)	25,12	29,08	19,14	19,99	4,65
Deslocamento ruptura (mm)	25,87	36,89	50,13	24,57	11,88

Fonte: Autor

Observa-se que as curvas entre as próprias amostras não variam, tendo uma deformação muito parecida entre eles. Apenas no ensaio das amostras de PVC natural podemos analisar um grande deslocamento na amostra 2, algo muito diferente das outras duas amostras que estão parecidas. O fato disto pode ter sido ocasionada provavelmente pelo um escorregamento da amostra nas garras do equipamento.

Agora analisando cada curva e fazendo um comparativo as curvas médias de todas as quatro amostras, pode ser observar uma diferença na deformação entre elas, apresentado na Figura 31 a seguir:

Figura 29 – Curvas Força x Deslocamento entre os quatro tipos de PVC



Fonte: Autor

Analisando os PVC com os aditivos observou que o uso de aditivo influencia na resistência do material em relação ao PVC natural.

Pode ser observado pelo gráfico da Figura 31 e pela Tabela 11 a seguir, que o PVC natural, que é sem o uso de aditivos, e que iremos usar como parâmetro sofre um maior alongamento que as outras amostras, além de uma carga menor para causar a ruptura da amostra, representando isso que o não uso de aditivos promove uma maior elasticidade do material, deixando o menos rígido.

O PVC com masterbatch apresentou a maior resistência entre todas as amostras, com a maior carga de força para o máximo deslocamento e uma força e tensão de ruptura maior que todas as outras amostras, e o PVC com pigmento e o PVC com alvejante tiveram propriedades com valores muito próximos. A Tabela 11 a seguir apresenta a média das propriedades mecânicas de cada amostra.

Tabela 11 - Propriedades mecânicas dos PVC com seus aditivos

	PVC natural	PVC com Pigmento	PVC com Masterbatch	PVC com alvejante	Desvio Padrão
Resistência a tração (MPa)	37,49	33,50	43,40	39,56	4,13
Alongamento (%)	11,59	4,34	8,82	4,21	3,61
Módulo de elasticidade (GPa)	3,71	3,87	1,99	2,36	0,95

Fonte: Autor

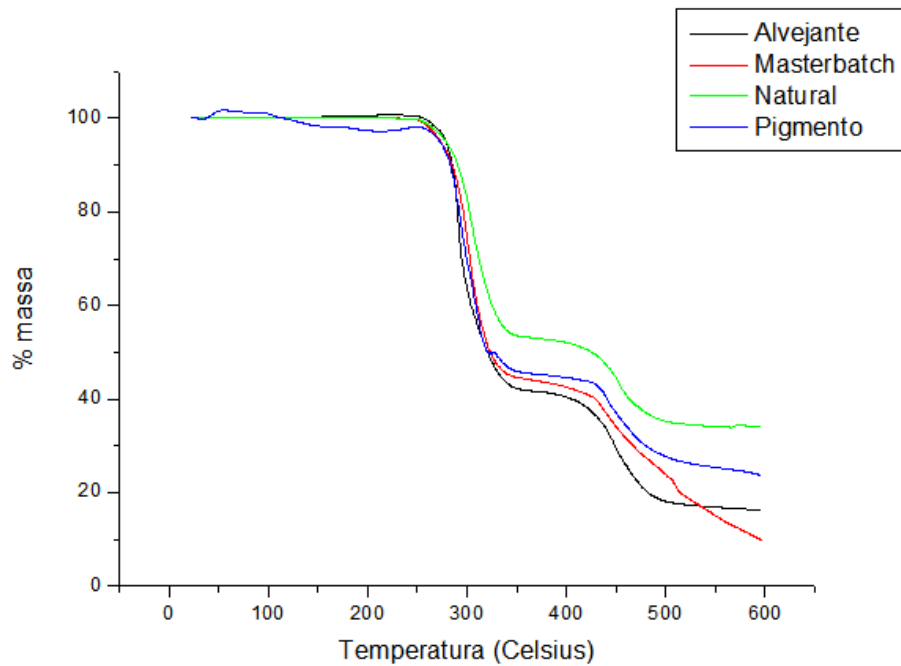
5.4 ANÁLISE TÉRMICA DO PVC

5.4.1 Termogravimetria (TGA)

As amostras de PVC natural e PVC com aditivos foram analisadas por termogravimetria com o objetivo de avaliar a influência dos aditivos na estabilidade e nas propriedades térmicas do PVC.

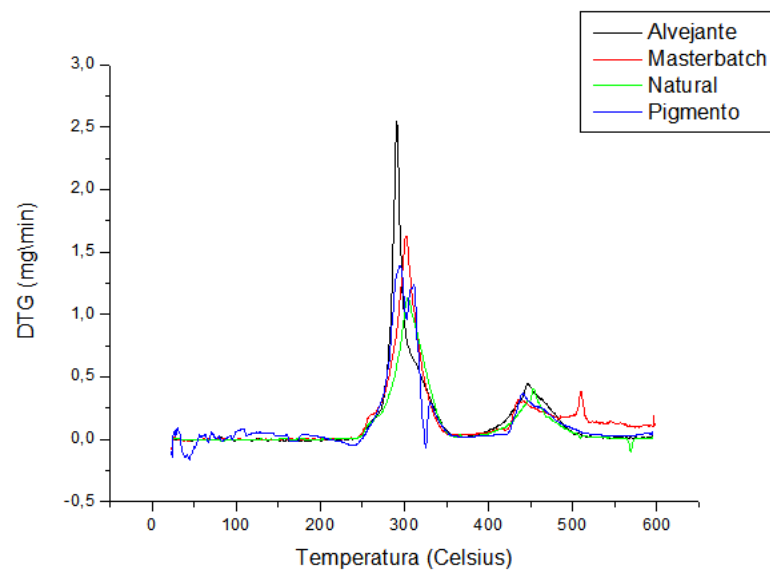
Na Figura 32 são mostradas as curvas TGA e na Figura 33 as curvas DTG das amostras de PVC natural e PVC com aditivos, todos gráficos foram obtidos usando o programa Origin 7.0®.

Figura 30 - Curvas de TGA



Fonte: Autor

Figura 31 - Curvas DTG



Fonte: Autor

Na Figura 33, da curva de DTG, podem ser observados 2 picos de decomposição do PVC. O primeiro pico na faixa de 250-350°C, apresenta a maior perda de massa, que é em torno de 45% e representa a dehidrocloração do polímero, e da crescente quantidade de HCl, e de

substitutos aromáticos que vão se formando, sendo o pico máximo o PVC com alvejante que perde mais massa, mas em uma menor temperatura que as outras três amostras. O segundo pico está localizado entre 400-520°C e apresenta uma perda de massa aproximadamente 20%, que representa à formação de tolueno, junto de pequenas quantidades de alquilas aromáticas e à produção de um resíduo carbonizado (MIRANDA et al., 1999).

No entanto, 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 (certa quantidade de HCl liberado, ou uma certa intensidade de cor desenvolvida). Caso a degradação seja tratada como um processo unificado, teoricamente ativado, pode-se escrever uma relação do tipo Arrhenius na forma da Equação 7 abaixo:

$$t = t_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

Equação (7)

Onde t é o tempo necessário para início da degradação; t_0 é uma constante; E é a energia de ativação para a degradação térmica do PVC nas condições e/ou composições propostas; R é a constante ideal dos gases; e T é a temperatura na escala absoluta (temperaturas inferiores a 100°C). A energia de ativação para a degradação térmica do PVC é da ordem de 160 a 180 kJ/mol, a depender da atmosfera na qual se avalia o processo (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

Pode-se analisar que a temperatura de degradação aumenta com os aditivos, comparado com o PVC Natural, isto ocorre devido a presença dos aditivos colorantes, estabilizantes térmicos promovendo um aumento da temperatura de degradação. A presença dos aditivos colorantes apresenta um ponto de “resistência” a degradação, pois as duplas ligações presentes exigem uma maior energia para serem quebradas.

Os parâmetros de decomposição térmica das amostras de PVC estão descritos nas Tabela 12 e Tabela 13.

Tabela 12 - Temperatura de degradação do PVC

Amostra	Temperatura de degradação
PVC Natural	233,6 °C
PVC com Alvejante	250,1 °C
PVC com Masterbatch	252,1 °C
PVC com Pigmento	249,3 °C

Tabela 13 - Perda de massa e picos de degradação para as amostras de PVC

Amostra	ΔT (°C)	T_{pico} (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
PVC natural	250-350	303,2	46,6	34,2
	400-520	453,5	17,6	
	520-600		1,6	
PVC com masterbatch	250-350	301,4	54,7	9,9
	400-520	435,1	4,3	
	520-600		31,1	
PVC com alvejante	250-350	290,9	57,9	16,3
	400-520	445,9	23,6	
	520-600		2,2	
PVC com pigmento	250-350	295,2	50,2	24,2
	400-520	439,8	5,8	
	520-600		19,8	

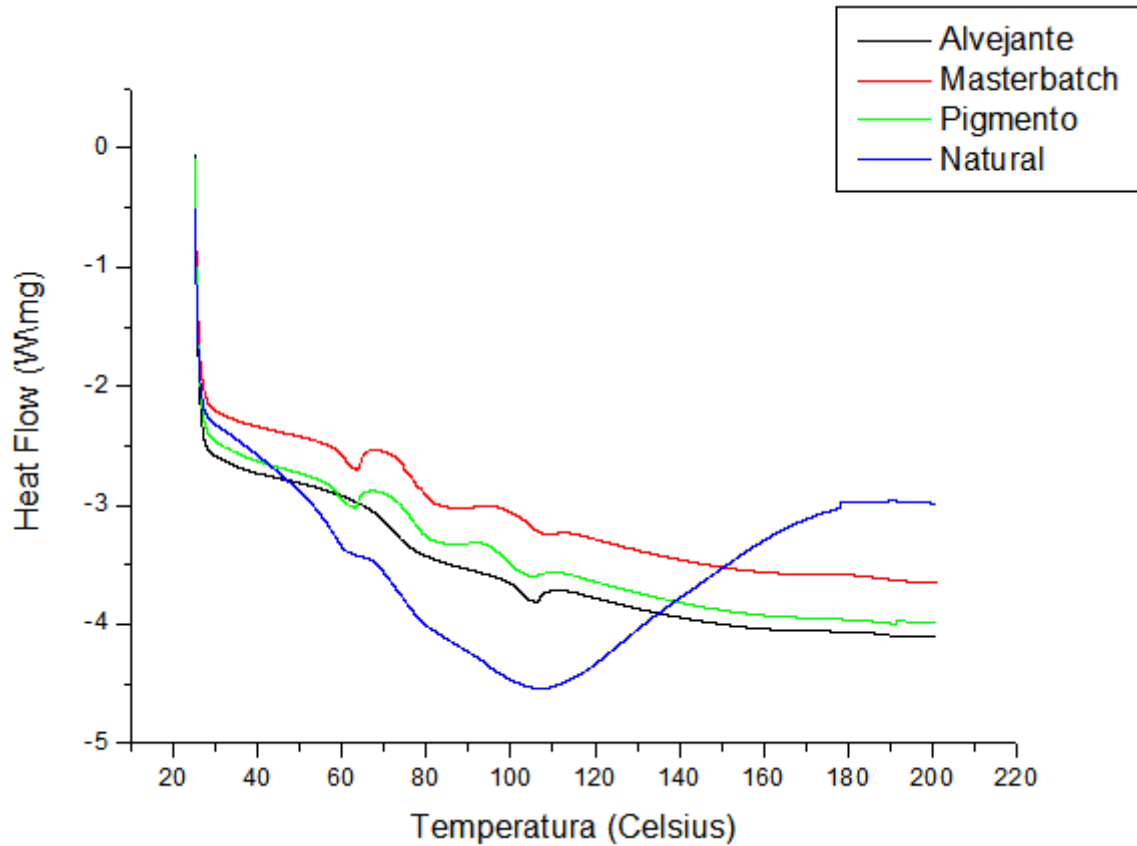
Fonte: Autor

5.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras de PVC natural e PVC com aditivos foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial com o objetivo de avaliar a influência dos aditivos na estabilidade e nas propriedades térmicas do PVC. Conforme a norma ASTM D3418, o ciclo aquecimento/resfriamento foi repetido duas vezes, com a finalidade de eliminar a história térmica do material polimérico. De posse das curvas de DSC, a transição vítrea (T_g) dos materiais puderam ser determinadas.

A transição vítrea (T_g) é um importante parâmetro para a caracterização de polímeros, principalmente para avaliar efeitos de plastificação interna ou externa de sistemas poliméricos. Na Figura 34, as transições de interesse puderam ser observadas nos quatro diferentes tipos de PVC.

Figura 32 - Curva DSC para PVC e seus aditivos



Fonte: Autor

As curvas obtidas por esta técnica representam a quantidade de energia fornecida para o sistema. Assim, as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação. Em uma curva típica de DSC, três tipos básicos de transformação podem ser detectados: transformações endotérmicas, exotérmicas e transições de segunda ordem.

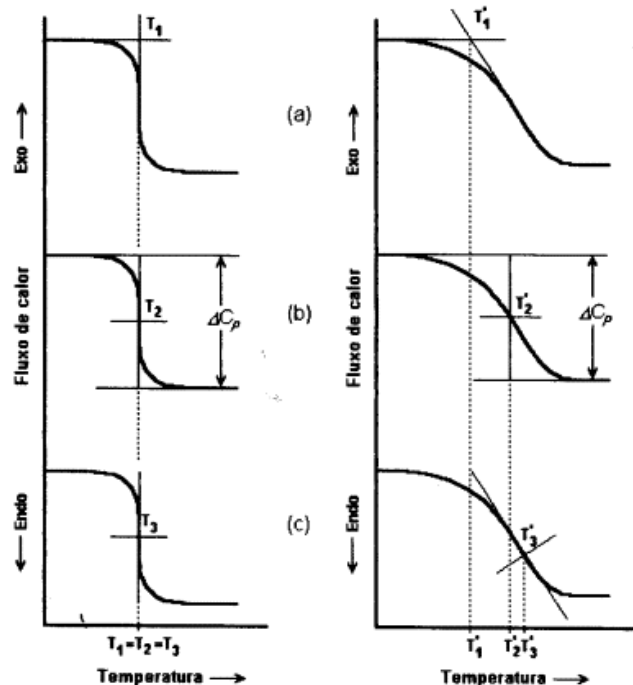
Como os polímeros em questão são amorfos, estes não apresentam temperatura de fusão cristalina, T_m , portanto, através das curvas de DSC, somente a T_g dos materiais foi determinada.

O valor da T_g pode ser determinado por três métodos distintos, como mostrado na Figura 36: (a) no início da transição, T_1 ; (b) na meia altura dos prolongamentos, T_2 ; e (c) no ponto de inflexão da curva, T_3 . O início da transição é tomado a partir da interseção dos prolongamentos da descontinuidade. A meia altura dos prolongamentos diz respeito ao

prolongamento das linhas tangentes à curva antes e após a transição, traçando-se uma perpendicular a estes prolongamentos, a qual é cortada ao meio pela curva de DSC. O ponto de inflexão é aquele no qual a descontinuidade é máxima.

Nas curvas à esquerda da Figura 35, observa-se que praticamente não há variação no valor da temperatura tomada pelos três métodos distintos. Porém, normalmente, ocorre uma variação na temperatura de transição em função do método de determinação utilizado, como ilustram as curvas à direita. Isto é, dependendo do método utilizado, o valor obtido para T_g será diferente.

Figura 33 - Métodos de determinação de T_g em curvas DSC



Fonte: Farfan Del Carpio (2009)

Analisando a Figura 35, observa-se uma queda na temperatura da transição vítrea dos PVC com aditivos (alvejante, masterbatch e pigmento) em relação ao PVC natural. Conforme a literatura, a T_g do PVC natural está de acordo. A Tabela 14 apresenta as temperaturas de transição vítrea das quatro amostras.

Tabela 14 - Temperaturas de transição vítrea

Amostra	Temperatura transição vítrea
PVC Natural	79,32 °C
PVC com Alvejante	73,16 °C
PVC com Masterbatch	74,59 °C
PVC com Pigmento	76,87 °C

Fonte: Autor

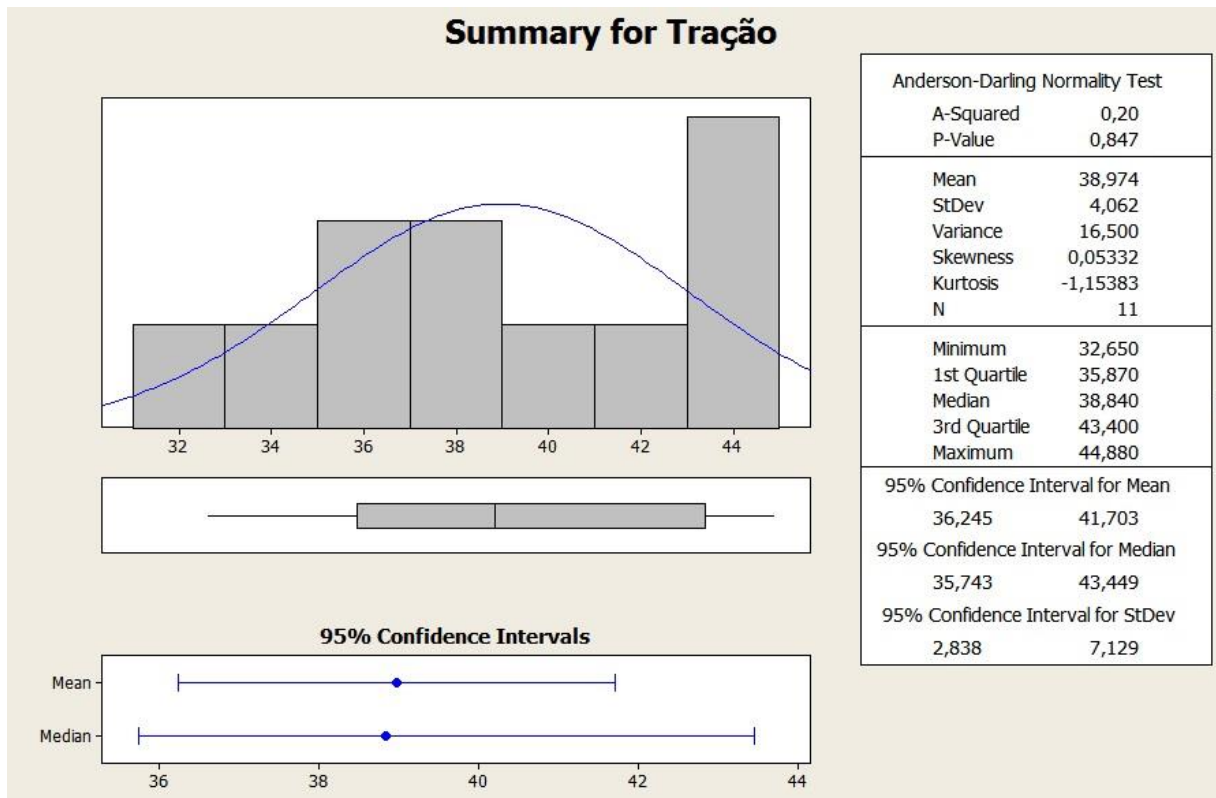
Esta queda nas temperaturas de T_g se deve a presença dos aditivos. Pois eles promovem uma separação entre as cadeias poliméricas e um com aumentando a mobilidade geral. Conseqüentemente enfraquecendo as interações intermoleculares do polímero, reduzindo assim sua T_g .

5.4.3 Análise estatística

Para a análise estatística, primeiramente foi realizada a análise dos ensaios de tração, para analisar a comparação e a influência dos aditivos nas propriedades mecânicas do PVC. A comparação é realizada comparando as amostras entre si, e analisando o efeito dos aditivos comparados com a amostra de PVC natural. O índice de significância foi de 95% usado para as análises.

Em relação à resistência à tração, pode-se analisar com as ferramentas estatísticas utilizadas pelo programa Minitab® 2016 que existe uma influência do PVC com masterbatch e do PVC com pigmento em relação ao PVC natural. A Figura 36 demonstra que os dados obtidos são normais e os intervalos de confiança.

Figura 34 - Sumário de dados estatísticos para resistência à tração



Fonte: Autor

Portanto para que os dados tenham influência valores das amostras deveriam estar fora dos intervalos de confiança. Devido a análise da ANOVA, na Figura 37, pode-se observar que existe influência dos aditivos, e o Boxplot na Figura 38 revela quais são os aditivos que influenciam na resistência mecânica.

Figura 35 - ANOVA para resistência à tração

One-way ANOVA: Tração versus PVC

Source	DF	SS	MS	F	P
PVC	3	127,02	42,34	7,80	0,012
Error	7	37,98	5,43		
Total	10	165,00			

S = 2,329 R-Sq = 76,98% R-Sq(adj) = 67,12%

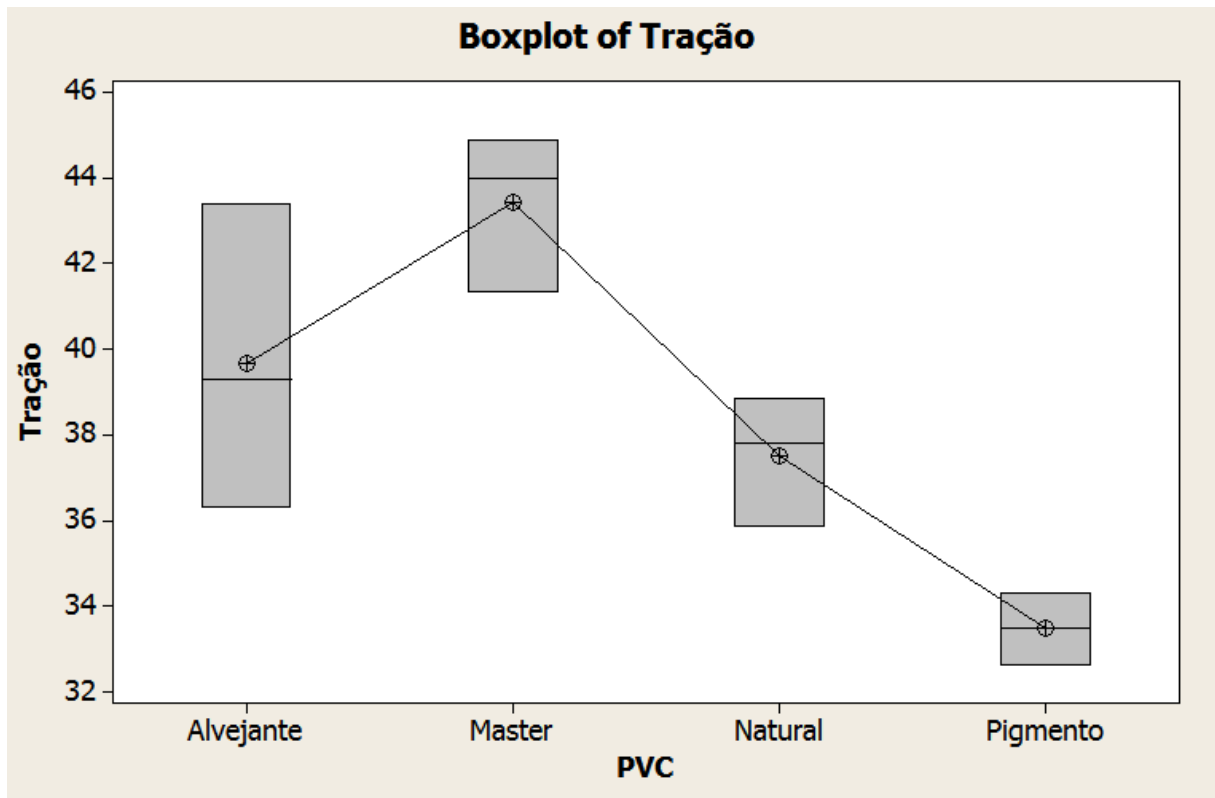
Level	N	Mean	StDev	Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev
Alvejante	3	39,667	3,556	(-----*-----)
Master	3	43,407	1,836	(-----*-----)
Natural	3	37,503	1,507	(-----*-----)
Pigmento	2	33,490	1,188	(-----*-----)

30,0 35,0 40,0 45,0

Pooled StDev = 2,329

Fonte: Autor

Figura 36 - Boxplot da resistência à tração



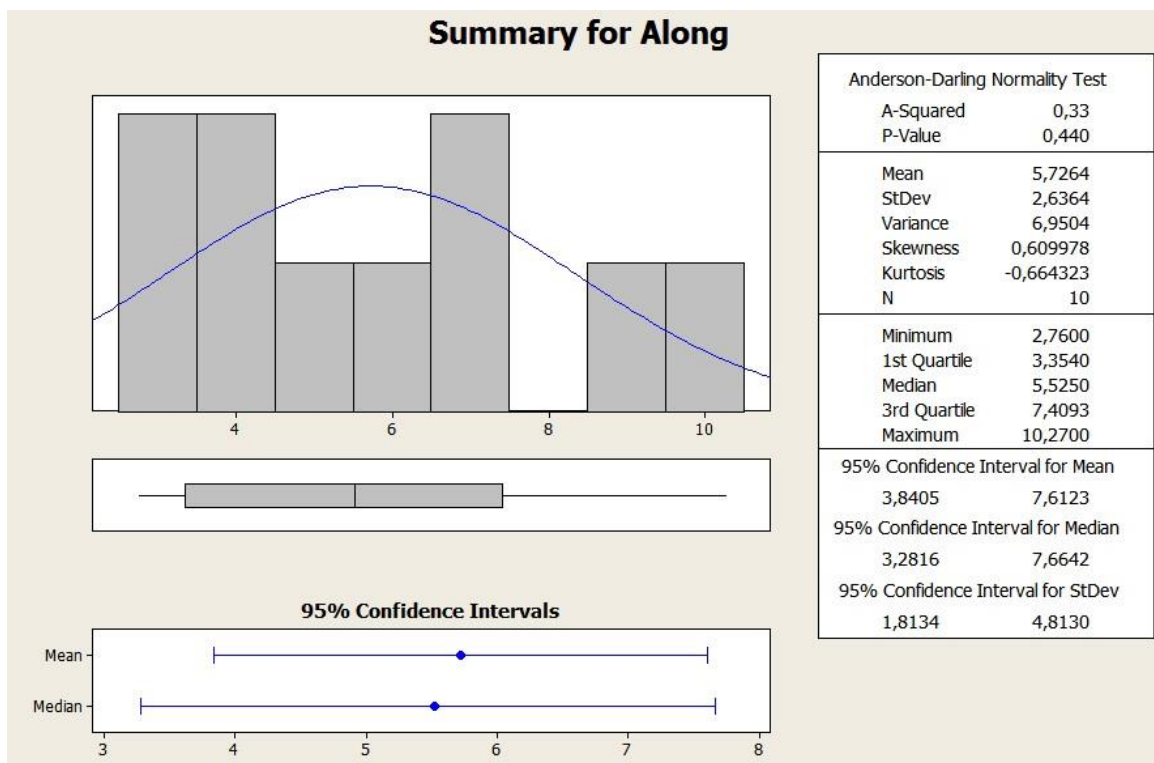
Fonte: Autor

Observa-se na Figura 37 que o valor de P do PVC é 0,012, portanto menor que 0,05

do índice de significância, portanto representando que os aditivos influenciam na resistência à tração. O Boxplot da Figura 38 mostra que em relação ao PVC natural, o PVC com pigmento faz com que a resistência à tração diminua, e que com o PVC com masterbatch a resistência à tração aumente. Em relação ao PVC com masterbatch apresentar maior resistência à tração devido a uma estrutura mais organizada (mais cristalina). Esta estrutura mais organizada foi apresentada pela análise de ultrassom, na qual o PVC com masterbatch proporcionava uma menor passagem de ondas. Além disso, o fato da estrutura ser organizada faz com que a temperatura de degradação seja maior também, como foi possível analisar no TGA, pois o aditivo masterbatch proporciona uma “resistência” a degradação devido as novas ligações mais difíceis de se quebrar. Já o PVC com pigmento apresenta uma menor resistência à tração pois a sua estrutura é mais amorfa, diferentemente do PVC com masterbatch. Essa presença de estrutura amorfa, também pode ser analisada por ultrassom, na qual a amostra apresentava uma maior passagem de ondas. No entanto, em relação ao PVC com alvejante, os valores são estatisticamente iguais.

No entanto, em relação ao alongamento, as Figuras 39, 40 e 41 apresentam as mesmas ferramentas apresentadas para analisar a resistência à tração.

Figura 37 - Sumário para dados estatísticos do alongamento



Fonte: Autor

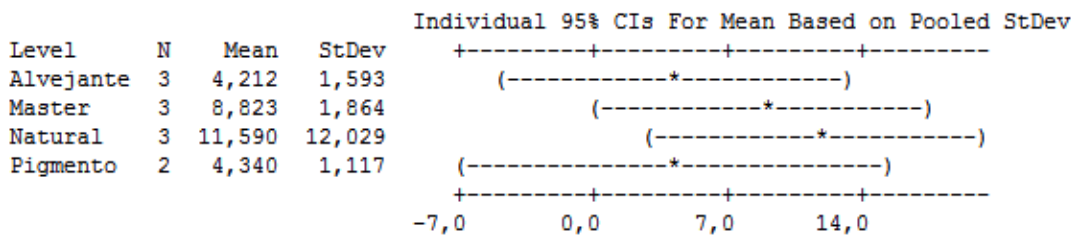
A Figura 39 mostra que o valores das amostras são normais pois $P > 0,05$ e mostra também os intervalos de confiança.

Figura 38 - ANOVA para alongamento

One-way ANOVA: Along versus PVC

Source	DF	SS	MS	F	P
PVC	3	107,8	35,9	0,83	0,518
Error	7	302,7	43,2		
Total	10	410,5			

S = 6,576 R-Sq = 26,27% R-Sq(adj) = 0,00%

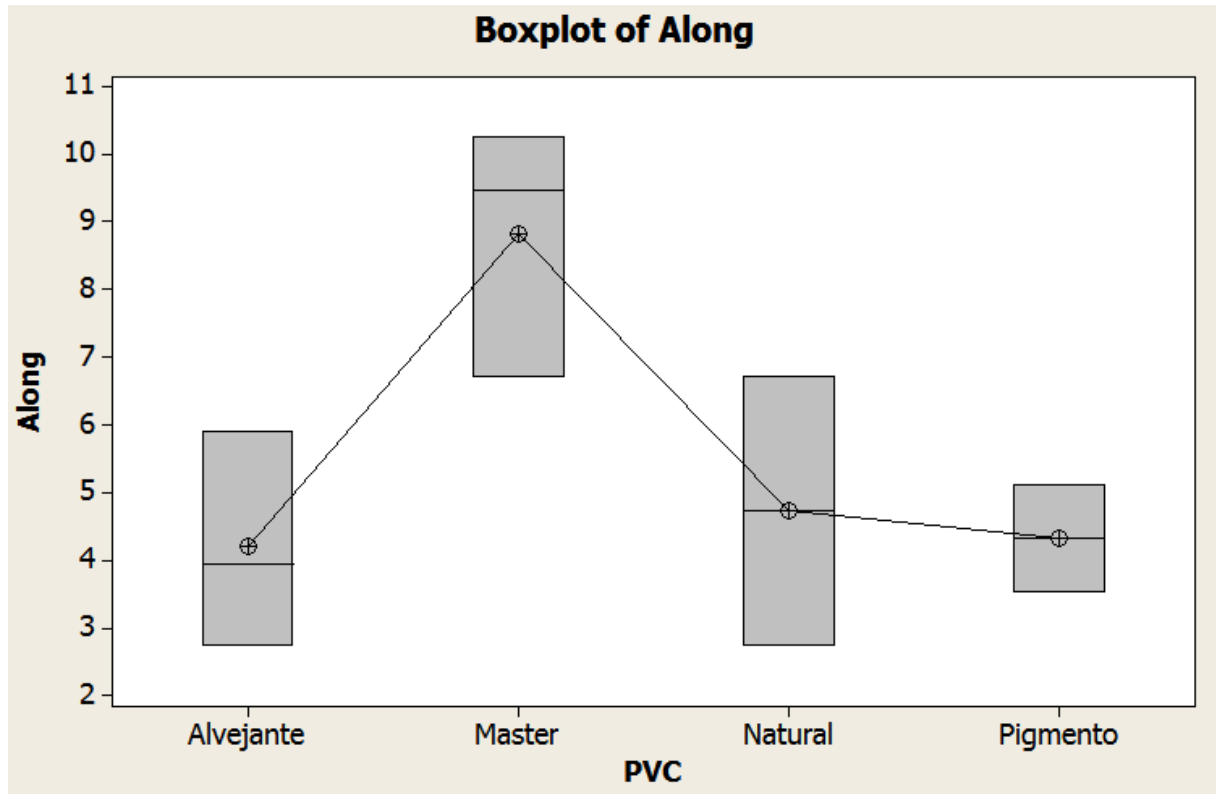


Pooled StDev = 6,576

Fonte: Autor

Observa-se que o valor de P é maior que 0,05 ($P=0,518$), isto representa que não existe diferença entre as amostras, portanto são todas estatisticamente iguais. O Boxplot na Figura 41 irá demonstrar isso graficamente a seguir.

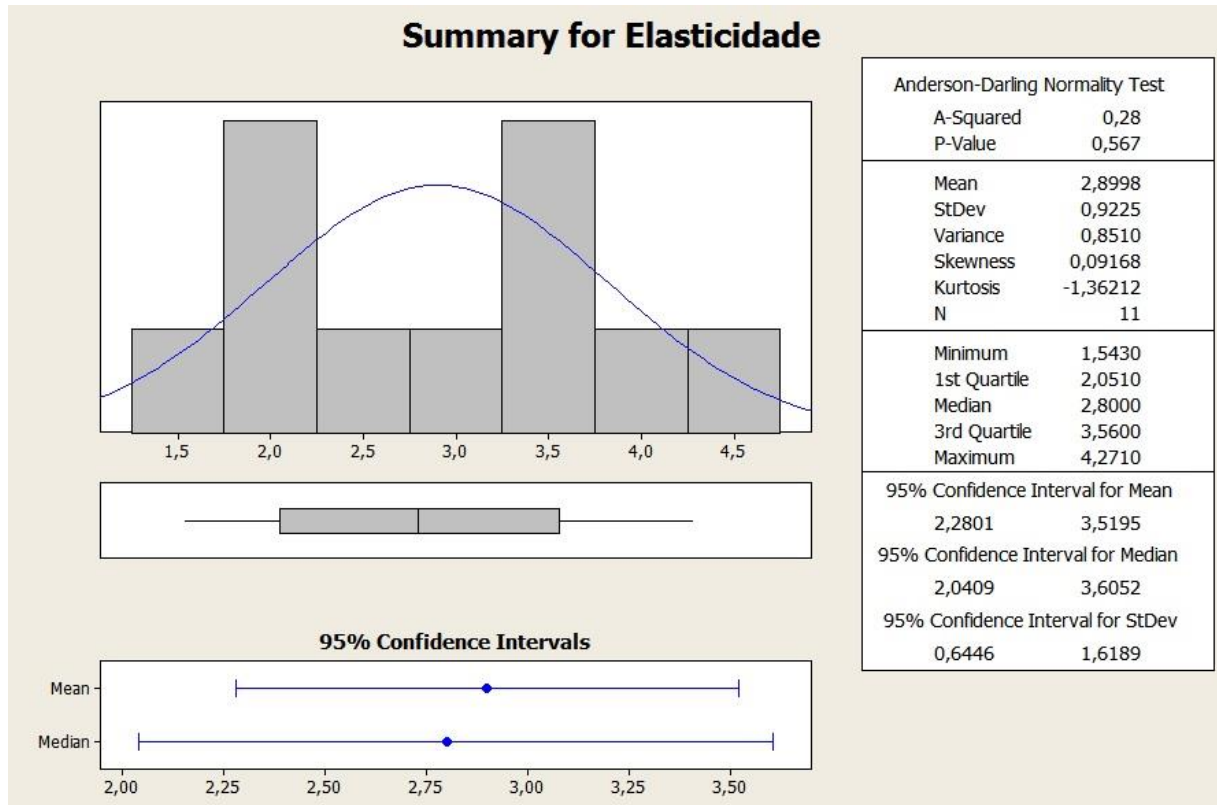
Figura 39 - Boxplot para o alongamento



Fonte: Autor

Para analisar a última propriedade, o Módulo de Elasticidade, foi feita a mesma análise da resistência à tração e do alongamento. As Figuras 42, 43 e 44 mostram os dados obtidos pelas ferramentas como o Sumário Estatístico, ANOVA e Boxplot respectivamente.

Figura 40 - Sumário Estatístico para Módulo de Elasticidade



Fonte: Autor

Observa-se que na Figura 42 os dados são normais por $P = 0,567$ é maior que $P = 0,05$. E apresenta também dados como os intervalos de confiança.

Figura 41 - ANOVA para Módulo de Elasticidade

One-way ANOVA: Elasticidade versus PVC

Source	DF	SS	MS	F	P
PVC	3	7,167	2,389	12,45	0,003
Error	7	1,343	0,192		
Total	10	8,510			

S = 0,4380 R-Sq = 84,22% R-Sq(adj) = 77,45%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
Alvejante	3	2,3623	0,3902
Master	3	1,9890	0,4794
Natural	3	3,7000	0,3610
Pigmento	2	3,8720	0,5643

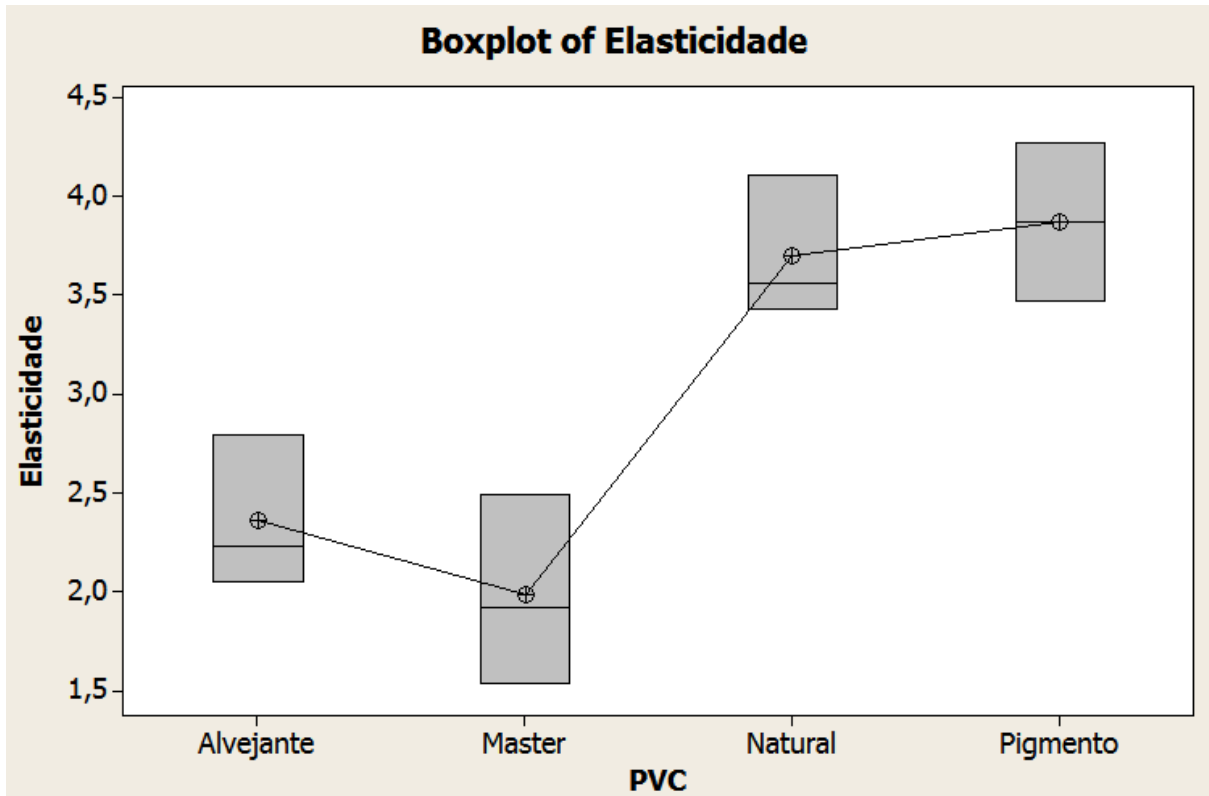
2,0 3,0 4,0 5,0

Pooled StDev = 0,4380

Fonte: Autor

A Figura 43 apresenta a ANOVA, e nela podemos concluir que existe influência entre as amostras, pois o valor encontrado para P é 0,003, portanto abaixo de 0,05. O Boxplot a seguir apresenta graficamente a diferença entre os PVC.

Figura 42 - Boxplot para Módulo de Elasticidade



Fonte: Autor

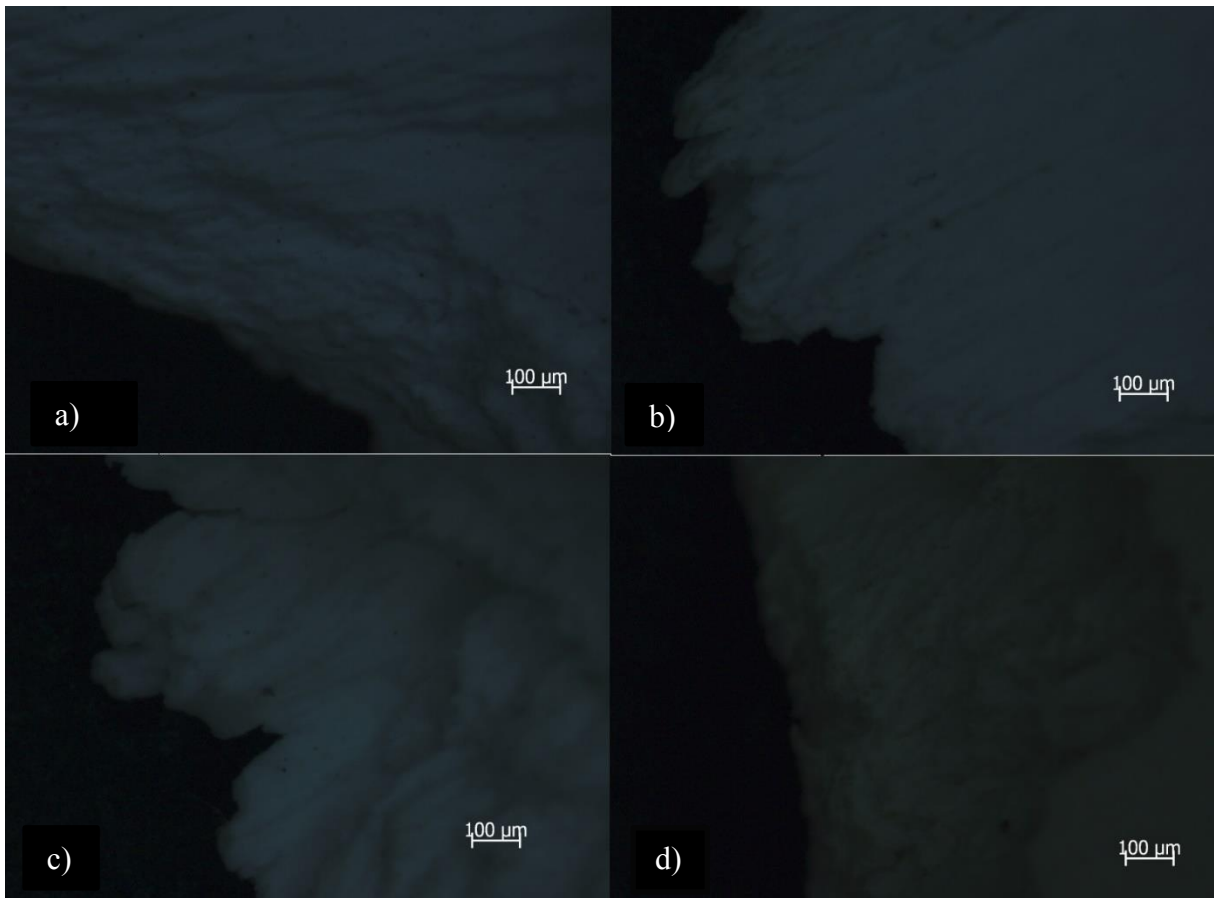
Observa-se no Boxplot que o PVC natural e o PVC com pigmento têm Módulo de Elasticidade estatisticamente iguais, portanto ambos são iguais para esta propriedade. O PVC com alvejante e o PVC com masterbatch também são estatisticamente iguais entre si, mas ambos têm o Módulo de Elasticidade menor em relação ao PVC natural.

Esta relação do módulo de elasticidade demonstra que os aditivos, alvejante e masterbatch, diminuem o módulo de elasticidade com isso diminuindo a rigidez do material. Isto também tem relação com a resistência à tração que também é aumentada no PVC ao adicionar estes dois aditivos.

5.5 MICROGRAFIA DO PVC

Para análise da micrografia do PVC foi utilizado o Microscópio Stemi 2000, a ampliação foi de 50x. A Figura 45 a seguir apresenta as quatro diferentes amostras.

Figura 43 - Micrografia do PVC e seus aditivos; a) PVC com Alvejante, b) PVC com Masterbatch, c) PVC Natural, d) PVC com Pigmento



Fonte: Autor

Observa-se que os corpos de prova do PVC com Masterbatch e PVC Natural, apresentam estrutura fibrosa, isto representa uma maior resistência à tração e um maior alongamento que sofreram. Essa estrutura fibrosa, representa uma estrutura mais organizada, mais cristalina. No entanto, os corpos de prova do PVC com Alvejante e do PVC com Pigmento não apresentam a estrutura fibrosa, sua estrutura parece mais porosa, explicando o menor alongamento, menor resistência à tração e apresentando uma estrutura mais desorganizada, amorfa.

6 CONCLUSÃO

Com a análise dos resultados obtidos, foi possível avaliar o efeito dos aditivos colorantes no PVC. Em relação as propriedades mecânicas do PVC com os aditivos foram possíveis

analisar a influência na resistência à tração e em relação ao Módulo de Elasticidade. Pode-se analisar que não houve uma alteração do PVC com Alvejante em relação ao PVC Natural, no entanto o PVC Masterbatch teve um aumento da resistência à tração e PVC com Pigmento teve uma queda da resistência a tração. As imagens microscópicas mostram uma diferença entre as amostras, provando que as imagens com estruturas fibrosas como PVC com Masterbatch acarretam em maior resistência a tração, e estruturas porosas como PVC com Pigmento e PVC com alvejante em uma menor resistência à tração.

Em relação ao Módulo de Elasticidade não houve alteração em relação ao PVC Natural e o PVC com Pigmento. No entanto, o PVC com Alvejante e o PVC com Masterbatch provem a queda no Módulo de Elasticidade.

Em referência as análises térmicas podem-se verificar que pelo ensaio de TGA, a temperatura de degradação aumentou em todas as amostras com aditivos, isso ocorreu, pois, a presença dos aditivos cria uma “resistência” a degradação, pois as duplas ligações presentes exigem uma maior energia para serem quebradas.

O ensaio de DSC, foi possível analisar a mudança da temperatura de transição vítrea, promovendo a queda das T_g dos PVC com aditivos em relação do PVC Natural. Isto ocorre, pois, os aditivos promovem uma separação entre a cadeias polimérica e um com aumentando a mobilidade geral. Consequentemente enfraquecendo as interações intermoleculares do polímero, reduzindo assim sua T_g .

Consequentemente, analisando todos os resultados, deve-se ter um cuidado na escolha dos aditivos colorantes em relação as propriedades mecânicas como resistência à tração e Módulo de Elasticidade, já as alterações térmicas do PVC não são tão relevantes para produtos finais como por exemplo de bens de consumo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREUCCI, R. **Ensaio por ultra-som**. Disponível em: < www.abendi.org.br>. Acesso em 10 de maio de 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM). **Aplicações**: usos de corante, pigmentos e branqueadores ópticos. Disponível em: < http://abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acesso em 10 de maio de 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL. **ASTM D 638**: standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL. **ASTM E 2550**: standard test method for thermal stability by thermogravimetry. West Conshohocken, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL. **ASTM D 3418**: standart test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. West Conshohocken, 2010.
- BRAUN, D.; BEZDADEA, E. Theory of degradation and stabilization mechanisms. in: NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. (ed.). **Encyclopedia of PVC**: volume 1: resin manufacture and properties, 2. ed, Nova York: Marcel Dekker, 1986.
- BURGOS, N; JIMENÉZ, A. Degradation of poly (vinyl chloride) plasticized with non-phthalate plasticizers under sterilization conditions. **Polymer degradation and stability**, v.94, p.1473-1478, 2009.
- CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C.; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Thermal investigation and infrared evolved gas analysis of solid trivalent lanthanide and yttrium α -hydroxyisobutyrate in N₂ and CO₂ atmospheres. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.107, p.313-322., 2014.
- CANEVAROLO JR., SEBASTIÃO V. **Ciência dos polímeros**, 2. ed, São Paulo, Artliber, 2006.
- CLARK, DEBRA D.; COLLINS, EDWARD A.; KLEINER, LOTHAR W. **Mechanical criteria for polymer compatibility**: Poly (vinylchloride)/post-chlorinated poly (vinylchloride) blends, v.22, n.11, p.698-704., Agosto 1982.
- DENARI, G.; CAVALHEIRO E. **Princípios e aplicações de análise térmica**. 2012. 48f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- DUARTE, M. A., MACHADO, J. C.; PEREIRA, W. C. A. Método para classificação de ecos reais e de reverberação em meios homogêneos, multicamadas. **Revista brasileira de engenharia biomédica**, v. 15, n. 3; p.159-174, 1999.

FARFAN DEL CARPIO, DORIS CECILIA. **Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo**. 2009. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) Faculdade de Engenharia - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GARCIA, JOSÉ A.; PEREIRA FILHO, EDENIR R. Desenvolvimento de um método de preparo de amostras para avaliação de matérias-primas de materiais escolares. **Química Nova**, v.38, n.6, p.807-812, 2015.

GONZÁLEZ, N.; FERNÁNDEZ-BERRINI, M. J. **Jornal of applied polymer science**, p.1294, 2008.

GRIZZO, LEANDRO H., HAGE JR., ELIAS; LAURINI, RAFAEL V. Desenvolvimento de PVC reforçado com fibras de vidro longas para fabricação de produtos moldados. **Polímeros**, v.21, n.5, p.369-375, 2011

GRUPO CIMM. **Centro de informação metal mecânica**. Disponível em <http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6545#.WGVViVUrLIU>. Acesso em 10 de maio de 2016.

HAGE JR., ELIAS; AGNELLI, JOSÉ AUGUSTO MARCONDES; PESSAN, LUIZ ANTONIO. **Tecnologia do PVC – Braskem**. São Paulo, ProEditores Associados, 2006.

IONASHIRO, M. **Giolito: fundamentos da termogravimetria análise térmica diferencial calorimetria exploratória diferencial**, Araraquara, Giz Editorial, 2004.

MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p.166 – 179, maio 2007.

MARTINS, JOHNNY DE N.; FREIRE, ESTEVÃO; HEMADIPOUR, HENRY. Application and market of pvc for piping industry. **Polímeros**, v.19, n.1, p.58-62, 2009.

MEDEIROS, FELIPE A.; WIEBECK, HÉLIO. PVC orientado: avaliação de processo de orientação e das propriedades mecânicas em função da razão de estiramento. **Polímeros**, v.23, n.5, p. 643-646, 2013.

MINITAB. **O que é a ANOVA?** Disponível em: <<http://support.minitab.com/pt-br/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/anova/basics/what-is-anova/>>. Acesso em 25 de setembro de 2016.

MIRANDA, ROSA; YANG, JIN; ROY, CHRISTIAN; VASILE, CORNELIA. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. **Polymer Degradation and Stability**, v.64, p 127-144, 1999.

MOMAND, H. **The effect of ultrasound on Nafion polymer in próton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)**, 2013. 119f. Dissertação (Mestrado em Research). College of Engineering and Physical Sciences; Birmingham University, Birmingham, 2013.

RODOLFO JR., ANTONIO; MEI, LÚCIA HELENA I. Mecanismo de degradação e estabilização térmica do PVC, **Polímeros**, v.17, n.3, p. 263-275, 2007.

RODOLFO JR., A; NUNES, L.R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2 ed., São Paulo: ProEditores Associados, 2006.

ROSA, DERVAL DOS SANTOS; SILVEIRA, ALEXANDRE DE FREITAS; MADALENO, EMERSON; TAVARES, MARIA INÊS BRUNO. Estudo do efeito da incorporação de plastificante de fonte renovável em compostos de PVC. **Polímeros**, v.17, n.3, p.570-577, 2013

SQUENAL, E. C. **Sobre o comportamento estrutural dos termoplásticos**. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2002.

TEIXEIRA, EDUARDO GARCIA. **Análise do mercado brasileiro de PVC utilizado na construção civil**, 2013. 41f. Trabalho de Graduação. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

TUDO SOBRE PLÁSTICOS, **Masterbatches e pigmentos**. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/cores/cores.asp>>. Acesso em 10 de maio de 2016.

WICKSON, E.J. **Handbook of polyvinyl chloride formulation**. 1 ed. Estados Unidos, Wiley, 1993.

WIEME, J., DE ROO, T., MARIN, G. B., HEYNDERICKX, G. J. Simulation of pilot - and industrial - scale vinyl chloride batch suspension polymerization reactors. **Ind. Eng. Chem.**, v.46, p.1179 – 1196, 2007.

WILKES, CHARLES E.; SUMMERS, JAMES W.; DANIELS, CHARLES A.; BERARD, MARK T. **PVC Handbook**. Hanser, 2005

XIE, T. Y., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., WOODS, D. R. Suspension, bulk and emulsion polymerization of vinyl chloride - mechanism, kinetics and reactor modelling. **Journal of Vinyl Technology**, v.13, n.1, p.2 – 26, março 1991.