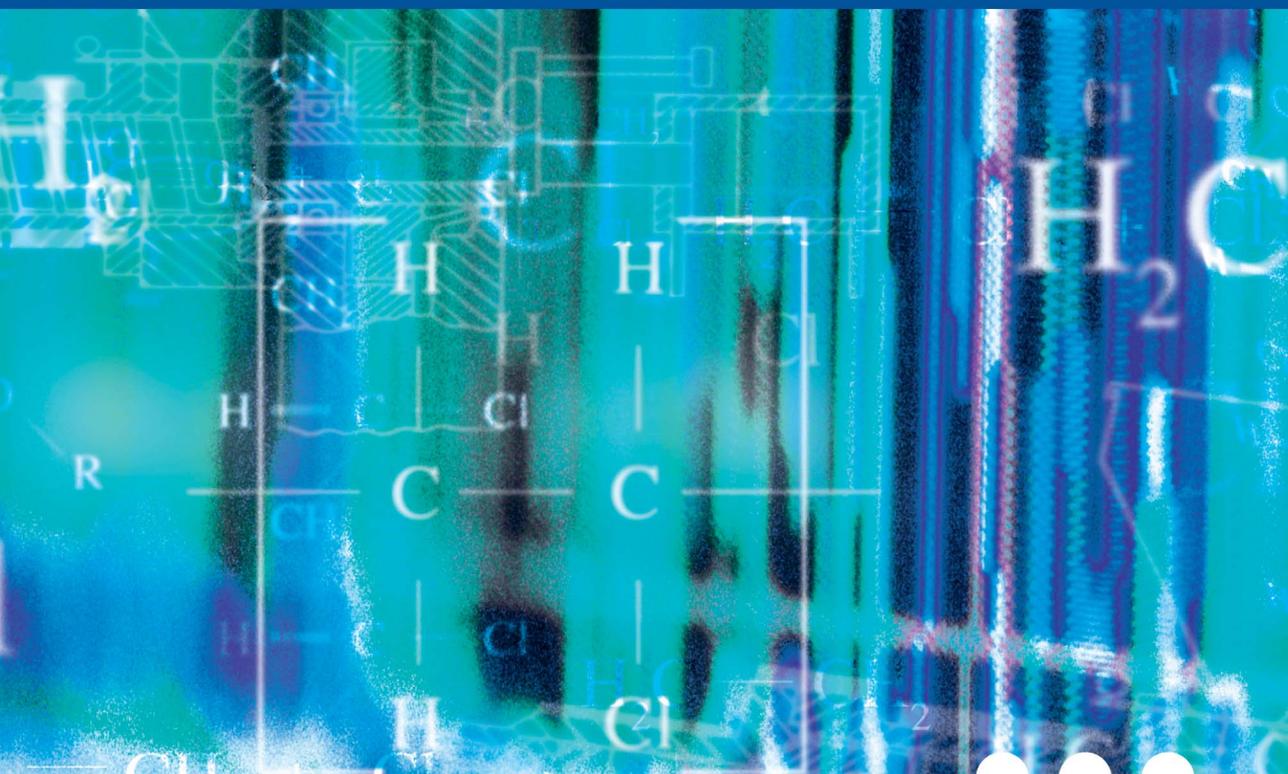


Tecnologia do PVC

2ª edição | Revista e ampliada



Tecnologia do PVC

2ª edição | Revista e ampliada

Tecnologia do PVC © 2006 Braskem

Concepção e organização Luciano R. Nunes
Coordenação Antonio Rodolfo Jr.
Autores Antonio Rodolfo Jr., Luciano R. Nunes,
Wagner Ormanji
*Consultoria e
revisão técnica* Elias Hage Jr., José Augusto Marcondes Agnelli
e Luiz Antonio Pessan

Editor Vicente Wissenbach
Editor executivo Eugênio Alex Wissenbach
Projeto gráfico Vivaldo Tsukumo
Capa Keenwork Design
Edição ProEditores Associados Ltda.
Rua Luminárias, 94
05439-000, São Paulo, SP
Tel./fax: 11 3864-7477
e-mail: atendimento@prolivros.com.br
www.prolivros.com.br

Braskem S.A.
E-mail: pvc@braskem.com.br
www.braskem.com.br

Ficha catalográfica

R_t Nunes, Luciano Rodrigues, concepção e org.; Rodolfo Jr., Antonio, coord.
Tecnologia do PVC / Antonio Rodolfo Jr., Luciano Rodrigues
Nunes, Wagner Ormanji; consultoria e revisão técnica: Elias Hage Jr.,
José Augusto Marcondes Agnelli, Luiz Antonio Pessan. São Paulo:
ProEditores / Braskem, 2002. 2ª edição revista e ampliada.
2006

448 p. il. (figs e tabs.)

1. PVC. 2. PVC - Tecnologia. 3. PVC - Utilização. 4. Monômeros.
5. Polímeros e elastômeros. 6. Reologia. I. Rodolfo Jr., Antonio, coord.
II. Ormanji, Wagner. III. Hage Jr., Elias. IV. Agnelli, José A. Marcondes.
V. Pessan, Luiz Antonio. VI. Título.

CDD (18ª ed) 668.4

Bibliotecária: Tatiana Douchkin CRB8/586

ISBN 85-7165-014-4

Tecnologia do PVC

2ª edição | Revista e ampliada

Antonio Rodolfo Jr.
Luciano Rodrigues Nunes
Wagner Ormanji

Elias Hage Jr., José Augusto Marcondes Agnelli
e Luiz Antonio Pessan

pro
editores

Braskem

Tecnologia do PVC © Braskem, 2006

Concepção e organização: Luciano Rodrigues Nunes

Coordenação: Antonio Rodolfo Jr.

Autores:

Antonio Rodolfo Jr. é Engenheiro de Materiais formado pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em 1994, com especialização em Engenharia de Materiais pela Universidade Mackenzie em 1998, Administração de Empresas pela Escola Superior de Administração de Negócios em 2001, Mestrado em Engenharia Civil pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em 2005 e MBA em Gestão Empresarial pela Escola de Administração de Empresas da Fundação Getúlio Vargas em 2005. Atualmente é Gerente de Produtos e Serviços da Unidade de Negócios Vinílicos da Braskem.

Luciano Rodrigues Nunes é Engenheiro de Materiais formado pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em 1984, com pós-graduação em Administração Mercadológica (CEAG) pela Fundação Getúlio Vargas em 1990 e MBA Executivo Internacional pela Fundação Instituto de Administração da Faculdade de Economia e Administração da Universidade de São Paulo em 2003. Atualmente é Gerente de Inovação e Desenvolvimento de Mercado da Unidade de Negócios Vinílicos da Braskem.

Wagner Ormanji é Químico formado pela Universidade do ABC em 1984, Matemático pela Unicapital em 1996 e MBA Executivo em Gerenciamento de Projetos pela Fundação Getúlio Vargas em 2005. Atualmente é Engenheiro de Aplicação para Resinas de PVC Suspensão e Especialidades da Braskem.

Consultoria e revisão técnica

Elias Hage Jr. é Engenheiro de Materiais formado pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em 1976, Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em 1978 e PhD em Ciência das Fibras e dos Polímeros pela Universidade Estadual da Carolina do Norte (NC State University, Estados Unidos) em 1983. Possui pós-doutoramento em Blendas Poliméricas pela Universidade do Texas (UT at Austin, Estados Unidos) em 1995. Desde 1976 é Professor do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) - UFSCar.

José Augusto Marcondes Agnelli é Engenheiro de Materiais formado pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em 1974, Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em 1978 e Doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros pelo Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) em 1983. Desde 1974 é Professor do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) - UFSCar.

Luiz Antonio Pessan é Engenheiro de Materiais formado pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em 1984, Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos em 1987, PhD em Engenharia Química pela University of Texas at Austin (EUA) em 1993 e Pós-Doutorado em Blendas Poliméricas pela University of Texas at Austin (EUA) em 1997. É Professor do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) - UFSCar desde 1986.

Colaboradores:

Ana Maria Camacho, Antonio Celso Ferraz, Antonio Luis Acetoze, Carolina Galão Martins, Fábio Roberto Passador, Eliezer Gibertoni, Emerson Madaleno, José Enéas de Carvalho, Juliana Pereira Dias Alves, Karen Dias Salmán, Lucas Nao Horiuchi, Luiz Felipe Costa Oliveira, Marcelo Natal, Murilo de Barros Feltran, Marcos Pinhel da Silva, Roberta Varella, Roberto Serrano, Sérgio Yai e Tamara Guinsburg Barlem.

Co-edição: Proeditores Associados Ltda. / Braskem.

Sumário

7	Apresentação
9	Apresentação da 2 ^a edição
11	1. PVC e sua utilização
14	2. PVC – um material ambientalmente correto
16	3. Histórico da obtenção das resinas de PVC
18	4. Conceitos básicos sobre características moleculares de polímeros
22	5. Matérias-primas e processos de obtenção do monômero cloreto de vinila (MVC)
30	6. Síntese do PVC
45	7. Aspectos morfológicos das resinas de PVC obtidas pelos diversos processos de polimerização
53	8. Copolímeros vinílicos de importância industrial
55	9. Látices de PVC
56	10. Características das resinas de PVC
72	11. Aditivos
78	12. Plastificantes
97	13. Estabilizantes
111	14. Lubrificantes
114	15. Cargas e reforços
129	16. Auxiliares de processamento
131	17. Modificadores de impacto
133	18. Pigmentos
145	19. Agentes de expansão
149	20. Controladores de viscosidade
154	21. Solventes
158	22. Agentes promotores de adesão
160	23. Biocidas
161	24. Antiestáticos
163	25. Antibloqueios e deslizantes (<i>slip</i>)
165	26. Retardantes de chama e supressores de fumaça

168	27. Outros aditivos
172	28. Blendas de PVC com outros polímeros
184	29. CPVC
186	30. Noções de reologia
196	31. Preparação de misturas de resinas de PVC com aditivos
207	32. Gelificação e fusão de resinas de PVC
224	33. Moldagem por extrusão
237	34. Moldagem por injeção
244	35. Sopro
248	36. Calandragem
256	37. Espalmagem
268	38. Moldagem rotacional
270	39. <i>Slush moulding</i>
273	40. Imersão
276	41. Outros processos de moldagem de plastissóis
281	42. Expansão mecânica de pastas de PVC
287	43. Reciclagem do PVC
291	44. Apêndices
293	A - Resistência química dos compostos de PVC
311	B - Propriedades de referência dos compostos de PVC
319	C - PVC e o fogo
321	D - Normas de referência
341	E - Glossário de termos aplicados a polímeros
352	F - Tabela de conversão de unidades
379	G - Tabela de peneiras-padrão
380	H - Associações de classe
395	I - Sites de interesse na Internet
401	J - Tabela periódica
414	45. Referências
418	Instituto do PVC
423	Plastivida
426	Programa NEO PVC - Núcleo de Estudos Orientados do PVC
427	Projetando com PVC
429	Índice geral
438	Índice das figuras
446	Índice das tabelas

Apresentação

Os produtos de PVC têm importante papel na qualidade de vida da sociedade moderna, por meio de soluções com excelente relação custo/benefício destinadas à infra-estrutura e à construção civil, além de seu emprego em calçados, embalagens, brinquedos, laminados técnicos e outros bens duráveis.

A Braskem está patrocinando a edição deste livro que se propõe servir de ferramenta para os atuais especialistas em PVC, e também para o treinamento e consulta das novas gerações de especialistas que se farão necessários para atender ao permanente crescimento da indústria de transformação do PVC. Trata-se da primeira publicação brasileira que aborda de forma específica e abrangente todos os aspectos relacionados à tecnologia do PVC.

Nesta obra estão expressos os conhecimentos globais e atualizados da cadeia produtiva do PVC, com destaque para as particularidades da indústria local, onde dispomos de grandes especialistas nos mais diferentes processos de transformação para atendimento a distintos segmentos de aplicação, além da sempre valiosa contribuição dos fornecedores de aditivos e equipamentos de transformação e periféricos. Todo esse conhecimento foi consolidado neste livro por profissionais da Braskem, com a inestimável cooperação de docentes da Universidade Federal de São Carlos.

Aspectos relacionados à obtenção do PVC pelos vários processos de polimerização, assim como as características e as propriedades das resinas de PVC, foram amplamente explorados. Dedicamos suficiente conteúdo sobre os mais diversos aditivos empregados aos compostos de PVC. Os diferentes processos de transformação, incluídos aqueles dedicados ao plastisol, também foram abordados.

Considerando que, a partir da disseminação do emprego da Internet, os conhecimentos e as informações se multiplicam e se difundem de forma exponencial, incluímos capítulos nos quais podem ser encontrados os endereços eletrônicos das principais associações, entidades e instituições do mundo que se dedicam à indústria, ensino e pesquisa do plástico, destacando-se o PVC. Procuramos incluir informações valiosas para o nosso dia-a-dia, como

tabela de conversão de unidades, comportamento ao fogo, resistência química, tabela periódica e seu uso entre outros conhecimentos, num apêndice ao livro que o torna uma grande fonte de consulta freqüente.

Este livro representa uma contribuição à evolução tecnológica da cadeia produtiva do PVC, como meio de alcançar produtos que atendam aos crescentes requisitos de desempenho a custos compatíveis, permitindo o acesso de um número cada vez maior de consumidores e a criação de soluções para novas demandas.

Nosso compromisso é com a geração de resultados para a prosperidade das empresas a que servimos, além da contribuição para o bem-estar da sociedade a que pertencemos.

Nesse nosso papel, nada mais prático que uma boa teoria.

Luciano R. Nunes

Apresentação da 2ª edição

A Braskem patrocina a segunda edição, revista e ampliada, do livro *Tecnologia do PVC*.

Para o lançamento dessa edição contamos com a valiosa contribuição de profissionais que atuam na cadeia produtiva do PVC e a dedicada participação de docentes da Universidade Federal de São Carlos, em projeto liderado por profissionais da Braskem.

Os aspectos mais relevantes e de interesse da cadeia produtiva desse polímero, incluindo capítulos dedicados à Gelificação e Fusão do PVC, Nanocompósitos de PVC, CPVC (PVC Clorado) e ao processo de expansão mecânica de plastisol, estão abordados nessa nova edição.

Em apêndice ao livro, incluímos também informações sobre o Programa NEO PVC - Núcleo de Estudos Orientados do PVC, recém-lançado pela Braskem, que se destina ao incentivo e à divulgação de pesquisas aplicadas em PVC. A partir do *site* www.neopvc.com.br pode-se obter informações completas sobre o programa e, inclusive, acessar o livro, possibilitando *download* de seu conteúdo.

Com essas ferramentas estamos propondo estimular a contínua busca de novos conhecimentos sobre o PVC e suas potencialidades, voltados à geração de soluções inovadoras, ambientalmente seguras e de desempenho comprovado. A integração desse processo é um compromisso da Braskem.

Desejamos promover o desenvolvimento tecnológico na convicção de que o domínio do conhecimento é ferramenta essencial para a inovação e o crescimento sustentado do PVC.

Boa leitura.

Luciano R. Nunes

1. PVC e sua utilização

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 35 milhões de toneladas no ano de 2005, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 36 milhões de toneladas ao ano.

Dessa demanda total, 21% foram consumidos na América do Norte (principalmente nos Estados Unidos), 20% na China, 18% nos países da Europa Ocidental e 5% no Japão. O Brasil foi responsável pelo consumo de cerca de 2% da demanda mundial de resinas de PVC. Esses dados mostram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo *per capita*, na faixa de 4,0 kg/hab/ano, ainda é baixo se comparado com o de outros países. A tabela 1 apresenta dados de consumo *per capita* de PVC em diversos países em comparação com o do Brasil.

Tabela 1 Dados de consumo *per capita* de PVC em alguns países selecionados

País/Região	Consumo <i>per capita</i> (kg/hab/ano) 2004
Taiwan	41,9
Estados Unidos	21,1
Coréia do Sul	20,0
Canadá	18,8
Europa Ocidental	14,1
Japão	12,1
Europa Oriental	5,3
China	5,2
Colômbia	4,2
Brasil	4,0
México	3,7
Oriente Médio	3,3
América do Sul	3,1
Argentina	2,8
Venezuela	1,8
Antiga URSS	1,8
Índia	0,8
África	0,6
Média Mundial	4,6

Fonte: CMAI 2005.

O PVC é o mais versátil dentre os plásticos. Devido à necessidade de a resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na Construção Civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se, em parte, também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação.

Uma vez que a resina de PVC é totalmente atóxica e inerte, a escolha de aditivos com essas mesmas características permite a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens, brinquedos e acessórios médico-hospitalares, tais como mangueiras para sorologia e cateteres.

Exatamente por esses motivos, o PVC é utilizado nos mais diversos segmentos de mercado. A figura 1 ilustra os principais mercados nos quais o PVC tem participação no Brasil.

As aplicações diretamente ligadas à Construção Civil (tubos e conexões, perfis e fios e cabos principalmente) somam aproximadamente 62% da demanda total de PVC no Brasil. Nessas aplicações o PVC mostra excelente relação custo-benefício se confrontado com a de materiais concorrentes como a madeira, metais e cerâmicas, além de apresentar vantagens facilmente perceptíveis em quesitos como comportamento antichama, resistência química e ao intemperismo, isolamento térmico e acústico, facilidade de instalação, baixa necessidade de manutenção e excelente acabamento e estética, dentre outras. Vale destacar que o segmento de perfis, o qual engloba chapas rígidas, é o de maior potencial de crescimento no Brasil, alavancado por aplicações em esquadrias, revestimentos internos e externos, diversos perfis de acabamento e *displays* para comunicação visual.

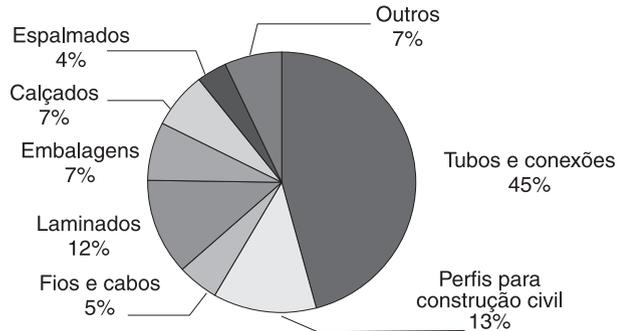
Nos segmentos de laminados e espalmados, a versatilidade do PVC permite a confecção tanto de revestimentos para imitação de couro quanto laminados reforçados para aplicações em proteção do solo – as chamadas geomembranas, passando por piscinas e lonas para aplicações diversas.

No segmento de calçados o PVC surge como excelente opção para a confecção de solados e outros componentes, expandidos ou compactos, com os quais podem ser produzidos tanto sandálias inteiramente moldadas em uma única etapa quanto calçados mais sofisticados, nos quais acabamentos elaborados como transparência ou brilho podem ser dosados mediante a correta formulação do composto.

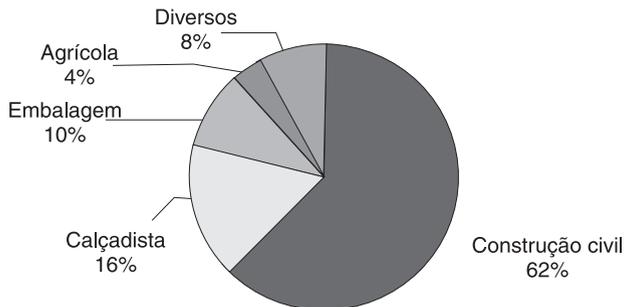
No segmento de embalagens a versatilidade do PVC se mostra em filmes esticáveis e encolhíveis, além de frascos soprados nos mais diversos tamanhos e formatos.

Figura 1 PVC no Brasil em 2005

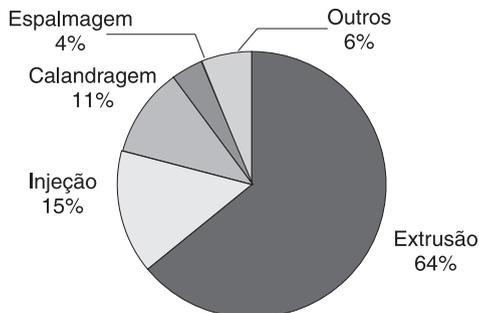
Principais mercados de aplicação



Principais aplicações por setor da economia



Principais processos de transformação



Fonte: Braskem.

2. PVC

Um material ambientalmente correto

Devido à sua estrutura molecular, o PVC é obtido a partir de 57% de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (salgema), e somente 43% de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural. Estima-se que somente 0,25% do suprimento mundial de gás e petróleo são consumidos na produção do PVC. Vale ressaltar que existe tecnologia disponível para a substituição dos derivados de petróleo e gás pelos de álcool vegetal (cana de açúcar e outros).

O cloro presente na estrutura molecular do PVC é proveniente do sal marinho ou salgema ou cloreto de sódio, uma fonte praticamente inesgotável de matéria-prima. Além do uso na produção do PVC, correspondente a cerca de 34% de sua demanda mundial, o cloro é utilizado em aplicações nas indústrias de cosméticos, purificação de água, papel e celulose, desinfetantes para piscinas, agricultura e indústria farmacêutica, dentre outras. Devido a seu processo de obtenção, baseado na eletrólise de uma mistura de sal e água, o cloro deve ser utilizado em balanço com a soda cáustica. O processo ainda fornece hidrogênio, normalmente utilizado como combustível nas próprias plantas de eletrólise para geração de energia.

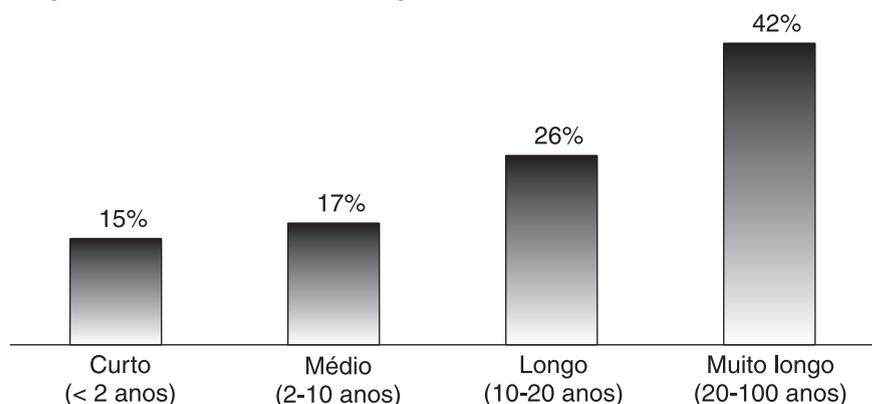
A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações nas quais o retardamento à chama é item desejado, tais como em fios e cabos elétricos, eletrodutos e forros/revestimentos residenciais. Além disso, o grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna sua molécula polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama de aditivos muito maior que a de qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características perfeitamente adequadas a cada aplicação.

O átomo de cloro atua ainda como um marcador nos produtos de PVC, permitindo a separação automatizada dos resíduos de produtos produzidos com esse material de outros plásticos em meio ao lixo sólido urbano, facilitando, assim, sua separação para reciclagem.

O PVC é reciclável. No Brasil a reciclagem do PVC é realizada há décadas e existe toda uma estrutura industrial organizada para esse fim. Além da tradicional reciclagem mecânica, existem disponíveis outras tecnologias como a reciclagem energética e química. Maiores detalhes sobre a reciclagem do PVC serão discutidos no capítulo 43.

O PVC é caracterizado como um material de aplicações de **longo ciclo de vida**, ou seja, aplicações nas quais o tempo de vida útil do produto antes de seu descarte para o meio ambiente é bastante longo, por exemplo, mais de 20 anos. A figura 2 apresenta o tempo de vida útil aproximado dos principais produtos feitos com PVC e seu percentual de utilização.

Figura 2 Tempo aproximado de vida em serviço de produtos de PVC, em função do percentual de aplicação



Curto: embalagens, artigos médico-hospitalares, materiais de escritório, frascos;

Médio: brinquedos, estofados, calçados;

Longo: laminados e chapas, fios e cabos, pisos móveis, aplicações automobilísticas;

Muito longo: laminados e chapas, tubos e conexões, mangueiras, perfis, cabos.

Fonte: ECVM.

Devido a suas características, fica evidente que o PVC é matéria-prima do desenvolvimento sustentável, tanto por sua versatilidade quanto pelos segmentos de mercado nos quais participa, notadamente aqueles ligados diretamente à Construção Civil, o que torna relevante científica e socialmente qualquer projeto de pesquisa cujo tema seja esse material tão especial.

3. Histórico da obtenção das resinas de PVC

O desenvolvimento das resinas de PVC teve início em 1835, quando Justus von Liebig descobriu o monômero cloreto de vinila (MVC), um gás à temperatura ambiente com ponto de ebulição igual a $-13,8^{\circ}\text{C}$. A descoberta de Liebig fez-se por meio da reação do dicloroetileno com hidróxido de potássio em solução alcoólica. Entretanto, foi um dos alunos de Liebig, Victor Regnault, o responsável pela publicação de um artigo em 1839 relatando a observação da ocorrência de um pó branco após a exposição de ampolas seladas preenchidas com o MVC à luz solar. Regnault pensou que esse pó fosse PVC, mas estudos indicaram tratar-se de poli (cloreto de vinilideno). O primeiro relato da polimerização autêntica de um haleto de vinila foi feita por A. W. Hoffman em 1860, que notou a mudança do brometo de vinila para uma massa esbranquiçada sem mudança composicional.

O primeiro registro da polimerização do MVC e obtenção do PVC ocorreu em 1872. E. Baumann detalhou a mudança do MVC induzida pela luz para um produto sólido branco, que imaginou ser um isômero do monômero. As propriedades dessa substância, descritas por ele, coincidem com as propriedades apresentadas pelo PVC.

Em 1912, Fritz Klatte descobriu o procedimento básico para a produção comercial do PVC na empresa para a qual trabalhava, a Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Klatte descobriu os meios para a produção do MVC por intermédio da chamada rota do acetileno, pela reação desse gás com o cloreto de hidrogênio. A importância da descoberta de Klatte advém da necessidade da indústria alemã de utilizar o acetileno disponível devido ao excesso de carbureto de cálcio, que na época deixava de ser utilizado na iluminação pública. Klatte descobriu ainda, em 1915, a polimerização do MVC via radicais livres, por meio de iniciadores tipo peróxidos orgânicos.

De 1912 a 1926 a indústria alemã Chemische Fabrik Griesheim-Elektron não obteve sucesso na tentativa de construir equipamentos capazes de processar o PVC, apesar de sua instabilidade ao calor. Tal fato levou à suspensão da manutenção das diversas patentes editadas, tendo aberto caminho para que outras empresas passassem a tentar produzir o PVC.

Finalmente, em 1926, W. Semon, pesquisador da B. F. Goodrich, descobriu que misturando-se o PVC com tricresil fosfato ou dibutil ftalato – hoje conhecidos como plastificantes –, era possível processá-lo e torná-lo altamente flexível, com aspecto borrachoso. Desse modo, Semon inventou o primeiro elastômero termoplástico, de extrema importância para o recobrimento de fios e cabos elétricos durante a crise da borracha ocorrida ao longo da Segunda Guerra Mundial, com aplicação nesse segmento até os dias de hoje. As propriedades plastificantes do di-2-etil-hexil-ftalato ou dioctil ftalato (DOP), hoje o principal plastificante em termos de volume, foram descobertas em 1936 por T. L. Gresham, pesquisador da B. F. Goodrich, após a realização de testes com milhares de compostos.

O problema da baixa estabilidade ao calor foi posteriormente superado com o desenvolvimento de uma série de compostos organometálicos e sais baseados principalmente em chumbo, cádmio, bário, zinco, cálcio e estanho, com propriedades de estabilização dos intermediários responsáveis pelas reações de degradação térmica. Esses aditivos são hoje conhecidos como estabilizantes térmicos.

A primeira produção comercial do PVC ocorreu nos Estados Unidos nos anos 20. Os alemães conseguiram produzi-lo nos anos 30, enquanto a produção britânica teve início nos anos 40. No Brasil, a produção comercial teve início em 1954, em uma planta construída mediante a associação da B. F. Goodrich (EUA) e das Indústrias Químicas Matarazzo, utilizando tecnologia da primeira. Essa planta foi modernizada e é hoje uma das unidades industriais da Braskem.

4. Conceitos básicos sobre características moleculares de polímeros

Antes de discutir aspectos ligados à tecnologia das resinas de PVC, vale apresentar alguns conceitos básicos sobre ciência de polímeros.

Polímeros

São materiais de origem natural, artificial (polímeros naturais modificados) ou sintética, de natureza orgânica ou inorgânica, constituídos por muitas macromoléculas, sendo que cada uma dessas macromoléculas possui uma estrutura interna em que há a repetição de pequenas unidades (meros). A palavra **polímero** vem do grego, significando:

- **Poli**= muitas;
- **Meros**= partes, unidades de repetição.

Quanto à forma final de utilização, os polímeros podem ser divididos em plásticos, fibras poliméricas, borrachas (ou elastômeros), espumas, tintas e adesivos.

O termo **plástico** é também derivado do grego, cujo significado é “moldável”. Os plásticos podem ser subdivididos em duas categorias, segundo seu comportamento tecnológico diante das condições de processamento:

- **termoplásticos:** materiais plásticos que apresentam a capacidade de ser repetidamente amolecidos pelo aumento de temperatura e endurecidos pelo resfriamento. Essa alteração é, portanto, reversível. O PVC é considerado um termoplástico, uma vez que exibe essas características.
- **termofixos ou termorrígidos:** materiais plásticos que, quando curados, com ou sem aquecimento, não podem ser reamolecidos por meio de um aquecimento posterior. O processo de cura consiste em uma série de reações químicas que promovem a formação de ligações químicas primárias (ligações covalentes) entre as macromoléculas da resina termofixa, mediante o uso de calor, pressão, radiação ou catalisadores, tornando-a rígida, insolúvel e infusível.

Monômeros

Matéria-prima para obtenção de cada polímero. O monômero é uma molécula simples, pelo menos bifuncional, ou seja, capaz de reagir por pelo menos duas de suas terminações, que em condições adequadas dá origem à unidade de repetição (mero) das muitas cadeias poliméricas que formam o polímero. O monômero utilizado na polimerização do PVC é o monômero cloreto de vinila (MVC).

Polimerização

Conjunto de reações químicas que levam monômeros a formar polímeros. Os principais processos de polimerização, do ponto de vista tecnológico, podem ser diferenciados em polimerização em cadeia (baseada na reação de monômeros com duplas ligações carbono-carbono) e polimerização em etapas (envolvendo, na sua maioria, reações entre monômeros com grupos funcionais reativos, com ou sem a formação de subprodutos de baixo peso molecular).

Homopolímeros

Polímeros cujas macromoléculas são formadas por um único tipo de unidade de repetição (mero), podendo ser representados genericamente por:

~A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A~

Copolímeros¹

Polímeros cujas macromoléculas são formadas pela repetição de dois ou mais tipos de meros. Quanto à formação das macromoléculas, os copolímeros podem ser subdivididos em aleatórios (randômicos ou estatísticos), alternados, em bloco e enxertados (ou graftizados):

Aleatórios:

~A-A-B-A-A-A-B-B-A-B-B-B-A-A-B~

Alternados:

~A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B~

Em bloco:

~A-A-A-...-B-B-B-B-B-...-A-A-A~

Enxertados ou graftizados:

~A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A~
 |
 B
 |
 B
 |
 B
 |

1. O termo correto para designar copolímeros cujas cadeias poliméricas sejam formadas pela repetição de três unidades repetitivas diferentes é "terpolímero", porém a denominação usual mantém "copolímero".

Os polímeros de cloreto de vinila podem ser encontrados tanto na forma de homopolímeros quanto na de copolímeros, tais como os copolímeros de cloreto de vinila e acetato de vinila.

Peso molecular² e demais parâmetros relacionados

Trata-se de um dos aspectos fundamentais da estrutura dos polímeros, uma vez que se relaciona diretamente com a massa das macromoléculas. Quanto maior o peso molecular de um polímero, ou seja, quanto maiores suas macromoléculas, melhores suas propriedades mecânicas, porém maior a dificuldade de processamento em função da maior viscosidade do polímero quando no estado fundido.

O grau de polimerização (n) expressa o número de unidades repetitivas que formam a cadeia polimérica, sempre abordado em termos de valores médios, uma vez que o processo de polimerização produz macromoléculas de tamanho variado.

Peso molecular numérico médio (\bar{M}_n): expressa a média numérica do peso das cadeias que formam uma amostra de polímero, e pode ser obtido diretamente a partir da multiplicação do grau de polimerização numérico médio pelo peso molecular do mero (PM_{UR}), por meio da equação:

Equação 1

$$\bar{M}_n = \bar{n} PM_{UR} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i},$$

sendo N_i o número de moléculas com peso molecular igual a M_i . No caso do PVC, o peso molecular do mero é igual a 62,5 g/mol.

Resinas de PVC típicas exibem grau de polimerização médio na faixa entre 300 e 2.500, e peso molecular numérico médio entre 20.000 e 150.000 g/mol.

Peso molecular ponderal médio (\bar{M}_w): outra forma útil para calcular o peso molecular de polímeros é dado pela expressão:

Equação 2

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

2. "Peso molecular" é o termo usual e será adotado ao longo desta publicação. A nomenclatura recomendada é "massa molar".

Enquanto o peso molecular numérico médio é fortemente dependente do número de moléculas dentro de cada faixa de peso molecular, o peso molecular ponderal médio é sensível à massa de cada uma das macromoléculas da amostra (média ponderada do peso das cadeias). Faixas típicas de peso molecular ponderal médio para resinas de PVC situam-se entre 40.000 e 400.000 g/mol.

Outro parâmetro importante a ser considerado é a distribuição de pesos moleculares do polímero, ou seja, o grau de diversidade de tamanhos das macromoléculas. Esse parâmetro é conhecido como **coeficiente de polidispersividade** ou, simplesmente, **polidisperdividade**, e é determinado por meio da razão entre os pesos moleculares ponderal médio e numérico médio (M_w/M_n). Polímeros monodispersos ideais, ou seja, que possuem um único tamanho de macromolécula, possuem coeficiente de polidispersividade igual à unidade, enquanto polímeros comerciais exibem polidispersividade superior a 1, sendo esse valor variável, dependendo do processo de síntese. Resinas de PVC apresentam em geral distribuição estreita de peso molecular, com índice de dispersividade ao redor de 2.

A determinação do peso molecular de resinas de PVC é feita indiretamente por meio de técnicas de viscosimetria, que serão discutidas mais adiante.

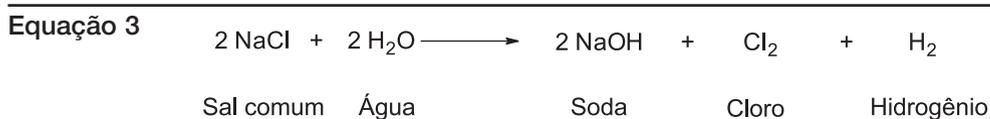
Maior detalhamento sobre esses e outros conceitos relacionados à ciência de polímeros podem ser obtidos nas seguintes publicações:

- Andrade, C. T. et al. (2001). *Dicionário de polímeros*. Rio de Janeiro: Interciência.
- Billmeyer Jr., F. W. (1984). *Textbook of polymer science*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons.
- Canevarolo Jr., S. V. (2002). *Ciência dos polímeros*. São Paulo: Artliber Editora.
- Canevarolo Jr., S. (coord.) (2004). *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora.
- Mano, E. B.; Mendes, L. C. (1999). *Introdução a polímeros*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher.
- Mano, E. B. (1991). *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Edgard Blücher.
- Mano, E. B.; Dias, M. L.; Oliveira, C. M. F. (2004). *Química experimental de polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher.
- Texto adaptado de Agnelli, J. A. M. (2000). *Apostila do curso de aperfeiçoamento em tecnologia de polímeros. Módulo 1. Introdução a materiais poliméricos*. São Carlos: Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

5. Matérias-primas e processos de obtenção do monômero cloreto de vinila (MVC)

5.1. Cloro

A produção do cloro é feita por meio da eletrólise do cloreto de sódio (sal comum) em meio aquoso, ou seja, na forma de salmoura altamente saturada. Nesse processo, o gás cloro é liberado no anodo da célula eletrolítica, enquanto o hidróxido de sódio (soda cáustica) e o gás hidrogênio são produzidos no catodo. A equação 3 esquematiza a estequiometria dessa reação.



A matéria-prima básica desse processo é o sal comum, da terra ou cloreto de sódio, cujas reservas mundiais são estimadas em cerca de 37 quatrilhões de toneladas. A demanda mundial de cloro é da ordem de 80 milhões de toneladas anuais, das quais aproximadamente 34% são utilizadas na produção de PVC. Nesse ritmo de consumo, essas reservas seriam suficientes para mais de 200 milhões de anos de produção.

Existem hoje três processos comerciais de eletrólise: o processo do amálgama de mercúrio, o processo do diafragma de amianto e o processo de membrana.

O **processo do amálgama de mercúrio** utiliza catodos desse metal que imediatamente dissolvem o sódio metálico descarregado no catodo, tornando-o inerte. O amálgama de sódio assim formado é tratado posteriormente com água, levando à formação da soda cáustica e do gás hidrogênio. No anodo, conforme descrito anteriormente, é produzido o gás cloro. Esse processo, devido aos problemas inerentes ao controle das emissões de mercúrio para a água e para o ar, tem sido condenado à progressiva substituição por processos ambientalmente mais adequados.

O **processo do diafragma de amianto** consiste na separação física do catodo e do anodo por uma parede desse material, a qual impede o fluxo de eletricidade ao longo da célula. A célula de amianto por si só não oferece risco ao meio ambiente, porém os processos de manuseio e disposição são problemáticos. Materiais alternativos para a confecção do diafragma, com menor impacto ambiental, têm sido avidamente pesquisados.

Já o **processo de membrana** consiste na utilização de uma membrana orgânica, normalmente baseada em polímeros fluorados, a qual separa fisicamente o anodo e o catodo. Essa membrana possui, ainda, permeabilidade seletiva, permitindo a passagem dos íons sódio e impedindo a dos íons cloreto e hidroxila entre as divisões da célula. Não existe registro de problemas ambientais potenciais pela utilização do processo de membrana.

O processo de amálgama de mercúrio requer mais energia elétrica que os processos de diafragma e de membrana, porém produz soluções mais concentradas de soda cáustica. Os processos de diafragma e de membrana, por sua vez, consomem quantidades significativas de vapor para a concentração da soda cáustica. A tecnologia mais adequada para a produção do cloro é reconhecida como sendo a baseada no processo de membrana.

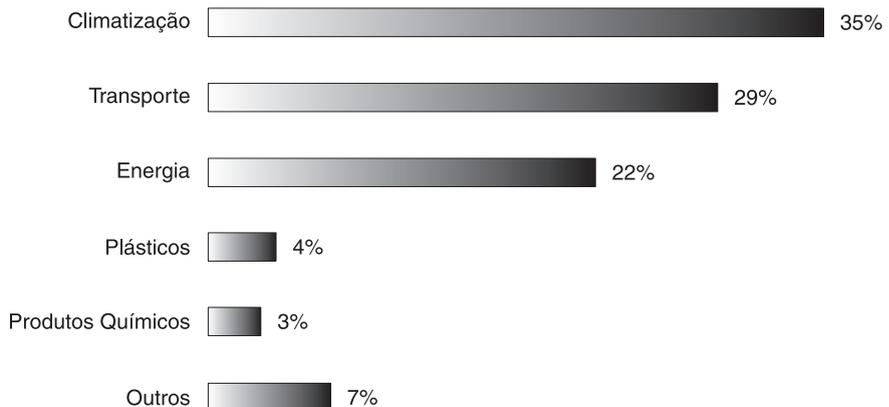
5.2. Eteno

O eteno ou etileno é obtido por meio de processos convencionais da indústria petroquímica a partir de petróleo, gás natural ou etanol. Frações dessas matérias-primas são ricas em hidrocarbonetos leves, particularmente etano, propano e butano, os quais são convertidos em eteno e propeno por processos de craqueamento, nos quais ocorrem desidrogenação e quebra das moléculas dos hidrocarbonetos saturados.

As reservas mundiais de petróleo conhecidas são da ordem de 136 bilhões de toneladas, suficientes para os próximos 40 anos nas taxas de consumo registradas atualmente. As reservas mundiais de gás natural são estimadas em 119 trilhões de metros cúbicos, suficientes para mais 60 anos no ritmo de consumo atual.

Cerca de 4% do petróleo consumido no mundo é utilizado na produção de plásticos. A produção de PVC é responsável atualmente por cerca de 0,25% do consumo mundial de petróleo. A figura 3 apresenta a distribuição do consumo de petróleo por tipo de aplicação, na qual se observa que o consumo com fins de aquecimento, produção de energia e transporte é responsável por cerca de 86% do consumo mundial de petróleo.

Figura 3 Distribuição do consumo de petróleo por tipo de aplicação



Fonte: *Plastivida*

5.3. Obtenção do monômero cloreto de vinila (MVC)

A produção do monômero cloreto de vinila (MVC) é realizada por meio de duas rotas principais. A rota do eteno/cloro ou **processo balanceado** é a mais amplamente utilizada em escala mundial, enquanto a **rota do acetileno** teve importância até meados da década de 1960, principalmente na Europa Ocidental. Apesar de a rota do acetileno apresentar a vantagem de menor custo de instalação da planta de produção, o custo do acetileno derivado do petróleo é maior que o do eteno, o que a torna economicamente pouco viável. Entretanto, permanece como alternativa devido à possibilidade de obtenção do acetileno a partir de outras matérias-primas.

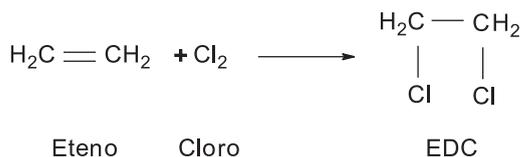
Vale destacar que se encontra em fase experimental uma planta de produção de cloreto de vinila a partir do etano, processo bastante viável economicamente, já que se trata de um insumo mais barato que o eteno.

5.3.1. Processo balanceado

O processo balanceado consiste em duas rotas de produção do MVC interdependentes, ambas baseadas no produto intermediário 1,2-dicloroetano ou simplesmente EDC.

A equação 4 mostra a primeira rota de obtenção do EDC, conhecida como cloração direta. Essa reação normalmente se processa a temperaturas na faixa de 50 a 70°C e sob pressões de 4 a 5 atm nos processos de fase líquida, enquanto nos processos de fase gasosa a temperatura e a pressão variam, respectivamente, entre 90 e 130°C e 7 e 10 atm.

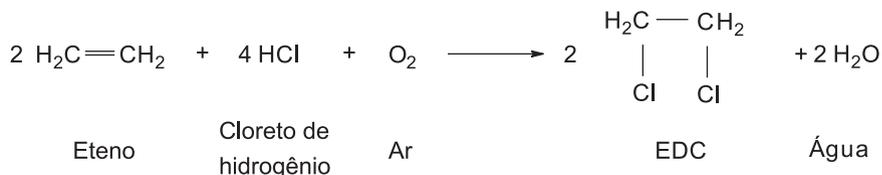
Equação 4



A equação 5 mostra a segunda rota de obtenção do EDC, conhecida como oxicloração. Nessa reação o eteno reage com cloreto de hidrogênio na presença de oxigênio, normalmente proveniente do ar atmosférico, e cloreto de cobre como catalisador, em temperaturas na faixa de 250 a 350°C. Aumentos no rendimento

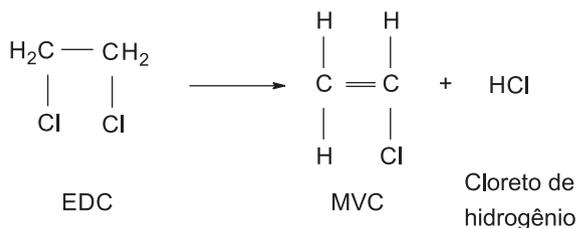
dessa reação podem ser conseguidos com a injeção de oxigênio em adição ao ar atmosférico, aumentando sua pressão parcial no meio reacional.

Equação 5



Ambas as correntes de EDC convergem para sua reação de craqueamento, na qual são obtidos MVC e cloreto de hidrogênio. Essa reação, esquematizada na equação 6, é realizada em fornalhas, sob temperaturas na faixa de 470 a 540°C. A pressão de entrada da corrente de EDC na fornalha se situa em dois patamares: o processo da B. F. Goodrich define pressões na faixa de 24 a 26 atm, enquanto processos alternativos de outras companhias definem pressões bastante menores, na faixa de 7 a 10 atm.

Equação 6

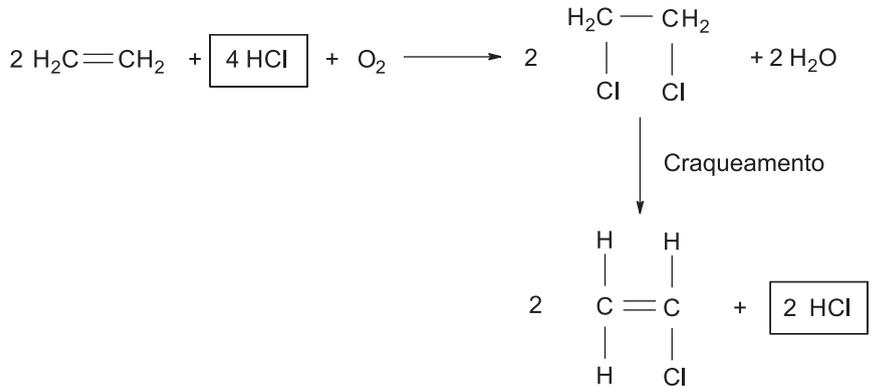


Taxas normais de rendimento dessa reação se situam na faixa de 60 a 70%. O aumento da taxa de conversão implica redução da vazão, sendo, portanto, economicamente mais interessante a operação em taxas de conversão mais baixas, com conseqüente necessidade de recuperação e reciclagem do EDC.

O processo é conhecido como balanceado em virtude da necessidade de reaproveitar o cloreto de hidrogênio liberado na reação de craqueamento do EDC para obtenção do MVC. A soma das reações 5 e 6, representada na equação 7, permite observar que, para cada 2 moléculas de cloreto de hidrogênio consumidas, uma molécula é liberada no processo de craqueamento. Desse modo, faz-se necessária a alimentação das fornalhas com uma corrente de 50% de EDC obtidos via cloração direta e 50% de EDC obtidos via oxicloração para que a relação entre o consumo e a geração de cloreto de hidrogênio esteja balanceada, conforme equação 8, resultado da soma das equações 4, 5 e 6.

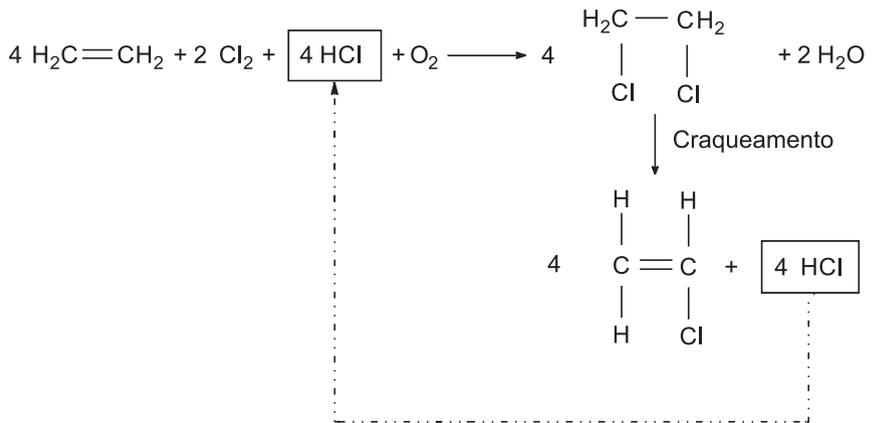
Oxicloração (processo não balanceado)

Equação 7



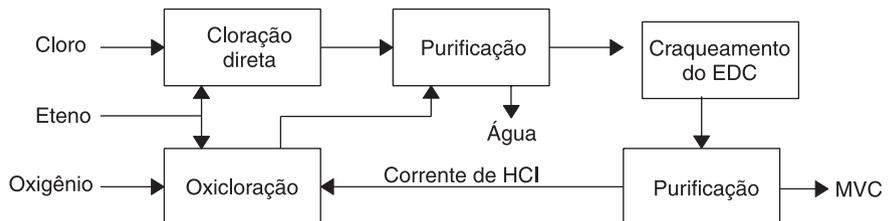
Processo balanceado (cloração direta + oxicloração)

Equação 8



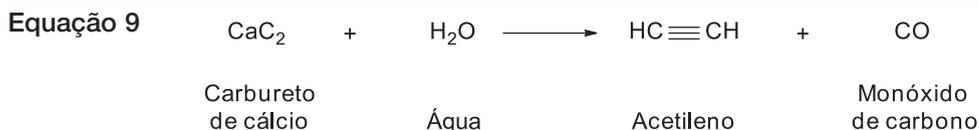
A figura 4 representa esquematicamente o processo balanceado.

Figura 4 Representação esquemática do processo balanceado de obtenção do monômero cloreto de vinila

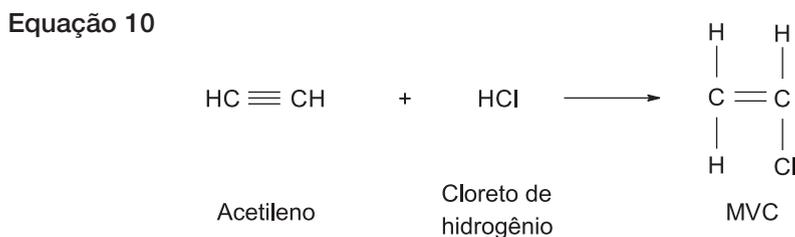


5.3.2. Rota do acetileno

O acetileno pode ser obtido a partir da reação de hidratação do carbureto de cálcio, tal como esquematizado na equação 9.



O processo de hidrocloreção do acetileno foi o processo preferencial de obtenção do monômero cloreto de vinila até a década de 1960. Esse processo é baseado na reação do acetileno com cloreto de hidrogênio na presença de cloreto de mercúrio como catalisador, tal como esquematizado na equação 10.



Tanto a conversão quanto o rendimento dessa reação são altos, na faixa de 95 a 99%. As condições de reação são normalmente temperaturas na faixa de 90 a 140°C e pressões entre 1,5 e 1,6 atm.

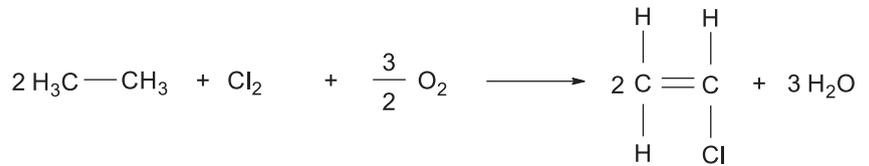
5.3.3. Rota do etano

A obtenção do MVC por meio do etano tem sido muito pesquisada recentemente, uma vez que se trata de uma rota mais econômica em relação à rota tradicional do eteno. O etano pode ser obtido diretamente do gás natural e do petróleo, sem a necessidade dos processos de craqueamento utilizados na produção do eteno.

Os insumos utilizados nesse processo são o etano, o cloro e o oxigênio que, por meio de catalisadores patenteados e temperaturas da ordem de 500°C, reagem entre si de modo a formar diretamente o MVC, sem a necessidade de produção do intermediário.

rio EDC como no processo da rota do eteno. A equação 11 esquematiza essa reação.

Equação 11



Etano

Cloro

Oxigênio

MVC

Água

A taxa de conversão do processo é alta, atingindo 90%, com baixa taxa de perda do sistema catalítico e baixa corrosão dos equipamentos.

No momento existe somente uma planta piloto em operação na Europa, operada por um consórcio de empresas licenciadoras dessa tecnologia, a qual já confirmou a viabilidade técnica e econômica do processo. Plantas comerciais devem entrar em operação nos próximos anos.

6. Síntese do PVC

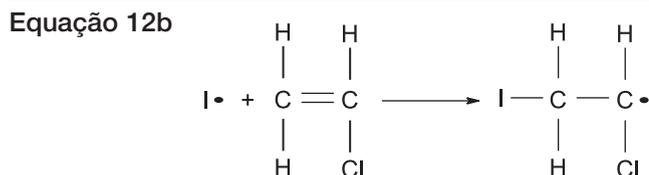
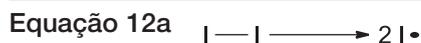
6.1. Mecanismo de polimerização via radicais livres

A tecnologia de obtenção de polímeros define três rotas principais de polimerização, sendo elas em cadeia (aplicável a todos os monômeros vinílicos, dentre eles o MVC), em etapas (aplicável a diversos plásticos de engenharia) e por abertura de anel (aplicável a alguns tipos de poliamidas).

Dentro da rota de polimerização em cadeia, são três os mecanismos possíveis de ser utilizados: via radicais livres, aniônica e catiônica, sendo que essas duas últimas não são utilizadas comercialmente para a polimerização do PVC.

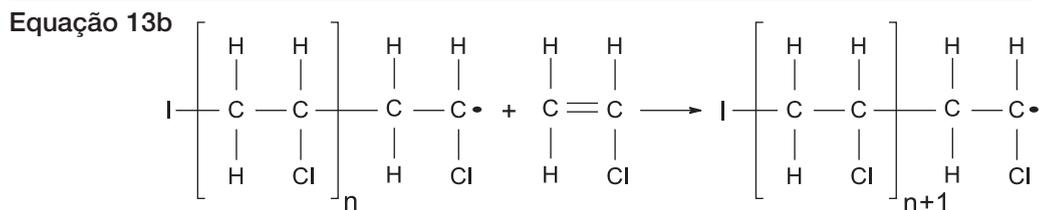
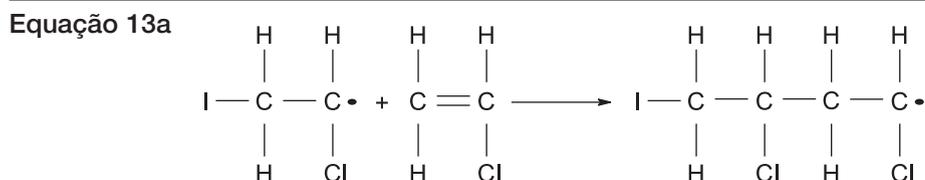
As reações de polimerização baseadas em mecanismos via radicais livres envolvem três estágios distintos para a formação da cadeia molecular no meio reacional. Para cada uma das muitas macromoléculas do polímero PVC, o estágio de **iniciação** corresponde à decomposição do iniciador sob o efeito de aquecimento, gerando espécies altamente energéticas, capazes de interagir com a dupla ligação presente no monômero. As equações 12a (decom-

posição do iniciador) e 12b (transferência do radical ao monômero) mostram o estágio de iniciação. O símbolo \bullet denota o radical livre.



Os iniciadores comumente utilizados na polimerização em suspensão do monômero cloreto de vinila são os peroxidicarbonatos, os peróxidos de diacila e os ésteres peróxidos.

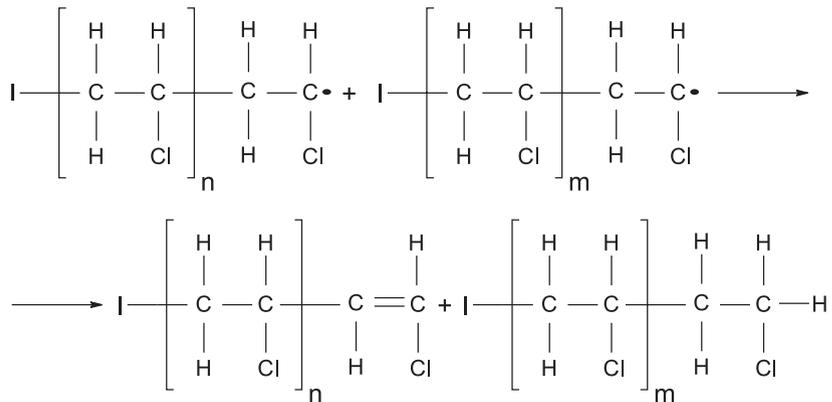
O segundo estágio da reação de polimerização via radicais livres é a chamada **propagação**, na qual o radical monomérico formado na reação 12b transfere o radical para outra molécula de monômero, e assim sucessivamente, formando macro-radicais. As equações 13a e 13b mostram esse estágio de formação das cadeias poliméricas.



O terceiro estágio consiste na **terminação**, em que ocorre a estabilização dos macro-radicais. O processo de terminação pode se dar por processos de desproporcionamento (equação 14a) ou combinação (equação 14b). Observa-se que, no caso do desproporcionamento, dois macro-radicais formam duas macromoléculas, enquanto no caso da combinação é formada somente uma macromolécula.

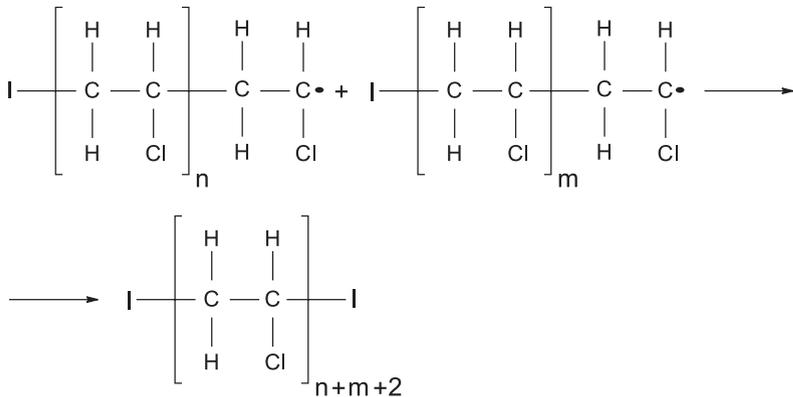
Terminação por desproporcionamento:

Equação 14a

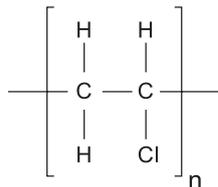


Terminação por combinação:

Equação 14b



Normalmente 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, sendo que o parâmetro n representa o **grau de polimerização** da molécula, tendo relação direta com os pesos moleculares da mesma, como mencionado anteriormente.

6.2. Processo de polimerização em suspensão

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão. Pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão (10 a 15%) obtêm-se resinas que são empregadas basicamente em compostos líquidos. Polimerização em massa e polimerização em solução são outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC, e possuem pouca representatividade no consumo total dessa resina.

No processo de polimerização em suspensão, o MVC é disperso na forma de gotas de diâmetro entre 30 e 150 μm , em meio a uma fase aquosa contínua, por agitação vigorosa e na presença de um colóide protetor, também chamado dispersante ou agente de suspensão. Um iniciador solúvel no monômero é utilizado, de modo que a reação de polimerização ocorra dentro das gotas em suspensão, por um mecanismo de reações em cadeia via radicais livres.

Plantas comerciais de polimerização em suspensão utilizam reatores de batelada cujo tamanho aumentou significativamente ao longo dos anos. As plantas originais da década de 1940 possuíam reatores de aproximadamente 5 m^3 , os quais evoluíram para reatores acima de 50 m^3 , ou cerca de 25 t de resina seca por batelada, alcançando reatores de até 200 m^3 atualmente.

A reação de polimerização do cloreto de vinila é extremamente exotérmica, e a capacidade de remoção de calor do meio reacional é geralmente o fator limitante para redução dos tempos de reação por batelada. Com o aumento do volume dos reatores essa limitação é agravada, uma vez que a relação superfície/volume diminui significativamente. Tentativas de aumento da capacidade de troca térmica no processo por meio da utilização de serpentinas geralmente não são viáveis, devido à dificuldade de limpeza e da possibilidade de incrustação, que tem efeitos adversos no produto final. Essa limitação geralmente é superada com o resfriamento do reator com água gelada ou por intermédio de condensadores de refluxo, os quais, por refluxo contínuo do monômero cloreto de vinila, faz uso de seu calor latente de vaporização para propósitos de resfriamento.

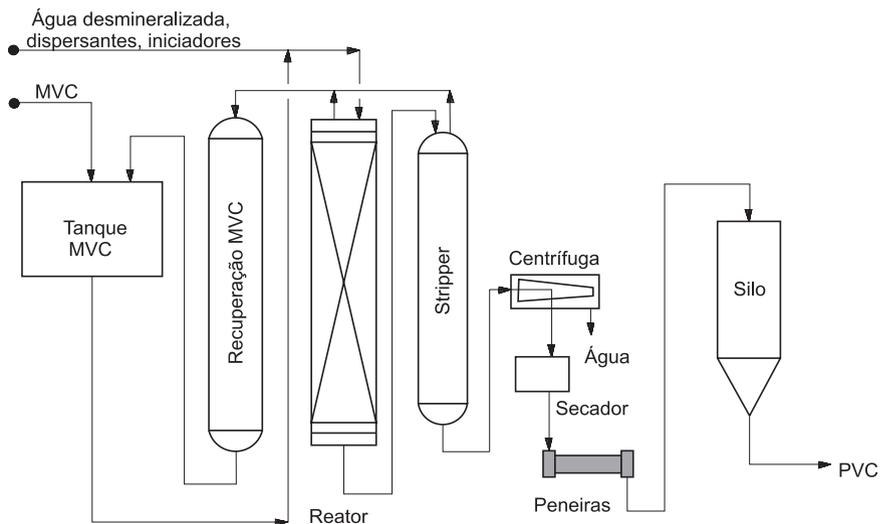
O carregamento do reator geralmente é iniciado com água desmineralizada, aditivos de polimerização, dispersantes (na forma de solução) e iniciadores. O reator é então selado e é feito alto vácuo para eliminar ao máximo o oxigênio do meio reacional, pois esse tem efeitos adversos no processo de polimerização, aumentando o tempo de reação e afetando as propriedades do produto final. Após o vácuo no reator, faz-se a carga do monômero cloreto de

vinila liqüefeito e o aquecimento da camisa do reator com vapor sob pressão, para início da reação. Uma vez que a reação é iniciada, o reator deixa de ser aquecido e passa a ser resfriado, pois a reação é exotérmica. A temperatura de reação, geralmente na faixa entre 50 e 70°C, é o principal parâmetro para definição do peso molecular da resina, geralmente expresso pelo valor K.

Sendo a conversão da reação atingida, geralmente na faixa dos 75 aos 95%, a reação é encerrada e o monômero remanescente é recuperado. O polímero obtido na forma de lama passa, então, por um processo de *stripping*, no qual o monômero cloreto de vinila remanescente é extraído por meio da aplicação de vácuo e temperatura, tanto em reatores comuns quanto em torres, nas quais a lama é submetida a contracorrente de vapor sob pressão.

A lama passa, então, por um processo de concentração via centrifugação, e a torta úmida resultante é seca em secadores de leito fluidizado. A resina seca é então peneirada para retenção de partículas extremamente grosseiras e armazenada em silos, para posterior acondicionamento nos diferentes sistemas de distribuição aos clientes, tais como sacaria de 25 kg, *big bags* de 1,2 t ou mais e mesmo caminhões-silo.

Figura 5 Representação esquemática do processo de polimerização em suspensão



Adaptado de CMAI (2000). World vinyls analysis.

6.2.1. **Variáveis de processo que afetam as características das partículas do PVC obtido pelo processo de suspensão**

Temperatura de polimerização

Na ausência de outros agentes reativos, o peso molecular do PVC é quase que inteiramente determinado pela temperatura de polimerização. Resinas de PVC comercialmente disponíveis são fornecidas em uma ampla gama de pesos moleculares, sendo produzidas em uma faixa de temperatura de polimerização entre 45 e 70°C.

O aumento da temperatura de polimerização tem efeito inverso sobre o peso molecular médio ou valor K da resina produzida: quanto maior a temperatura de polimerização, menor o peso molecular da resina obtida. Isso se deve ao fato de a reação de polimerização ser baseada em mecanismos via radicais livres: maiores temperaturas implicam maiores taxas de decomposição dos iniciadores, ou seja, maior quantidade de espécies radicalares disputando o monômero não reagido. Temperaturas mais altas de polimerização implicam ainda um maior grau de colisão entre radicais, aumentando a taxa de terminação tanto por mecanismos de transferência de radicais quanto por desproporcionamento.

A temperatura de polimerização tem ainda forte efeito sobre a porosidade das partículas obtidas: menores temperaturas de polimerização implicam maiores valores de porosidade de partícula. Essa relação é benéfica para o desenvolvimento de resinas de alto peso molecular, uma vez que essas resinas são normalmente destinadas a aplicações flexíveis, nas quais, na etapa de preparação dos compostos de PVC, é necessária a absorção de grandes quantidades de plastificantes e outros aditivos líquidos. Vale ainda destacar que a taxa de difusão dos plastificantes entre as moléculas do PVC é reduzida com o aumento do peso molecular, reforçando a necessidade de alta porosidade na partícula, de modo a compensar esse efeito.

Conversão

Resinas de PVC comerciais produzidas pelo processo de polimerização em suspensão normalmente atingem, durante a reação, conversões da ordem de 75 a 95%. O limite superior é definido pela taxa de polimerização muito lenta acima desses valores, o que torna as tentativas de aumento da conversão economicamente pouco atrativas.

Nos valores comercialmente viáveis, a porosidade normalmente decai com o aumento da conversão. É observado que maiores valores de conversão fazem as partículas primárias aumentar em

tamanho, aumentando sua tendência de aglomeração e reduzindo a área superficial e o volume disponível para absorção de plastificantes. Com base no exposto, poderia parecer adequado produzir resinas para aplicação em produtos flexíveis via baixas conversões, mas o efeito dos dispersantes secundários, como será exposto mais à frente, permite obter resinas com valores de porosidade adequados sem comprometer a conversão.

Sistema dispersante primário

As gotas de monômero são estabilizadas, na fase aquosa contínua, por meio do efeito combinado de agitação vigorosa e da presença de agentes dispersantes. A escolha do tipo de sistema dispersante é de extrema importância, uma vez que controla tanto o tamanho das partículas da resina produzida quanto sua estrutura morfológica interna.

O sistema dispersante primário usualmente consiste em um ou mais polímeros orgânicos solúveis em água, porém sistemas dispersantes baseados em partículas inorgânicas já foram patenteados. Os sistemas inicialmente utilizados consistiam em gelatina ou poli (vinil pirrolidona), mas sistemas modernos são baseados em poli (vinil álcool) (PVAL), celulose substituída ou, ainda, em uma mistura de ambos. Sistemas dispersantes usuais, baseados em celulose substituída, consistem em hidroxietilcelulose (HEC), metilcelulose, hidroxipropil metil celulose e hidroxipropilcelulose.

Os PVAL's são fornecidos em um amplo espectro de atividade superficial, dependendo principalmente do grau de hidrólise e do peso molecular. A faixa de grau de hidrólise dos PVAL's normalmente empregados em sistemas dispersantes situa-se entre 70 a 90 mol%, enquanto os valores de viscosidade em solução aquosa a 4% (20°C) situam-se na faixa de 5 a 60 cP.

A escolha do sistema dispersante a ser utilizado na polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão deve ser focada em agentes que otimizem as propriedades da resina obtida nas condições de agitação e temperatura empregadas. De modo a obter a melhor combinação entre porosidade e densidade aparente, é necessário que se tenha uma distribuição estreita de tamanho de partícula, além de uniformidade no formato das mesmas. Para tal, faz-se necessária a utilização de dispersantes combinados.

Sistema dispersante secundário

Conforme explicado na seção anterior, a porosidade de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão é fortemente influenciada pela tensão interfacial entre o monômero e a fase aquosa contínua. Sabe-se que os sistemas dispersantes primários são adequados para a definição do tamanho de partícula, mas seu grau de atividade superficial muitas vezes é insuficiente para controlar a porosidade de partícula. Para tal, são então utilizados sistemas dispersantes secundários, os quais garantem aumento na porosidade. Diversos sistemas iônicos e não-iônicos foram patenteados, dentre os quais o lauril sulfato de sódio, diocetil sulfossuccinato de sódio e ésteres de sorbitan.

Os sistemas dispersantes secundários possuem a capacidade de estabilizar as partículas primárias, contribuindo para maior uniformidade na porosidade e menor tendência à fusão ou interpenetração das mesmas, o que tem resultado positivo imediato na capacidade de absorção de plastificantes e na capacidade de dessorção do monômero cloreto de vinila residual.

Sistemas dispersantes secundários alternativos podem ainda ser baseados em PVAL's de baixíssimo grau de hidrólise. Esses PVAL's são praticamente insolúveis em água, e comprovadamente contribuem para o aumento da porosidade, evitam a interpenetração das partículas primárias, uniformizam o formato dos grãos, sem influenciar negativamente a estabilidade térmica da resina e suas propriedades elétricas, além de não promover a formação de espuma durante a reação de polimerização.

Agitação

A agitação é de fundamental importância para o processo de polimerização do PVC em suspensão. Em conjunto com o sistema dispersante, a agitação é responsável pela estabilidade da suspensão formada e pelo controle do tamanho de partícula da resina obtida. A agitação pode ainda ter influência significativa na porosidade e na densidade aparente do produto obtido.

A estabilidade das gotas de monômero em meio à fase aquosa depende, além da presença do agente dispersante, do nível de agitação imposto ao sistema, o qual influencia três fenômenos principais:

- coalescência, ou seja, a tendência de as gotas sofrerem aglomeração. Existe um diâmetro mínimo de gota para cada nível de velocidade de agitação, acima do qual a estabilização do sistema por agitação se torna possível;

- fragmentação, ou seja, tendência de as gotas grandes serem divididas em gotas menores. Parece evidente, em função do cisalhamento imposto ao sistema, que com o aumento da velocidade de agitação ocorre redução do diâmetro máximo possível de gota, sem que haja instabilidade na suspensão;
- estabilidade da gota, ou seja, velocidades muito baixas de agitação podem ser insuficientes para manter a estabilidade das mesmas, uma vez que gotas excessivamente grandes podem sofrer separação do sistema devido à diferença de densidade.

Outras variáveis

A razão monômero/água é considerada um importante parâmetro de processo na polimerização em suspensão. Excesso de monômero em relação à fase aquosa provoca instabilidade e distorção grosseira na distribuição de tamanho de partícula, com efeitos inclusive na porosidade e na densidade aparente da resina obtida.

A presença de traços reduzidos de oxigênio durante a reação de polimerização tem efeito adverso tanto nas propriedades químicas quanto físicas da resina obtida. São reportados efeitos de redução do tamanho de partícula e na porosidade.

A presença de íons metálicos acima de determinados limites na água utilizada no processo de polimerização também traz problemas à resina obtida, particularmente na estabilidade térmica e nas propriedades dielétricas.

6.3. Processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão

6.3.1. Processo de polimerização em emulsão

No processo de polimerização em emulsão, o MVC liquefeito é disperso na forma de gotas extremamente pequenas, com diâmetro normalmente entre 0,1 e 1 μm , em meio a uma fase aquosa contínua, por meio de agitação vigorosa e da presença de um agente emulsificante. Um iniciador solúvel em água é utilizado, de modo que a reação de polimerização ocorra preferencialmente no monômero emulsificado, por um mecanismo de reações em cadeia via radicais livres, como no processo de polimerização em suspensão.

A reação de polimerização em emulsão ocorre em um reator capaz de suportar a pressão de vapor do MVC na temperatura de polimerização. Essa temperatura é usualmente na faixa entre 40 e 60°C, o que corresponde a pressões entre 0,4 e 10 atm. A temperatura de polimerização é escolhida em função do peso molecular desejado para o polímero. O controle da temperatura de polimerização tem forte efeito sobre o peso molecular, tal como explicado anteriormente no processo de polimerização em suspensão; outras variáveis como, por exemplo, a concentração de iniciador têm menor efeito nessa característica. Um controle adicional sobre o peso molecular pode ser obtido com adição de agente de transferência de cadeia. Esses agentes são utilizados na produção de resinas de baixo peso molecular.

Os reatores possuem sistema de agitação interna e o calor é fornecido ou removido por meio de encamisamento, via mistura de água e vapor. A reação de polimerização é fortemente exotérmica, e normalmente requer resfriamento. O volume dos reatores normalmente é determinado pela capacidade de produção requerida: plantas modernas atualmente utilizam reatores entre 30 e 100 m^3 . Para a polimerização em emulsão, as condições de agitação e o sistema de resfriamento podem ser críticos. Um bom balanço tem de ser alcançado entre a agitação, o calor removido e a estabilidade mecânica do látex; caso contrário, ocorre coagulação excessiva das partículas da emulsão.

Os iniciadores utilizados na polimerização em emulsão devem ser solúveis em água e são normalmente persulfatos de potássio ou de amônio. A iniciação ocorre na fase aquosa por meio da forma-

ção de radicais livres sulfato. Sistemas de três componentes, envolvendo o uso de sais de metais, trazem benefícios: sistemas típicos de persulfato de amônio, bissulfato de sódio e sulfato de cobre ou, ainda, peróxido de hidrogênio, ácido ascórbico e sulfato ferroso podem ser usados. Utilizando esses tipos de sistema, a polimerização pode ser realizada a temperaturas mais baixas, com melhor controle sobre as velocidades de reação.

Um dos componentes mais importantes da polimerização em emulsão é o agente emulsificante. Emulsificantes típicos são os sais de sódio e amônio de álcoois sulfatados, sulfonatos de alquila, sulfosuccinatos e ácidos graxos. O emulsificante tem forte influência no número de partículas iniciais e, portanto, na distribuição do tamanho das mesmas no látex final. O uso do látex (semente) na formulação de polimerização é uma técnica útil para controlar a distribuição do tamanho de partícula.

A presença de partículas grandes é essencial para a produção de resinas de baixa viscosidade, sendo, nesse caso, a distribuição do tamanho de partícula mais larga.

A quantidade e o tipo de emulsificante são escolhidos tendo-se em vista, principalmente, o equilíbrio entre o custo e as propriedades desejadas da resina. Outra consideração é a estabilidade mecânica do látex durante a polimerização e nas operações subsequentes. O limite superior da concentração do emulsificante é determinado pelas propriedades desejadas da resina obtida, por meio do efeito no tamanho da partícula primária e no conteúdo residual de emulsificante. Normalmente, o emulsificante é utilizado na proporção entre 1 a 3% em peso de monômero.

O controle do pH durante a polimerização é muito importante. Sistemas tampão convencionais podem ser utilizados; carbonato de sódio ou bicarbonato de sódio podem agir como pré-estabilizantes térmicos. Segundo a literatura, o pH, durante a secagem, pode afetar as propriedades do produto final.

A quantidade de MVC convertido em PVC por batelada na polimerização em emulsão encontra-se normalmente entre 85 e 95%. Geralmente não é econômica uma maior taxa de conversão, devido à redução na velocidade de reação. Até aproximadamente 70% de conversão a pressão no reator é constante, e começa a diminuir quando todo o monômero líquido é utilizado. O monômero gasoso é usualmente recuperado quando a pressão se reduz para a faixa entre 3 e 4 atm.

6.3.2. Polimerização em micro-suspensão

Em geral, os ingredientes e os reatores de polimerização usados na polimerização em micro-suspensão são similares aos utilizados no processo de polimerização em emulsão. As principais diferenças são que o iniciador usado na polimerização em micro-suspensão passa a ser solúvel no monômero, e todo o monômero é emulsificado na forma de pequenas gotículas por meio de homogeneização mecânica, com aplicação de altas taxas de cisalhamento. A mistura é transferida para o reator e então aquecida, com agitação, para atingir a temperatura de polimerização. São produzidas emulsões estáveis com distribuição do tamanho de partícula na faixa de 0,1 a 3 μm .

A modificação da distribuição do tamanho de partícula é mais limitada do que no caso do processo de polimerização em emulsão. O processo de látex (semente) é utilizado para adequação das características da resina, dentre as quais distribuição de tamanho de partícula, viscosidade e concentração de partículas grossas.

O processo comumente denominado processo de semeadura consiste na introdução de partículas pré-polimerizadas, na forma de látex, no reator em que se inicia o processo de polimerização principal.

6.3.3. Pós-tratamento

Tanto o processo de polimerização em emulsão quanto o de micro-suspensão demandam a remoção do MVC remanescente no meio reacional. Em ambos os casos, assim como no processo de polimerização em suspensão, a remoção do monômero não reagido é realizada por meio da aplicação de calor sobre o látex, em condições de tempo e temperatura específicos, com o cuidado adicional de manter a estabilidade do mesmo.

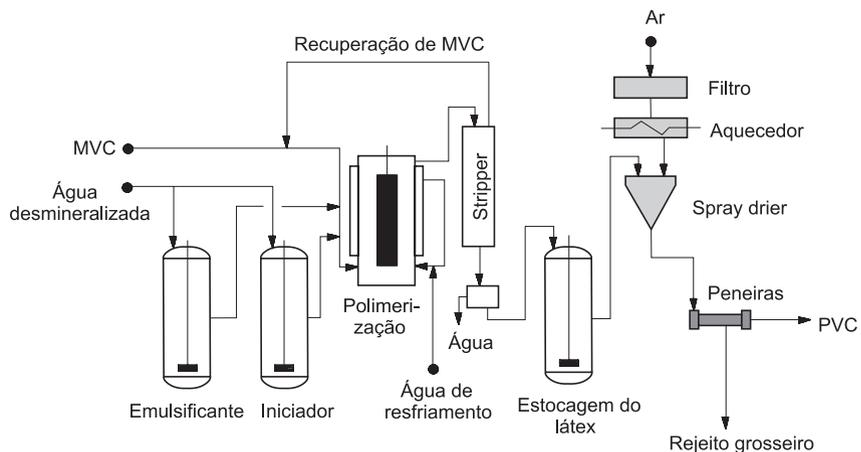
Ao final do processo de remoção do monômero não reagido, o látex passa por um processo de filtração para eliminação de partículas e aglomerados de partículas grosseiras.

A secagem da resina é feita normalmente em sistema de *spray dryer*. Esse equipamento consiste basicamente em uma câmara geralmente de forma cônica invertida, no topo da qual o látex é introduzido e atomizado por meio de um disco giratório em alta velocidade. Ao mesmo tempo, ar quente entra em contracorrente na câmara com a finalidade de secar as partículas à medida que essas se encaminham para a base. Esse processo leva à

aglomeração das partículas primárias de PVC em partículas secundárias. O tamanho e distribuição de tamanho dessas partículas secundárias é controlado tanto pelas condições de secagem (velocidade, tempo e temperatura) quanto pelo processo posterior de moagem, por meio de moinhos de pinos ou de martelos. Essa etapa é de extrema importância na formação da resina, uma vez que as características das partículas da resina produzida serão responsáveis pelo comportamento de viscosidade e estabilidade do plastisol. Após o processo de moagem a resina é embalada e comercializada.

Algumas aplicações muito específicas empregam o próprio látex de PVC, como será visto mais à frente, no capítulo 9.

Figura 6 Representação esquemática dos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão



Adaptado de CMAI (2000). World vinyls analysis.

6.4. Processo de polimerização em massa

O processo de polimerização em massa é conhecido há muito tempo, mas atualmente está em desuso. No processo de um estágio, o MVC é polimerizado com a adição de 0,8% de peróxido de benzoila em um cilindro rotativo contendo bolas de aço, por um período de 17 horas, a 58°C.

O processo de polimerização em massa não utiliza solventes, como no processo de polimerização em solução, ou água, como nos processos de polimerização em suspensão, emulsão e micro-

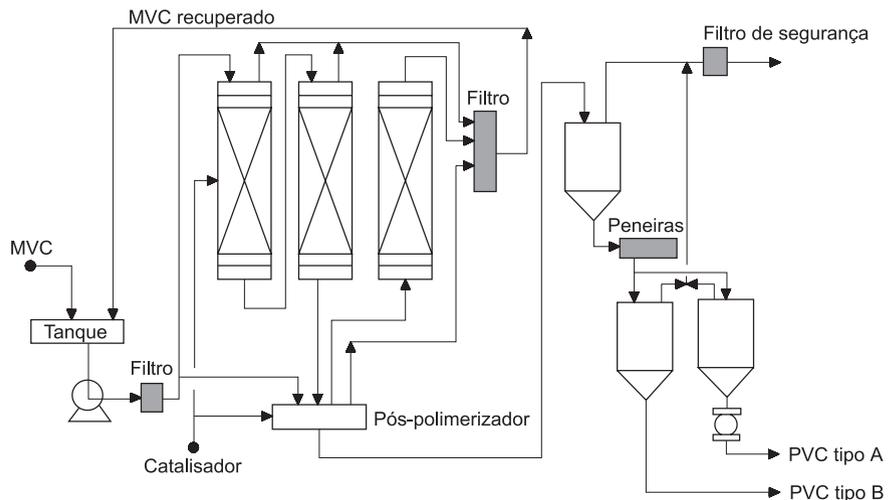
suspensão, como meio de remoção de calor. Portanto, a remoção do calor liberado durante o processo de polimerização, que é fortemente exotérmico, é mais complicada. Em contrapartida, do ponto de vista da pureza da resina obtida, esse é o processo ideal.

A polimerização em massa do MVC é heterogênea, uma vez que o polímero é insolúvel no monômero. A reação é autocatalisada pela presença do polímero sólido, e a concentração do iniciador tem pouca influência no peso molecular. O oxigênio possui efeito inibidor sobre a reação.

Esferas de aço facilitam a remoção do calor gerado, mas as dificuldades de controle da reação, principalmente do tamanho das partículas do polímero, tornaram o processo pouco atraente. O processo de dois estágios é uma evolução do processo de um estágio. No primeiro estágio o MVC é convertido até 15%, enquanto no segundo a conversão segue até 85%. A criação desse segundo estágio oferece considerável flexibilidade ao processo, em que o tamanho das partículas é controlado pelo primeiro estágio e o peso molecular pelo segundo.

Resinas obtidas pelo processo de polimerização em massa são caracterizadas pelo alto grau de pureza e pelas boas propriedades de transparência e estabilidade térmica.

Figura 7 Representação esquemática do processo de polimerização em massa



Adaptado de CMAI (2000). World vinyls analysis.

6.5. Processo de polimerização em solução

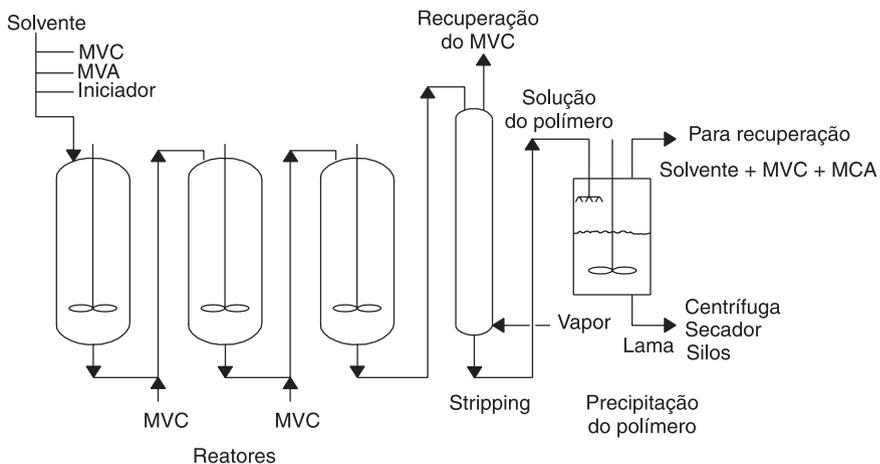
O processo de polimerização em solução é empregado de maneira bastante limitada para o PVC, sendo utilizado somente para a produção de alguns copolímeros vinílicos, destinados principalmente a tintas e vernizes.

O solvente normalmente empregado é o n-butano, em sistemas dotados de reatores individuais ou múltiplos. Em sistemas de reatores únicos, solvente, comonômero e iniciadores são adicionados continuamente, com a vazão determinada para que se forme uma solução com viscosidade da ordem de 500 cP. Já nos sistemas dotados de reatores múltiplos, tanto o MVC quanto o solvente podem ser adicionados de maneira incremental, limitando a distribuição de composição do copolímero. A conversão em ambos os modos de operação chega a 40 – 60%.

O uso de um outro solvente, particularmente cetonas alifáticas e alicíclicas, bem como solventes halogenados, possibilita a redução da pressão de operação do sistema. Nesse caso, ocorre transferência de cadeia do polímero para o solvente, sendo que essa taxa é o fator determinante da temperatura de polimerização.

A resina é seca por meio da evaporação do solvente em um atomizador, sendo que as condições de sua operação (desenho do equipamento, temperatura e pressão de vapor) determinam o formato das partículas.

Figura 8 Representação esquemática do processo de polimerização em solução



Adaptado de Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (editores) (1986). Encyclopedia of PVC - Volume 1: Resin manufacture and properties.

7. Aspectos morfológicos das resinas de PVC obtidas pelos diversos processos de polimerização

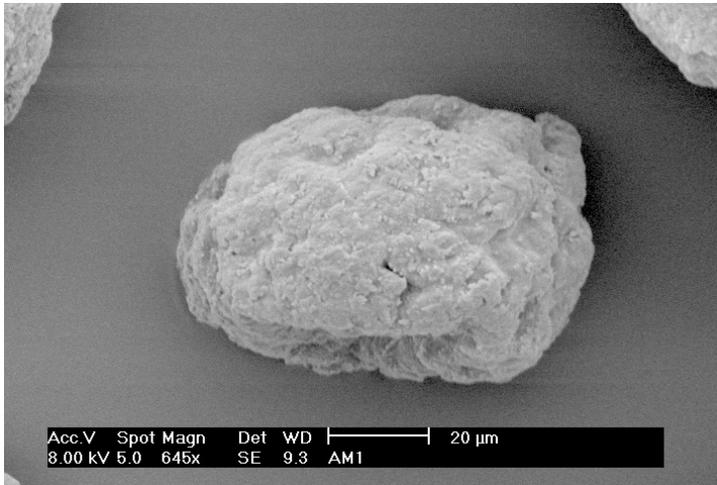
O termo morfologia refere-se ao modo como todas as estruturas físicas das partículas de uma resina de PVC encontram-se organizadas. Essa morfologia de partícula, definida durante a polimerização, influencia fortemente a processabilidade e as propriedades físicas do produto final.

7.1. Resinas de suspensão e massa

As resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão e massa consistem em partículas com diâmetro normalmente na faixa de 50 a 200 μm , partículas essas de estrutura interna bastante complexa. Essa faixa de tamanho de partícula é adequada tanto do ponto de vista das dificuldades de manipulação e riscos ocupacionais, no caso de partículas muito pequenas, quanto no sentido de evitar instabilidades na suspensão (a ponto de solidificar a carga no reator), no caso de partículas muito grosseiras. A figura 9 mostra uma partícula ou grão de PVC obtido pelo processo de suspensão tal como aparece no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Se essa partícula é cortada de modo a revelar sua estrutura interna, tal como mostrado na micrografia da figura 10, observa-se que seu interior é formado de aglomerados de pequenas partículas com diâmetro na faixa de 1 μm , chamadas de **partículas primárias**. Observa-se facilmente na figura 10 que o volume entre essas partículas primárias é o responsável pela porosidade da resina, característica essa que torna o processo de incorporação dos aditivos ao PVC possível, por meio da ocupação desse volume livre.

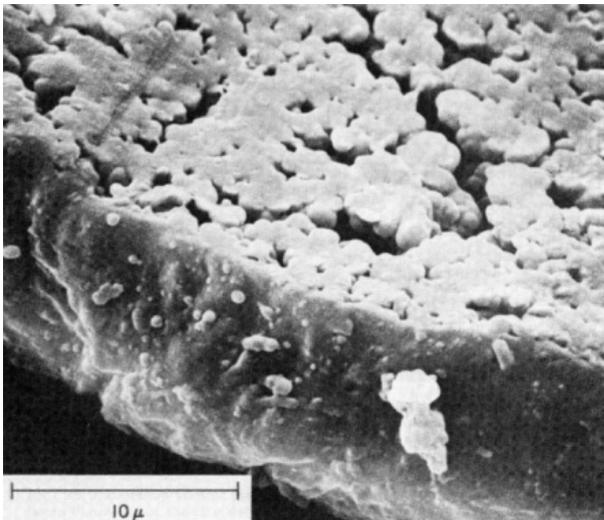
A figura 11 mostra uma partícula de PVC na qual sua membrana apresenta aberturas pelas quais se pode visualizar sua estrutura interna. Os aglomerados de partículas primárias e os vazios responsáveis pela porosidade da resina são facilmente observados. Espera-se que resinas de partículas com esse aspecto absorvam muito mais facilmente os aditivos durante o processo de preparação do composto, uma vez que o acesso ao interior da partícula é facilitado.

Figura 9 Partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão visualizada no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Aumento de 645x.



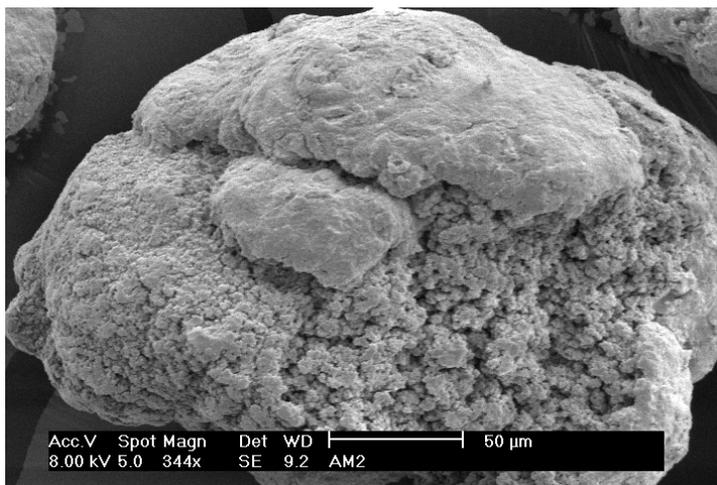
Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Figura 10 Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, cortada de modo a exibir sua estrutura interna e observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Observam-se a membrana (abaixo) e as partículas primárias (acima), bem como a porosidade interna da resina.



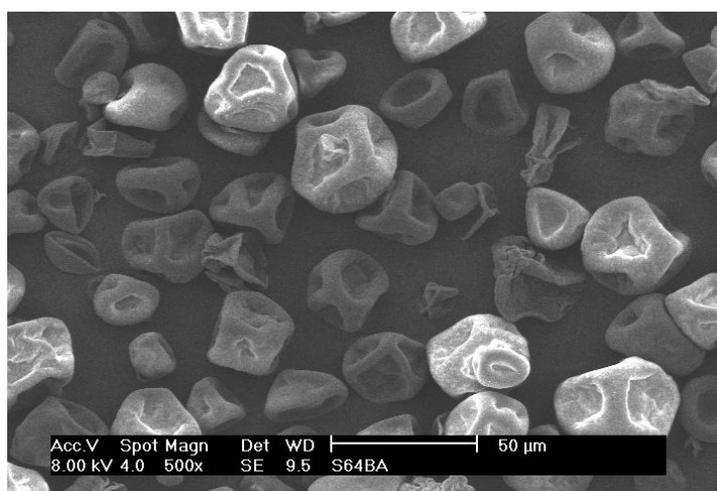
Extraído de Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (editores) (1986). Encyclopedia of PVC - Volume 1: Resin manufacture and properties.

Figura 11 Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura, na qual a membrana apresenta aberturas que permitem acesso à estrutura interna da mesma. Observam-se facilmente os aglomerados de partículas primárias e os vazios responsáveis pela porosidade. Aumento de 344x.



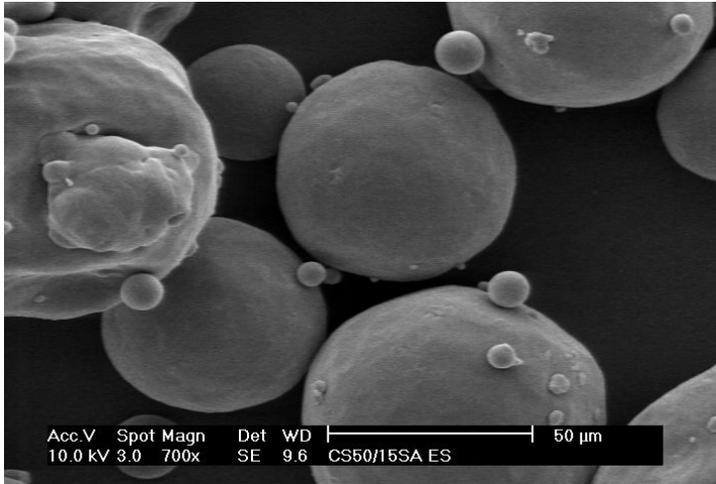
Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Figura 12 Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão utilizada como *blending* em pastas de PVC, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 500x.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Figura 13 Micrografia de uma partícula de copolímero de cloreto de vinila/acetato de vinila obtido pelo processo de polimerização em suspensão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 700x.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

As partículas primárias são formadas durante os processos de polimerização em suspensão e massa porque o PVC é insolúvel em seu próprio monômero. Essa característica de insolubilidade do polímero no monômero é rara no universo dos polímeros conhecidos, e é ela que confere ao PVC algumas de suas características únicas, impossíveis de ser observadas em outros polímeros. O mesmo fenômeno é verificado na polimerização da acrilonitrila e cloreto de vinilideno, utilizados na polimerização de seus respectivos polímeros.

Durante o processo de polimerização em suspensão ocorre a dispersão em água das gotas de monômero, sendo que um colóide protetor, normalmente um poli(álcool vinílico) ou PVAL, de grau de hidrólise variável, forma uma fina membrana pericelular com espessura na faixa de 0,01 a 0,02 μm . O trabalho de Davidson e Witenhafer mostrou que essa membrana é, na verdade, formada por um copolímero graftizado de cloreto de vinila no PVAL. Nos estágios iniciais do processo de polimerização, partículas de PVC são depositadas sobre essa membrana tanto a partir do lado da fase aquosa quanto do lado do monômero, formando uma membrana de espessura da ordem de 0,5 a 5 μm .

A precipitação das partículas primárias ocorre a partir de cerca de 2% de conversão. Acima desse valor, essas espécies passam a se

aglomerar, formando aglomerados de partículas primárias de cerca de 3 a 10 μm de diâmetro.

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que essa varia conforme as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, mas, em condições especiais, é possível aumentar significativamente esse valor. Polímeros obtidos a 5°C apresentam cristalinidade da ordem de 15%, ao passo que, se a polimerização for realizada a -75°C a cristalinidade é de cerca de 30%.

Os cristalitos do PVC são pequenos, em média com 0,7 nm (3 unidades repetitivas) na direção da cadeia, e são empacotados lateralmente em dimensões relativamente maiores, da ordem de 4,1 nm. A figura 14 fornece uma idéia dessa estrutura.

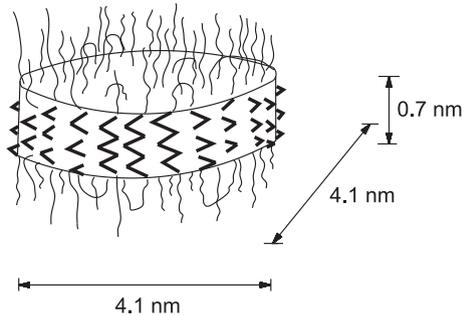
Uma experiência realizada por White em 1960, consistindo na polimerização do monômero cloreto de vinila a -78°C no estado sólido na presença de complexos de uréia, produziu um polímero altamente sindiotático e de cristalinidade da ordem de 65%. Esse polímero mostrou-se insolúvel em todos os solventes, mesmo ciclohexanona (um tradicional solvente do PVC) superaquecida, além de não apresentar fusão abaixo dos 400°C .

Por sorte, polímeros comerciais apresentam baixo grau de sindiotaticidade, o que mantém o grau de cristalinidade em níveis baixos, permitindo assim o processamento do material. Caso contrário, o PVC comercial se comportaria de maneira similar à do PVC obtido por White, o que implicaria a impossibilidade de processamento.

A cristalinidade presente no PVC não é totalmente descaracterizada durante o processamento: acredita-se que a cristalinidade remanescente atua como ligações cruzadas virtuais entre as moléculas, aumentando significativamente a resistência mecânica do material, principalmente nas aplicações flexíveis.

A tabela 2 apresenta um sumário das principais características que definem a morfologia do PVC obtido por polimerização em suspensão. As organizações apresentadas nessa tabela podem, ainda, ser visualizadas esquematicamente na figura 15.

Figura 14 Representação esquemática de um cristalito de PVC



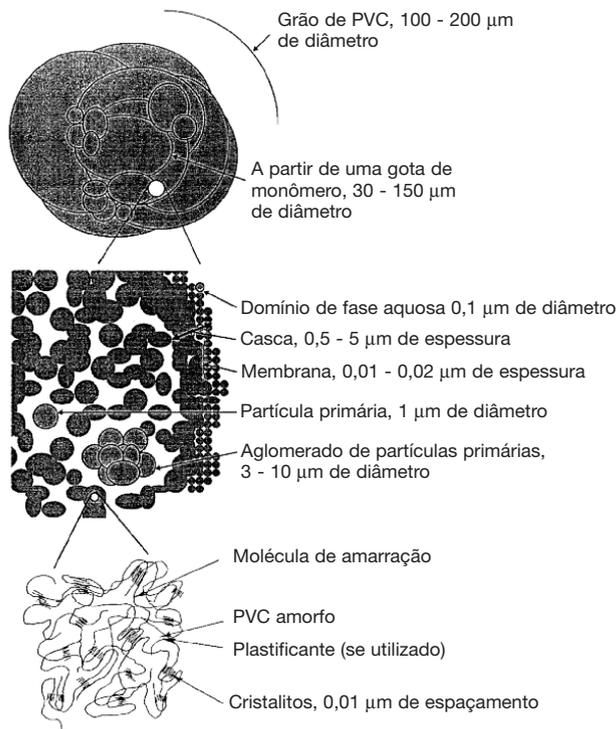
Extraído de Summers, J. W. (1997). A review of vinyl technology.

Tabela 2 Sumário da morfologia do PVC obtido pelos processos de polimerização em suspensão e massa

Espécie	Ordem de grandeza	Descrição
Gotas de monômero	100 μm de diâmetro	Monômero disperso na fase aquosa contínua durante a polimerização em suspensão.
Membrana pericelular	0,01 μm de espessura	Membrana presente na interface monômero-água, consistindo em um copolímero graftizado de PVC no dispersante (PVAL).
Partículas	100 μm de diâmetro	Pó de fluxo livre formado após a polimerização. Uma partícula é formada de aproximadamente um milhão de partículas primárias.
Membrana	1 μm de espessura	Estrutura que separa as partículas primárias do meio exterior, formada pela precipitação de PVC sobre a membrana pericelular.
Partículas primárias	1 μm de diâmetro	Formadas pela precipitação do polímero a partir do monômero durante a reação de polimerização. Consistem em cerca de 1 bilhão de moléculas de PVC.
Aglomerados de partículas primárias	10 μm de diâmetro	Formados durante a reação de polimerização pela adesão de partículas primárias.
Domínios	0,1 μm de diâmetro	Formados a partir de condições especiais (precipitação da fase aquosa ou deformação a quente).
Cristalitos	0,01 μm de espaçamento	Moléculas de PVC empacotadas em meio à fase amorfa.
Cristalinidade secundária	0,01 μm de espaçamento	Cristalinidade formada a partir da fase amorfa e responsável pelo processo de gelificação/fusão.

Extraído de Summers, J. W. (1997). A review of vinyl technology.

Figura 15 Representação esquemática das espécies presentes na morfologia de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão



Extraído de Summers, J. W. (1997). A review of vinyl technology.

7.2. Resinas de emulsão e micro-suspensão

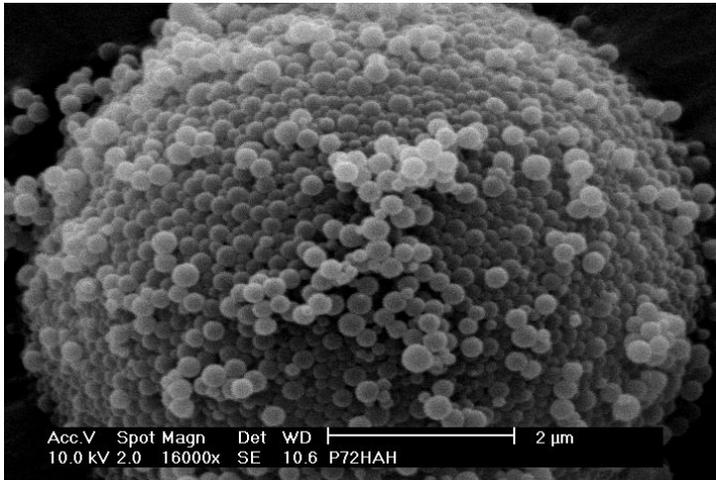
Resinas obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão apresentam estruturas morfológicas bastante distintas das resinas obtidas pelos processos de polimerização em suspensão e massa.

Durante o processo de polimerização o polímero formado organiza-se na forma de pequenas partículas esféricas com diâmetro na faixa de 0,1 a 1 μm . Essas partículas são vítreas, sem sinais de porosidade ou subestruturas, e bastante semelhantes às partículas primárias presentes nas partículas de resinas obtidas por polimerização em suspensão e massa.

Durante o processo de secagem ou coagulação do látex essas partículas aglomeram-se em estruturas com tamanho médio da

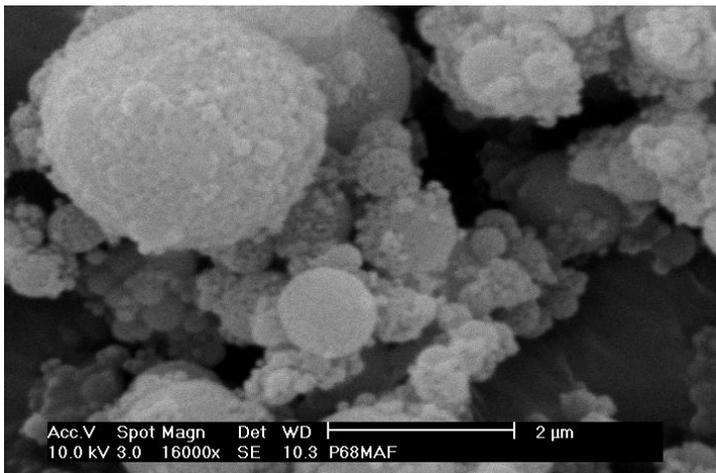
ordem de 40 a 50 μm , porém com distribuição de tamanho bastante larga, desde partículas isoladas até estruturas com tamanho da ordem de 100 μm . Esses aglomerados são normalmente reduzidos por meio de moagem ao final do processo de secagem, de modo a controlar o comportamento reológico da resina obtida.

Figura 16 Micrografia de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em emulsão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 16.000x.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Figura 17 Micrografia de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em micro-suspensão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 16.000x.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

8. Copolímeros vinílicos de importância industrial

A copolimerização do monômero de cloreto de vinila com comonomeros diversos é realizada com o intuito de alterar as propriedades do homopolímero PVC. De maneira geral, os copolímeros vinílicos apresentam, em relação ao homopolímero:

- menor temperatura de processamento;
- menor temperatura de amolecimento;
- maior facilidade de solubilização em uma gama de solventes mais ampla;
- maior capacidade de adesão a substratos, variando desde metais e cerâmicas até tecidos naturais e sintéticos;
- menor estabilidade térmica.

O copolímero vinílico mais consagrado é o copolímero de cloreto de vinila com acetato de vinila, sendo o teor de acetato de vinila normalmente inferior a 15% em peso. Esses copolímeros estatísticos são geralmente obtidos pelos processos de polimerização em suspensão ou emulsão, de modo que podem ser utilizados em substituição parcial de resinas de PVC em formulações de compostos rígidos, flexíveis e pastas. Em formulações de rígidos a substituição parcial da resina de PVC pelo copolímero resulta em compostos com menores temperaturas de processamento e amolecimento, além de melhor fluidez, sendo muito comumente utilizados em compostos para laminados rígidos para termoformagem a vácuo. Em pastas a substituição parcial da resina de PVC pelo copolímero resulta em menores temperaturas de gelificação e fusão, facilitando o processamento.

Copolímeros de cloreto de vinila e acetato de vinila podem também ser solubilizados em uma ampla gama de solventes, de modo a formar adesivos e vernizes.

Existem ainda copolímeros de cloreto de vinila e acetato de vinila produzidos por meio do processo de polimerização em solução, sendo indicados especialmente para adesivos e vernizes em função das ótimas características de solubilidade em uma ampla gama de solventes.

Outros copolímeros vinílicos disponíveis no mercado possuem aplicações mais específicas, sendo indicados pela literatura:

- copolímeros de cloreto de vinila com cloreto de vinilideno: nesse caso o cloreto de vinila é normalmente o constituinte em menor proporção (entre 10 e 15%); são utilizados na produção de filmes de alta barreira à permeação de gases;
- copolímeros graftizados de cloreto de vinila e etileno/acetato de vinila ou cloreto de vinila com acrilatos: utilizados em substituição parcial da resina de PVC, como modificadores de impacto de alta performance e alta resistência ao intemperismo, particularmente em compostos para extrusão de perfis de esquadrias;
- copolímeros de cloreto de vinila com acrilonitrila: utilizados na extrusão de fibras.

9. Látices de PVC

Látices são definidos como emulsões estáveis de pequenas partículas de polímero em água, contendo ainda pequenas quantidades de constituintes não poliméricos, tais como emulsificantes provenientes das partículas de polímero. São obtidos por meio do processo de polimerização em emulsão, no qual as partículas formadas apresentam tamanho médio da ordem de 0,1 a 0,25 μm .

Os látices de PVC diferem das pastas, apesar de ambos serem dispersões de resina de PVC em meio líquido. As pastas são dispersões de resina em plastificantes, com eventual adição de diluentes, enquanto os látices são especificamente dispersões de resina em meio aquoso, podendo ou não conter plastificantes em sua formulação.

Látices de PVC são utilizados em processos de ancoragem e impregnação de fibras e outros substratos, uma vez que seu processamento depende da existência de um suporte para formação do filme de resina de PVC em sua superfície. Em contrapartida, a presença do filme de PVC permite a soldagem do substrato por meio da técnica de alta frequência.

A formulação de látices de PVC é feita considerando-se a incorporação de aditivos tais como estabilizantes térmicos, compatibilizantes, espessantes, anti-espumantes, plastificantes, cargas e pigmentos. Os aditivos são misturados ao látex de PVC por meio dos mesmos misturadores intensivos utilizados na preparação de pastas de PVC. O composto líquido resultante é então utilizado como agente promotor de adesão para fibras não-tecidas, fundo de carpetes, impermeabilização de tecidos diversos, revestimento de papéis especiais e tratamento de couro.

10. Características das resinas de PVC

10.1. Peso molecular³

O peso molecular das resinas de PVC é normalmente caracterizado por parâmetros de medida relacionados à viscosidade do polímero em solução diluída, utilizando-se viscosímetros do tipo Ostwald. São comuns as especificações de resinas de PVC por meio de sua viscosidade inerente e valor K.

A viscosidade inerente é a especificação mais comumente utilizada nos Estados Unidos. Sua determinação é feita pela determinação dos tempos de eluição da ciclohexanona pura e de uma solução de 0,2 g de resina em 100 mL nesse solvente, segundo a ASTM D-1243. Por meio dos valores de tempo de eluição são calculadas as viscosidades relativa e inerente por meio das equações 15 e 16.

Equação 15

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

3. “Peso molecular” é o termo usual e será adotado ao longo desta publicação. A nomenclatura recomendada é “massa molar”.

Equação 16

$$\eta_{inh} = \text{Índice de viscosidade} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

onde η_{rel} e η_{inh} representam as viscosidades relativa e inerente, respectivamente, t_{el} e t_{el_0} representam os tempos de eluição da solução e do solvente puro em um viscosímetro padronizado, respectivamente, e c é a concentração da solução avaliada.

Os produtores de PVC europeus, por sua vez, preferem especificar o peso molecular do PVC por meio de um parâmetro conhecido como valor K. O conceito de valor K foi inicialmente introduzido por H. Fikentscher como um índice de peso molecular de polímeros celulósicos. É fortemente dependente da natureza do solvente, mas também influenciado pela concentração e temperatura de teste. O valor K relaciona-se com a viscosidade relativa e a concentração da solução avaliada segundo a expressão definida na equação 17.

Equação 17

$$K = 1000 \frac{1,5 \log \eta_{rel} - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1,5 \log \eta_{rel} \right) \times 1,5 \log \eta_{rel}}}{150 + 300 c}$$

Desde que c seja a concentração da solução expressa em g/L. Os métodos ISO 174, DIN 53726 e NBR 13610 (baseados no método de Fikentscher) especificam a determinação do valor K em ciclohexanona, na concentração de 0,5 g de PVC para 100 mL de solvente, na temperatura de 25°C. Alguns laboratórios, por sua vez, preferem a determinação do valor K a partir de soluções de 1 g de PVC em 100 mL de ciclohexanona a 25 ou 30°C, o que leva a valores similares mas não idênticos. Outros métodos especificam nitrobenzeno como solvente e temperatura de 30°C.

A tabela 3 permite a comparação entre os diversos métodos de especificação do peso molecular das resinas de PVC, bem como estimativas do grau de polimerização e dos pesos moleculares numérico e ponderal médios.

A figura 18 apresenta um gráfico em que os dados de valor K e peso molecular numérico médio apresentado na tabela 3 são correlacionados.

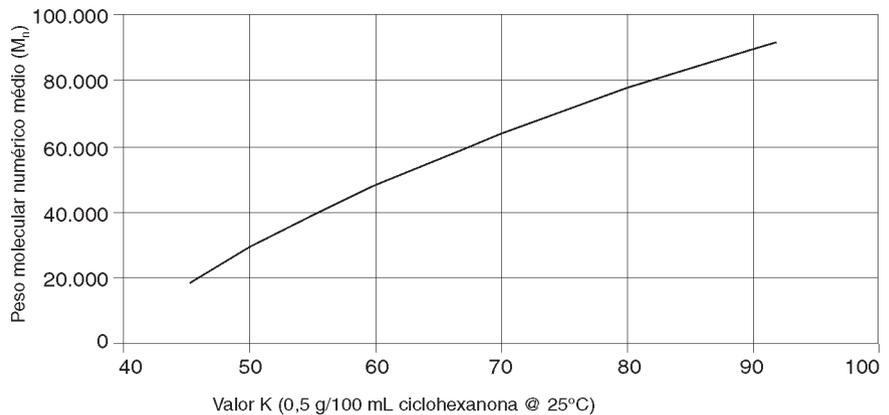
Com relação à distribuição de peso molecular as resinas de PVC comerciais apresentam normalmente distribuição estreita, com índice de polidispersividade ou polidispersão (relação \bar{M}_w/\bar{M}_n) em torno de 2,0. Esse valor é explicado em função de o modo de terminação da reação de polimerização ser preferencialmente por meio de desproporcionamento. Caso o modo preferencial fosse combinação, o índice de polidispersividade seria em torno de 1,5.

Tabela 3 Resumo dos principais índices de determinação do peso molecular médio em resinas de PVC comerciais e sua relação com o grau de polimerização e pesos moleculares numérico e ponderal médios

Valor K 0,5 g/100 mL Ciclohexanona @ 25°C DIN 53726 NBR 13610	Valor K 1 g/100 mL Ciclohexanona @ 25°C	Viscosidade Inerente ASTM D-1243-A (dL/g)	Grau de Polimerização Aproximado	Peso Molecular Numérico Médio Aproximado (g/mol)	Peso Molecular Ponderal Médio Aproximado (g/mol)
45,0	-	0,42	275	20.000	40.000
46,0	-	0,44	310	-	-
47,0	-	0,47	350	-	-
48,0	47,0	0,49	380	26.000	54.000
49,3	49,0	0,52	415	-	-
50,5	51,0	0,55	450	30.000	-
51,5	52,0	0,57	495	-	-
52,7	53,0	0,60	525	-	-
53,9	54,0	0,62	560	36.000	70.000
55,0	55,0	0,65	600	-	-
56,1	57,0	0,67	640	40.000	-
57,2	58,0	0,70	680	-	-
58,3	59,0	0,73	720	-	-
59,5	60,0	0,75	760	45.500	100.000
60,6	61,0	0,78	800	-	-
61,9	62,0	0,80	840	50.000	-
62,9	63,0	0,83	885	-	-
64,0	64,0	0,85	930	-	-
65,2	65,0	0,88	975	55.000	140.000
66,3	66,0	0,91	1.025	-	-
67,4	67,0	0,92	1.070	-	-
68,5	68,0	0,95	1.120	60.000	-
69,7	69,0	0,98	1.175	-	-
70,8	70,0	1,01	1.230	64.000	200.000
72,0	70,5	1,03	1.300	-	-
73,1	71,0	1,06	1.350	-	-
74,2	72,0	1,08	1.420	70.000	-
75,3	73,0	1,11	1.490	-	-
76,5	74,0	1,13	1.570	73.000	260.000
77,7	-	1,16	1.650	-	-
79,0	-	1,18	1.720	-	-
80,3	-	1,21	1.810	-	-
81,7	-	1,23	1.900	80.000	-
83,1	-	1,26	1.980	82.000	340.000
84,8	-	1,28	2.070	-	-
86,3	-	1,30	2.170	-	-
88,0	-	1,33	2.260	-	-
89,8	-	1,35	2.360	90.000	-
91,8	-	1,38	2.460	91.500	480.000

Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC technology e Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (editores). (1986). Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties.

Figura 18 Relação entre o valor K e o peso molecular numérico médio de resinas de PVC



Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC technology.

10.2. Distribuição de tamanho de partícula

Na indústria do PVC são utilizadas diversas técnicas para determinação de tamanho de partícula e sua distribuição, incluindo tanto técnicas simples quanto complexas.

O método mais simples de determinação da distribuição de tamanho de partícula é por meio do peneiramento da resina em malhas previamente selecionadas, de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D-1921. Para garantir resultados mais confiáveis, o conjunto de peneiras mais a panela coletora são montados em um dispositivo de agitação do sistema por batimento ou vibração intensa. Uma vez que as resinas podem passar a formar cargas estáticas, incorpora-se uma pequena quantidade de sílica ultrafina, a qual age como dissipador. Outro fator importante a ser considerado é a quantidade de resina colocada no topo do conjunto de peneiras: quantidades excessivas podem provocar tanto a passagem forçada de partículas grossas através das peneiras quanto impedir o fluxo normal de material entre as diversas malhas.

A literatura descreve ainda o método de determinação da distribuição de tamanho de partículas por via úmida (ASTM D-1705). Nesse método, a amostra de PVC é dispersa em um meio aquoso ao qual são adicionados tensoativos tais como o lauril sulfato de sódio. A dispersão então formada é “lavada” através de peneiras predeterminadas, sendo que a resina coletada em cada uma delas é posteriormente seca em estufa para análise quantitativa.

Métodos mais complexos de determinação da distribuição de tamanho de partículas envolvem a análise via sedígrafo e a avaliação via microscopia (óptica ou eletrônica).

A faixa de tamanho de partículas típico de resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão situa-se entre 50 e 250 μm , com diâmetro médio na faixa de 100 a 150 μm .

O tamanho médio e a distribuição de tamanho de partículas têm efeito sobre outras propriedades da resina, tais como a densidade aparente, as características de fluxo do pó e as propriedades gerais de mistura e processamento.

Resinas com partículas muito pequenas tendem a sofrer problemas mais sérios durante o processo de mistura nos misturadores intensivos, uma vez que tendem a desenvolver mais rapidamente temperaturas nas folgas entre a hélice e as paredes do misturador, temperaturas essas que podem tanto provocar a pré-plastificação do composto quanto sua decomposição parcial. O aumento do diâmetro médio é favorável ao processamento, uma vez que possibilita uma plastificação mais uniforme do composto.

10.3. Densidade aparente e fluxo seco

A densidade aparente de um pó consiste basicamente na relação da massa por unidade de volume do mesmo no estado não compactado. A densidade aparente é, portanto, importante na especificação da quantidade de resina que pode ser acomodada em determinado volume, e ainda possui relação diretamente proporcional com a produtividade nos equipamentos de processamento.

Esse parâmetro é determinado pela norma ASTM D-1895. Um funil de dimensões predeterminadas é carregado com 115 cm^3 de resina, a qual é deixada escoar livremente em um copo de 100 cm^3 de capacidade. Uma vez retirado o excesso de resina do topo desse copo, o mesmo é pesado e a massa de resina acomodada em seu interior é determinada. A relação entre a massa e o volume corresponde à densidade aparente da resina.

A densidade aparente de uma resina é influenciada por parâmetros morfológicos tais como tamanho e distribuição de tamanho de partícula, porosidade, formato e rugosidade superficial das partículas. A densidade aparente de resinas de PVC comerciais varia na faixa entre 0,45 (resinas porosas para utilização em aplicações

flexíveis) e $0,60 \text{ g/cm}^3$ (resinas para aplicações em produtos rígidos transformados diretamente a partir do pó).

A densidade aparente é de extrema importância para as aplicações do PVC rígido, o qual é muitas vezes processado diretamente a partir do composto em pó. O aumento da densidade aparente da resina e, por consequência, do composto, permite atingir maiores níveis de produtividade nos equipamentos de processamento, uma vez que existe maior rendimento no transporte de massa por unidade de volume nos mesmos. Já no caso das aplicações em produtos flexíveis a densidade aparente é de menor importância, uma vez que freqüentemente os compostos são primeiramente granulados para posterior transformação.

A densidade aparente de compostos rígidos pode ser aumentada por meio do processo de preparação dos compostos em misturadores intensivos. O aumento na densidade aparente não se dá pela fragmentação das partículas, mas sim pelo melhor aproveitamento dos espaços vazios e pelo arredondamento superficial dos grânulos. Estudos do processo de mistura intensiva de compostos de PVC mostram que a alteração morfológica das partículas da resina é desprezível.

Já o chamado fluxo seco avalia a facilidade com a qual a resina ou o composto em pó escoam. Essa característica é de extrema importância prática, uma vez que o fenômeno de escoamento da resina ocorre em diversas etapas de seu processamento, desde o enchimento e esvaziamento de silos, embalagens e veículos de transporte a granel, transporte pneumático através de tubulações, culminando com o escoamento do composto no funil de alimentação dos equipamentos de processamento.

Esse parâmetro é também avaliado pela norma ASTM D-1895, a qual especifica um funil de dimensões padronizadas para avaliar o tempo de escoamento de uma determinada massa de resina ou composto em pó.

A capacidade de escoamento de uma resina de PVC depende diretamente das características de tamanho e distribuição de tamanho de partículas, forma e rugosidade das partículas, além da presença de cargas estáticas.

10.4. Porosidade e absorção de plastificantes

Pode-se afirmar que a porosidade e a capacidade de absorção de plastificantes têm a mesma importância para as resinas de aplicações em produtos flexíveis que a densidade aparente possui para as resinas de aplicação em produtos rígidos. Porosidade uniforme e capacidade de rápida absorção de plastificantes e outros aditivos são imprescindíveis para se obter produtividade e qualidade nos compostos de PVC flexível.

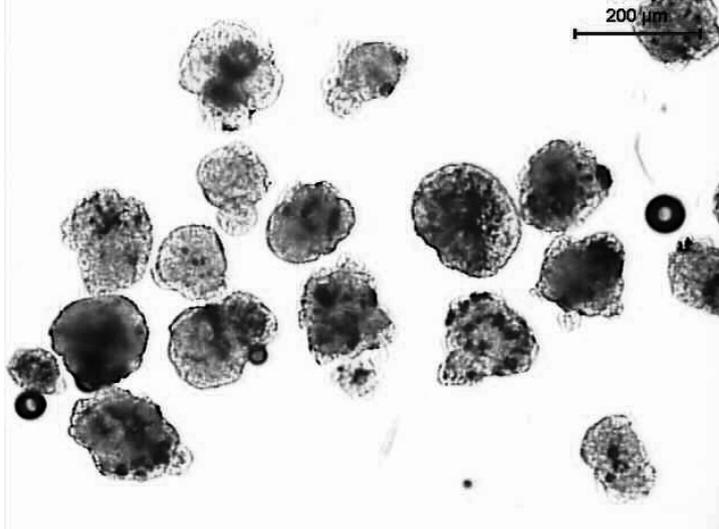
A literatura distingue três tipos de porosidade das partículas de PVC produzido via polimerização em suspensão: porosidade entre partículas, porosidade intrapartícula acessível e porosidade intrapartícula inacessível. Foi citado anteriormente que a porosidade da resina é função direta das condições de polimerização, dentre as quais destacam-se o balanço e quantidades dos sistemas dispersantes primário e secundário, bem como a agitação imposta no reator.

A avaliação da porosidade de resinas de PVC é normalmente avaliada por meio da técnica de intrusão de mercúrio (ASTM D-2873). Esse método consiste na determinação do diâmetro e volume dos poros abertos da resina em função da pressão aplicada ao mercúrio em um equipamento conhecido como porosímetro. Ao final do ensaio tem-se uma idéia da distribuição de tamanho dos poros da resina, bem como de seu volume.

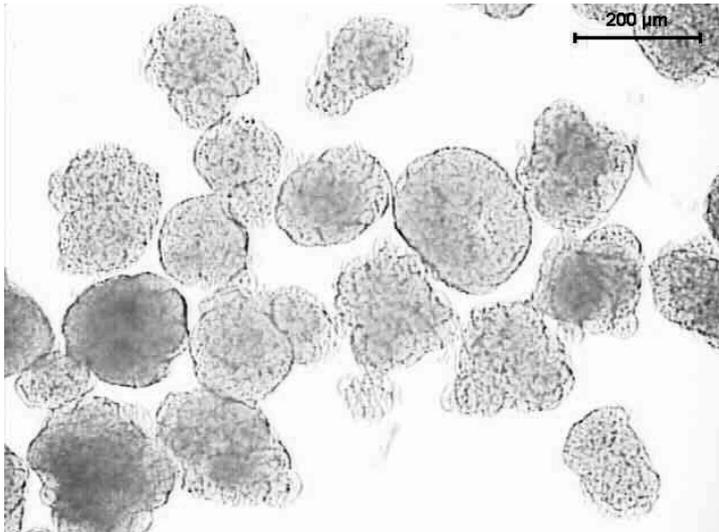
As características de absorção de plastificantes estão intimamente ligadas à porosidade da resina, podendo muitas vezes ser utilizadas como parâmetros de avaliação da mesma. Entretanto, vale destacar que características distintas da porosidade apresentam influência nas propriedades de absorção de plastificantes, tais como o tamanho e a distribuição de tamanho de poros. Resinas de partículas muito finas, as quais apresentam área superficial específica elevada, podem aparentemente absorver mais plastificante que resinas mais grossas porém porosas, levando a conclusões nem sempre adequadas. A absorção dos plastificantes e demais aditivos para o interior das partículas de resina é mais importante que a simples adsorção dos mesmos na superfície das partículas. A absorção efetiva dos plastificantes e aditivos garante que os mesmos estarão interagindo com as moléculas do PVC durante as diversas etapas do processamento.

A figura 19 mostra o registro fotográfico do processo de absorção de plastificante, a 80°C, por uma resina de uso geral para produtos flexíveis. Entre as tomadas é possível verificar o processo de inchamento das partículas da resina, denotando o processo de absorção do plastificante para o interior das mesmas.

Figura 19 Registro fotográfico, realizado em um microscópio óptico com estágio quente, do processo de absorção de plastificante a 80°C por uma resina de PVC para uso geral em produtos flexíveis. É possível observar a evolução da absorção do plastificante pelas partículas da resina, denotado pela alteração na coloração (pela mudança do índice de refração das mesmas), bem como pelo inchamento



Início



Após 6 minutos a 80°C.

Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Dois testes de absorção de plastificantes são importantes como ferramentas de controle de qualidade de resinas de PVC.

O teste de absorção de plastificante a frio com centrifugação (ASTM D-3367) consiste na saturação da resina de PVC com plastificante (normalmente DOP) e posterior retirada do excesso não absorvido pelas partículas por meio da aplicação de força centrífuga. Retirado o excesso de plastificante, determina-se o ganho de massa da resina em termos de porcentagem de plastificante absorvido.

No segundo caso avalia-se a capacidade de absorção de plastificantes a quente em um reômetro de torque dotado de um misturador específico para esse fim (ASTM D-2396). O ensaio consiste basicamente no preaquecimento da resina no misturador até a temperatura de 88°C e posterior incorporação do plastificante. A mistura resina/plastificante passa, ao longo do teste, de um aspecto úmido para um composto seco. Essas transições implicam mudanças abruptas no torque necessário ao movimento do misturador, o qual é constantemente registrado pelo reômetro, permitindo determinar com precisão o tempo necessário para a formação da mistura seca a partir do ponto em que foi incorporado o plastificante.

O tempo necessário à absorção do plastificante pela resina depende fundamentalmente da taxa de aquecimento da mistura resina/plastificante, da porosidade, tamanho e distribuição de tamanho de partículas, do peso molecular da resina (quanto maior o peso molecular, maior a dificuldade de difusão do plastificante em meio às moléculas), da área superficial e do tipo de plastificante utilizado, além das características morfológicas da partícula de PVC propriamente dito, ou seja, tipo de estrutura de partículas primárias. Resinas com estrutura regular de partículas primárias apresentam alta porosidade, facilitando a absorção de plastificantes.

É ainda importante considerar que a resina de PVC deve apresentar nível de porosidade semelhante entre as partículas. Caso a resina apresente partículas de baixa porosidade, essas podem eventualmente apresentar-se como pontos duros no produto final.

10.5. Géis ou *fish-eyes*

A norma ASTM D-3596 define géis ou *fish-eyes* em resinas de PVC como sendo partículas duras que não se plastificam quando submetidas a condições específicas de processamento.

A presença de géis é indesejada e inadequada em inúmeras aplicações finais das resinas de PVC. Géis são indesejados em aplicações tais como filmes rígidos e flexíveis extrudados ou calandrados, laminados transparentes para embalagens tipo *blister* e em frascos soprados. A presença dessas partículas de difícil plastificação é ainda indesejada em aplicações como isolamentos de fios e cabos elétricos, uma vez que a imperfeição resultante no produto pode servir como ponto de falha em testes de medição da eficácia do isolamento elétrico.

A ocorrência de géis em resinas de PVC depende principalmente das condições de polimerização, as quais podem gerar partículas com baixíssima porosidade em meio às partículas de resina com porosidade normal. É importante ainda a limpeza dos reatores, uma vez que partículas remanescentes de bateladas anteriores podem sofrer polimerização em sua superfície, impedindo definitivamente o acesso aos poros. Portanto, as condições de limpeza dos reatores são extremamente importantes para minimizar a formação de géis. Resinas para aplicações mais críticas necessitam de intervenções mais frequentes no reator para realização de limpezas.

A presença de géis é ainda sensível às condições de processamento (tempo, temperatura e cisalhamento imposto). Nas aplicações técnicas, é também sensível ao tipo de plastificante empregado. Plastificantes de alto poder de solvatação, ou seja, alta compatibilidade e capacidade de interação com as moléculas de PVC, geralmente permitem a redução do nível de géis em relação a plastificantes de menor poder de solvatação.

Devido a esses fatores, cada produtor geralmente define seus próprios métodos de determinação e contagem de géis. Desse modo, uma melhor correlação com as condições reais de processamento e utilização da resina pode ser conseguida.

10.6. Contaminação

Existem diversas fontes potenciais de contaminação de resinas de PVC durante sua produção, transporte, mistura e processamento. Contaminação por resíduos no reator, pelo arraste de partículas nos sistemas de transporte ou até mesmo nos silos de armazenamento são algumas dessas fontes.

O tipo de processamento e a aplicação final do produto geralmente definem quão crítica é a contaminação para uma resina de PVC específica. Em geral, a avaliação da presença de contaminantes se realiza por meio do exame visual da resina e contagem das partículas escuras ou de natureza metálica, ou ainda por meio da preparação de uma lâmina de composto da resina a ser analisada e seu posterior exame visual.

O exame visual pode ainda ser substituído por equipamentos automatizados de captação e análise de imagens, os quais permitem a contagem e estratificação dos contaminantes em função de forma, tamanho ou até mesmo coloração.

Como no caso dos géis, cada fabricante possui seus próprios procedimentos de avaliação e quantificação de contaminantes, de modo a melhor correlacionar essa propriedade com as aplicações finais a que se destina a resina.

10.7. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das resinas de PVC é uma preocupação evidente tanto para o produtor da mesma quanto para o transformador. A estabilidade térmica da resina é função tanto dos aditivos incorporados à batelada na polimerização quanto da história térmica à qual a mesma foi submetida.

A avaliação da estabilidade térmica pode ser feita por meio de duas análises: avaliação da estabilidade térmica da resina pura ou na forma de composto.

A avaliação da estabilidade térmica da resina pura pode ser feita por meio do procedimento descrito na norma ASTM D-4202, a qual prescreve o aquecimento de uma amostra de resina em um tubo de ensaio a uma temperatura previamente definida, dentro do qual é colocada uma haste de vidro com um pedaço de papel de vermelho de Congo na extremidade. Ao primeiro sinal de início da degradação térmica da resina, ou seja, tão logo é iniciada a libera-

ção de cloreto de hidrogênio, o papel sensível ao pH ácido torna-se azul. A estabilidade térmica da resina é indicada como o tempo necessário ao início da alteração de cor do papel indicador em função da temperatura de ensaio empregada.

Outra alternativa para avaliação da estabilidade térmica da resina pura é a análise termogravimétrica ou termogravimetria (TG): o início da decomposição pode ser indicado pela perda acentuada de massa da resina.

A avaliação da estabilidade térmica de resinas de PVC na forma de compostos é mais complexa, uma vez que os efeitos da formulação utilizada são sentidos imediatamente nos resultados dos ensaios. De qualquer modo, os ensaios realizados em formulações são válidos para comparação de amostras com diferenças em estabilidade térmica por meio de alterações na coloração do composto.

A norma ASTM D-2115 descreve a avaliação da estabilidade térmica de composições de PVC na forma de lâminas normalmente calandradas que são expostas à temperatura em estufa. No início do ensaio diversas amostras do composto a ser avaliado são introduzidas na estufa, e em intervalos de tempo predeterminados são retiradas amostras que, ao final do ensaio, permitem visualizar a evolução da degradação do composto em função do tempo de exposição à temperatura da estufa.

Outra alternativa para avaliação da estabilidade térmica de composições de PVC é o ensaio conhecido como teste dinâmico. A norma ASTM D-2538 descreve esse procedimento de ensaio, o qual envolve o monitoramento do processo de plastificação e malaxagem do composto de PVC em um reômetro de torque. A degradação do composto é caracterizada por um aumento repentino no torque de mistura devido à formação de ligações cruzadas no composto, induzidas pela geração do cloreto de hidrogênio.

Os resultados desse ensaio, além de ser diretamente dependentes da formulação utilizada e da temperatura de ensaio, são também sensíveis ao método de carregamento do composto na câmara de mistura, à velocidade de movimentação dos rotores e à massa de amostra carregada na câmara de mistura.

10.8. Voláteis

Substâncias voláteis normalmente encontradas em resinas de PVC consistem basicamente em umidade, mas podem ocorrer traços de alguns dos aditivos utilizados no processo de polimerização. Teores excessivos de voláteis podem trazer problemas de manipulação da resina, como empacotamento, dificuldade de fluxo seco e escoamento, e ainda provocar porosidade no produto final ou mesmo acabamento superficial deficiente.

Vale lembrar que, por outro lado, teores excessivamente baixos de voláteis podem promover a formação de cargas estáticas na resina, as quais, se podem ser facilmente eliminadas nos processos de mistura, também trazem inconvenientes na manipulação.

A norma ASTM D-3030 especifica a avaliação do teor de voláteis em resinas de PVC por meio da exposição de uma amostra à temperatura de 110°C em uma estufa de ar circulante, observando a perda de massa até obter-se massa constante. O teor de voláteis é determinado em termos da massa final em relação à massa inicial.

10.9. MVC residual

O monômero cloreto de vinila (MVC) é reconhecidamente um agente cancerígeno. As plantas de produção do PVC e polimerização do PVC atendem a normas rígidas de saúde ocupacional, mantendo os níveis de MVC constantemente monitorados e, principalmente, abaixo de limites definidos por legislação específica, de modo a garantir baixo risco de exposição dos trabalhadores desses locais.

Tal como descrito anteriormente, a conversão normalmente atingida na reação de polimerização varia entre 75 e 95%. O monômero cloreto de vinila não reagido é recuperado em uma primeira etapa após a polimerização e, posteriormente, eliminado de maneira forçada por meio de *stripping* ou aquecimento com vapor da lama de PVC.

O teor de MVC residual na resina de PVC é determinado por meio de técnicas de cromatografia gasosa, tal como descrito na norma ASTM D-3749. Esse método prescreve a técnica de cromatografia gasosa com *headspace* para remoção do MVC da resina antes da análise cromatográfica. Resinas com teores de MVC residual na faixa de partes por bilhão (ppb) são avaliadas por meio do método descrito na norma ASTM D-4443, mais sensível que o anterior.

O teor de MVC residual é função direta das condições de polimerização, tratamento posterior da resina e, principalmente, porosidade. Resinas mais porosas permitem a remoção do MVC residual com maior facilidade, enquanto resinas de baixa porosidade apresentam maior dificuldade de eliminação. Os resultados de ensaios são ainda sensíveis ao intervalo de tempo entre a produção da resina e a realização da análise, uma vez que mesmo à temperatura ambiente o MVC residual possui uma taxa característica de dessorção da resina.

As resinas comerciais apresentam teores de MVC residual inferiores a 1 ppm, em concordância com as exigências apontadas pelos órgãos responsáveis de diversos países do mundo, tal como o FDA (*Food and Drug Administration*), o órgão regulamentador de alimentos e fármacos nos Estados Unidos, e o Instituto Adolfo Lutz, no Brasil.

10.10. Propriedades dielétricas

Algumas aplicações do PVC, tais como revestimento de fios e cabos elétricos, levam em consideração suas características de excelente material de isolamento elétrica.

Impurezas presentes na resina, principalmente íons metálicos introduzidos na reação de polimerização, são prejudiciais às características de isolamento elétrico da resina. Um dos métodos de ensaio descritos na norma ASTM D-1755 permite a distinção entre resinas destinadas a aplicações dielétricas e resinas de uso geral. As resinas para aplicação dielétrica sofrem extração dos íons presentes por meio de lavagem da mesma a quente em solução água/álcool isopropílico e posterior medição da condutividade elétrica do extrato.

A norma ASTM D-257 descreve o procedimento de avaliação da resistividade volumétrica de composições, permitindo a comparação de diferentes resinas e/ou aditivos em uma composição de formulação predeterminada. Diferenças expressivas entre resinas são facilmente detectadas, mas a falta de sensibilidade desse ensaio não permite a detecção de pequenas diferenças.

Outros ensaios podem ser definidos, consistindo basicamente na avaliação da resistência de isolamento do composto extrudado sobre um núcleo metálico na forma de um fio propriamente dito. O ensaio mede então a resistência de isolamento do revestimento nas condições mais aproximadas de seu uso. O procedimento não é simples, uma vez que envolve diversos fatores tais como a preparação e extrusão do composto, recobrimento do núcleo metálico e medida da resistência de isolamento do fio.

10.11. Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento

A viscosidade Brookfield é uma importante característica para a seleção de resinas de PVC polimerizadas por emulsão ou micro-suspensão, uma vez que define o comportamento reológico de pastas obtidas com essas resinas em processos tais como espalmagem, imersão e moldagem rotacional.

O instrumento utilizado para a medição é o viscosímetro Brookfield, no qual uma mistura PVC/Plastificante (por exemplo 100 partes de resina para 60 partes de DOP) é submetida ao cisalhamento provocado por uma haste rotativa.

O método de ensaio que define as condições básicas de teste é o ASTM D-1824.

10.12. Viscosidade a altas taxas de cisalhamento

Essa é outra característica importante das resinas de PVC obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão, principalmente para pastas utilizadas em aplicações que utilizam pressão durante o processamento, tais como processo de espalmagem por rolo reverso e aplicações via *spray*.

O instrumento utilizado para sua medição é o viscosímetro Severs, em que uma mistura PVC/Plastificante (por exemplo, 100 partes de resina para 60 partes de DOP) é acondicionada em um tubo vertical, no qual é injetado nitrogênio sob pressão. Ao sofrer a pressão do nitrogênio a mistura é extrudada por um orifício de dimensões conhecidas, obtendo-se a viscosidade pela correlação entre a vazão da pasta e a pressão aplicada.

O método de ensaio que define as condições básicas de teste é o ASTM D-1823.

10.13. Teor de comonômero

O teor de comonômero contido no copolímero é determinado, normalmente, pela dissolução da resina de PVC e posterior hidrólise. Esse ensaio mostra, por exemplo, o percentual médio de comonômero acetato de vinila no copolímero cloreto de vinila/acetato de vinila.

O teor de acetato de vinila é importante para a escolha da resina, pois o aumento de seu teor altera significativamente as características de plastificação, amolecimento e adesão do copolímero.

O método de ensaio que define as condições básicas de teste é o ISO 1159.

10.14. Extraíveis em metanol

Trata-se do percentual de material extraível da resina de PVC polimerizada por emulsão ou micro-suspensão, por meio de extração em metanol. Essa determinação reflete o teor de emulsificante residual na resina, responsável pela perda da transparência da mesma.

A determinação é feita de acordo com o método ASTM D-2222, utilizando um extrator tipo Soxhlet e um sistema de condensação do metanol, medindo assim o percentual de material extraído.

10.15. pH do látex

A determinação do pH do látex contendo resina de PVC polimerizada por emulsão é uma característica de grande importância, pois em determinadas faixas de pH o produto apresenta sua estabilidade comprometida, ou seja, fica sujeito a coagulação.

O pH do látex é determinado por meio de pHmetria, ou seja, medida do valor do pH por instrumentos analíticos ou mesmo papéis sensíveis à faixa de pH alcalino.

10.16. Concentração de sólidos

A concentração de sólidos no látex é determinada por evaporação da água contida no mesmo. Sua determinação é importante para o transformador estabelecer em sua formulação a quantidade exata de resina de PVC contida no látex, de modo a formular o mesmo com os aditivos necessários ao processamento.

11. Aditivos

A utilização prática das resinas de PVC, salvo em aplicações extremamente específicas, demanda sua mistura com substâncias, compostos ou produtos químicos variados, conhecidos como aditivos. Definidas as características da resina de PVC adequadas ao processo de transformação e desempenho do produto final, incorporam-se os aditivos nas proporções suficientes para promover características específicas, tais como rigidez ou flexibilidade, transparência ou opacidade, ou, ainda, apresentar resistência à exposição ao intemperismo. A tabela 4 apresenta os principais aditivos incorporados às resinas de PVC, bem como os principais efeitos de sua incorporação.

Tabela 4 Principais aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC

Aditivo	Usado em resinas de		Efeito na formulação
	Micro-suspensão	Suspensão ou emulsão	
Agentes de expansão			Formação de estrutura celular, com conseqüente redução de densidade.
Antibloqueios			Redução da aderência entre camadas de filmes de PVC.
Antiestáticos			Redução da tendência de formação de cargas estáticas superficiais.
<i>Antifogging</i> (tensoativos)			Redução da tendência de embaçamento em filmes de PVC decorrentes da condensação de umidade ou vapor.
Biocidas			Redução da tendência de formação de colônias de fungos e bactérias em aplicações flexíveis.
Cargas			Redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas.
Deslizantes (slip)			Redução do coeficiente de atrito entre camadas de filmes de PVC.
Desmoldantes			Redução da tendência de adesão às paredes dos moldes.
Espessantes			Aumento da viscosidade do plastisol.
Estabilizantes			Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes.
Lubrificantes			Lubrificação interna e/ou externa, com conseqüente redução da fricção durante o processamento.
Modificadores de fluxo			Alteração do comportamento de fluxo durante o processamento.
Modificadores de impacto			Aumento da resistência ao impacto.
Pigmentos			Modificação da aparência.
Plastificantes			Modificação da dureza e da flexibilidade.
Redutores de viscosidade			Redução de viscosidade de pastas.
Retardantes de chama			Modificação das características de inflamabilidade.
Solventes			Formação de soluções com o PVC.

A versatilidade do PVC deve-se basicamente à necessidade e à capacidade de incorporação de aditivos antes de sua transformação em produtos finais; mediante a escolha dentro de uma ampla gama de substâncias químicas, permite ao formulador a obtenção de compostos de PVC com as características necessárias a cada aplicação. O desempenho do produto final também é fortemente dependente da escolha da resina de PVC.

11.1. Notação do teor de aditivos em formulações de PVC

Os aditivos incorporados às formulações de PVC são tradicionalmente quantificados em **partes por cem partes de resina (pcr)**, o que representa a quantidade em massa do aditivo em relação a 100 unidades de massa da resina. A conversão da proporção em pcr para porcentagem é simples e pode ser realizada como no exemplo a seguir.

Formulação em pcr			Formulação em % de massa		
Resina de PVC	100	pcr	Resina de PVC	$\frac{100}{152,2} \times 100 = 65,7\%$	
Aditivo 1	50	pcr	Aditivo 1	$\frac{50}{152,2} \times 100 = 32,9\%$	
Aditivo 2	2	pcr	Aditivo 2	$\frac{2}{152,2} \times 100 = 1,3\%$	
Aditivo 3	0,2	pcr	Aditivo 3	$\frac{0,2}{152,2} \times 100 = 0,1\%$	
Total	152,2	pcr	Total	$\frac{152,2}{152,2} \times 100 = 100,0\%$	

A apresentação das formulações em pcr é mais prática e mais comum para os formuladores, uma vez que as quantidades de resina de PVC e de cada aditivo são facilmente calculadas para composição da mistura; a apresentação em porcentagem é pouco comum no dia-a-dia do formulador, mas é útil no cálculo de custos da composição.

11.2. Simulação do peso específico de compostos de PVC

Por meio da formulação do composto é possível ainda determinar, com razoável precisão, seu peso específico ou densidade, parâmetro importante para a seleção de compostos. O cálculo aproximado do peso específico do composto pode ser realizado por meio da média ponderada dos pesos específicos de cada um dos ingredientes da formulação, dada em função de sua participação na formulação. A formulação dada no exemplo a seguir permite uma melhor compreensão desse cálculo.

Ingrediente	Peso específico (g/cm ³)	Quantidade (pcr)	Cálculo da contribuição
Resina de PVC	1,40	100	$\frac{100}{140} = 71,4$
DOP	0,986	80	$\frac{80}{0,986} = 81,1$
Estabilizante Ba/Zn	0,942	2	$\frac{2}{0,942} = 2,1$
Carbonato de cálcio	2,71	25	$\frac{25}{2,71} = 9,2$
Ácido esteárico	0,9	0,2	$\frac{0,2}{0,9} = 0,2$
Total		207,2	164,0
Peso específico calculado = $\frac{207,2}{164,0}$			1,26 g/cm ³
Peso específico real do composto (ASTM D-792)*			1,27 g/cm ³
Erro %			0,79%

* Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Os pesos específicos dos diversos aditivos utilizados na formulação dos compostos de PVC são normalmente indicados em suas respectivas fichas técnicas, ou ainda por seus fabricantes ou fornecedores. A tabela 5 traz os valores de pesos específicos dos principais aditivos utilizados na formulação de compostos de PVC.

Tabela 5 Principais aditivos utilizados nas formulações de PVC e seus respectivos pesos específicos

Aditivo	Peso específico (20 – 25°C) g/cm ³
Polímeros	
PVC homopolímero	1,40
Copolímero cloreto de vinila/5% acetato de vinila	1,38
Copolímero cloreto de vinila/10% acetato de vinila	1,37
Copolímero cloreto de vinila/15% acetato de vinila	1,35
Copolímero etileno-acetato de vinila-monóxido de carbono	1,02
Modificador de impacto tipo acrílico	1,10
Auxiliar de processamento tipo acrílico	1,18
ABS	1,02 – 1,04
MBS	1,0
Poli(α -metilestireno)	1,07
Poliétileno clorado (CPE, 42% de cloro)	1,23
Poliétileno clorossulfonado (35% cloro, 1% enxofre)	1,18
Borracha nitrílica (NBR)	0,99
Plastificantes	
Acetil tributil citrato	1,05
Butil benzil ftalato (BBP)	1,121
Dibutil ftalato (DBP)	1,049
Diisobutil ftalato (DIBP)	1,042
Dioctil ftalato (DOP)	0,986
Diisononil ftalato (DINP)	0,972
Diisodecil ftalato (DIDP)	0,968
Dioctil adipato (DOA)	0,927
Diisodecil adipato (DIDA)	0,918
Dioctil azelato (DOZ)	0,918
Dibutil sebacato (DBS)	0,936
Dioctil sebacato (DOS)	0,915
Óleo de soja epoxidado (OSE)	0,996
Polimérico, tipo poliéster, baixo peso molecular	1,05
Polimérico, tipo poliéster, médio peso molecular	1,09
Polimérico, tipo poliéster, alto peso molecular	1,11
Tricresil fosfato	1,168
Triocil trimelitato (TOTM)	0,991

(continua)

Tabela 5 (continuação)

Aditivo	Peso específico (20 – 25°C) g/cm ³
Estabilizantes	
Ba/Cd, Ba/Zn, Ba/Cd/Zn líquidos	0,9 – 1,0
Ba/Cd, Ba/Zn, Ba/Cd/Zn sólidos	1,2 – 1,4
Carbonato básico de chumbo	6,9
Complexos de chumbo (faixa de valores típicos)	2,5 – 3,0
Estabilizantes base Ca/Zn	0,9 – 1,0
Estabilizantes base estanho	0,9 – 1,1
Estearato dibásico de chumbo	2,0
Estearato de chumbo	1,4
Fosfito dibásico de chumbo	6,7
Ftalato dibásico de chumbo	4,6
Sulfato tribásico de chumbo	6,9
Lubrificantes	
Ácido esteárico (estearina)	0,9
Cera de polietileno (valor típico)	0,92
Cera de polietileno oxidada (valor típico)	0,96
Cera parafínica (valor típico)	0,92
Estearato de cálcio	1,03
Etileno bisestearamida	0,97
Monoestearato de glicerila	0,97
Óleo mineral	0,87
Cargas	
Argila calcinada	2,68
Barita	4,47
Carbonato de cálcio	2,71
Mica	2,75
Talco	2,79
Retardantes de chama	
Alumina trihidratada (hidróxido de alumínio)	2,42
Antimonato de sódio	4,8
Boratos de zinco hidratados	2,3 – 2,8
Carbonato de magnésio hidratado	2,5
Hidróxido de magnésio	2,4
Óxido de molibdênio	4,69
Pentóxido de antimônio	3,8
Trióxido de antimônio	5,5
Pigmentos	
Dióxido de titânio (anatase)	3,71 – 3,86
Dióxido de titânio (rutilo)	3,76 – 4,26
Negro de fumo	1,8
Pastas pigmentárias (valores típicos)	1,1 – 2,4

Baseado em Wickson, E. J. (editor). (1993). Handbook of polyvinyl chloride formulating.

Dependendo da forma de apresentação do composto de PVC, o mesmo recebe denominações distintas. Para os compostos produzidos a partir da aditivação de resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão, temos:

- *dry blend*: composto na forma de pó, obtido após mistura da resina com os aditivos em misturadores intensivos. Devido à porosidade inerente das partículas de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, os aditivos líquidos são absorvidos pelas mesmas e a mistura final apresenta-se na forma de um pó seco de fluxo livre. Alguns processos de transformação, principalmente no caso de compostos rígidos, utilizam o composto na forma de *dry blend* diretamente para alimentação dos equipamentos de transformação;
- composto granulado: o composto na forma de pó (*dry blend*) pode sofrer um processo de plastificação e homogeneização em uma extrusora, que ao final desse processo transforma o *dry blend* em pequenos grânulos regulares. Em alguns processos de transformação, particularmente nos casos de compostos flexíveis e injeção de compostos rígidos e flexíveis, é especialmente recomendada a alimentação do composto na forma granulada, para garantir maior regularidade de produção e melhor qualidade do produto final obtido.

Nos casos de resinas obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão, devido à limitada porosidade das partículas e presença da película de emulsificante, a mistura da resina com aditivos apresenta-se na forma de pasta, normalmente denominada plastisol. Pastas de PVC de alta viscosidade, tais como as utilizadas em revestimentos automobilísticos, podem ainda ser denominadas massas ou plastigel.

Em aplicações como vernizes e adesivos, as resinas de PVC e os aditivos são solubilizados em um solvente ou em uma mistura de solventes, constituindo os chamados organossóis. A formação da película de verniz ou do adesivo é conseguida a partir da evaporação do solvente, à temperatura ambiente ou sob aquecimento.

Finalmente, no caso de aplicações bastante específicas, como na ancoragem de fibras, utiliza-se uma mistura de látices de PVC com aditivos. A ancoragem das fibras é conseguida por meio da evaporação da água contida no látex e a conseqüente coagulação das partículas de PVC.

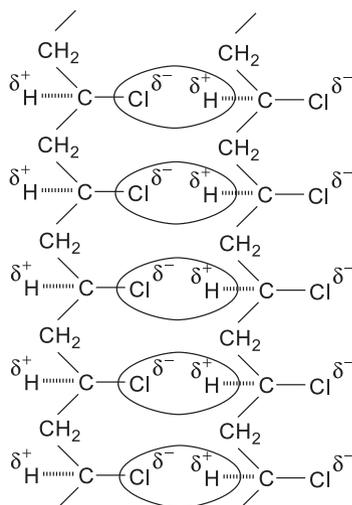
A tecnologia de preparação dos compostos de PVC será discutida em detalhes no capítulo 31. Os próximos itens descreverão cada um dos aditivos utilizados na formulação do PVC.

12. Plastificantes

De maneira geral, os produtos de PVC podem ser classificados como pertencentes a dois grandes grupos: *rígidos* e *flexíveis*. A resina de PVC é naturalmente rígida; entretanto, durante a produção dos compostos de PVC, uma classe especial de aditivos pode ser incorporada à resina de PVC de modo a gerar compostos flexíveis: os plastificantes.

A figura 20 mostra esquematicamente como interagem as moléculas de PVC quando não plastificadas. Em função da presença do átomo de cloro, altamente eletronegativo, a molécula de PVC possui ligações químicas fortemente negativas nos átomos de cloro e positivas nos átomos de hidrogênio, ligados ao mesmo átomo de carbono. Devido à presença desses dipolos ao longo das cadeias, as moléculas de PVC sofrem forte atração eletrostática umas pelas outras, resultando em um polímero rígido. Esse mecanismo de atração intermolecular, ou seja, entre as moléculas do polímero, é conhecido como *ligação secundária ou de van der Waals do tipo dipolo-dipolo*.

Figura 20 Esquema do modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas do PVC. Os símbolos δ^+ e δ^- denotam as cargas eletrostáticas formadas pelo desbalanceamento de eletronegatividade entre o cloro e o hidrogênio, ligados ao mesmo átomo de carbono da cadeia polimérica (dipolo elétrico).



A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, ou União Internacional de Química Pura e Aplicada) define os plastificantes como “substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar sua temperatura de transição de segunda ordem (temperatura de transição vítrea ou T_g) ou diminuir seu módulo de elasticidade.” Para fins práticos, podemos definir os plastificantes como toda e qualquer substância que, incorporada ao PVC, reduz sua dureza e aumenta sua flexibilidade.

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, sebáceos, trimelíticos ou azeláticos.

A característica mais importante de um plastificante é sua compatibilidade⁴ com o PVC, o que leva à criação da seguinte classificação:

- 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;
- 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.

Quanto à estrutura química os plastificantes podem ser classificados como:

- Plastificantes monoméricos: a utilização desse termo pode ser confusa, uma vez que 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.

4. Esse termo deve também ser entendido como “miscibilidade”, porém o termo compatibilidade é mais utilizado na tecnologia do PVC.

- Plastificantes poliméricos: novamente um termo que foge da definição utilizada em tecnologia de polímeros; apesar de fazer referência a substâncias de alto peso molecular, nem todos os aditivos pertencentes a essa classe são polímeros no sentido estrito da palavra, ou seja, 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 química e à abrasão e baixa volatilidade.

12.1. Propriedades dos plastificantes

Para que uma substância seja considerada um bom plastificante, ela deve possuir algumas propriedades que podem ser classificadas, de maneira geral, como:

Características essenciais

Permanência: relacionada com a volatilidade e com a resistência à extração por água, óleos, solventes, graxas e combustíveis, dentre outros. Relaciona-se ainda com a resistência à exsudação, ou seja, à migração para a superfície;

Compatibilidade: depende da polaridade da molécula do plastificante e de sua configuração molecular;

Eficiência: relacionada com o poder de solvatação do plastificante; quanto maior o poder de solvatação, maior a capacidade de flexibilização do polímero PVC, ou seja, para se alcançar determinada dureza, tanto menor será a quantidade de plastificante necessária quanto maior sua eficiência ou poder de solvatação.

Características desejáveis

São características desejáveis a baixa inflamabilidade, baixa toxicidade, ausência de odor e cor, baixa migração (perda de plastificante para a superfície do produto quando em contato com meios altamente compatíveis com o plastificante), alta resistência térmica.

ca e aos raios UV, boas características de processamento e baixo custo. Algumas características aqui classificadas como desejáveis podem ser essenciais, dependendo da aplicação. Por exemplo, na produção de embalagens para alimentos, é essencial que o aditivo seja atóxico e não possua odor.

É importante também conhecer as propriedades físicas dos plastificantes, que podem influenciar no desempenho do mesmo:

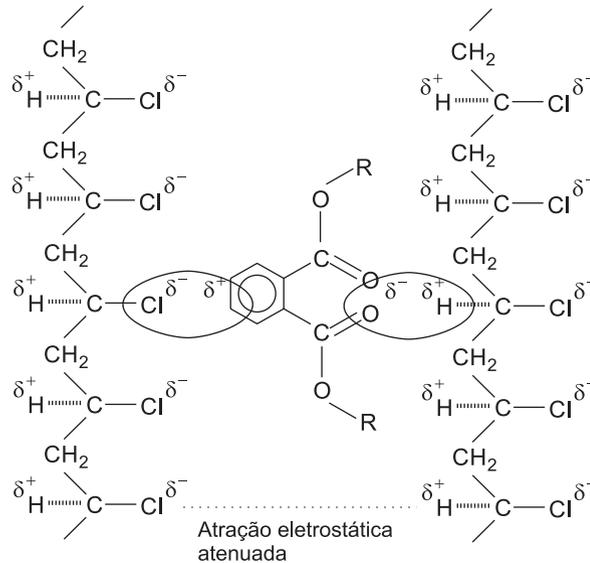
- **cor:** pequenas diferenças de cor não provocam grandes alterações no composto final; entretanto, mudanças de cor significativas podem indicar contaminações presentes no plastificante, o que pode fazer com que certas propriedades como a resistência térmica ou aos raios UV sejam afetadas de maneira negativa;
- **viscosidade:** essa propriedade possui grande influência na preparação do *dry blend* e na reologia de plastissóis. A viscosidade também influencia na estocagem, manuseio e transporte do plastificante.

12.2. Mecanismos de plastificação

Existem duas teorias principais que procuram explicar a ação do plastificante sobre o PVC, conferindo-lhe flexibilidade:

- **teoria da lubrificação:** desenvolvida a partir do trabalho de Kirkpatrick e outros, propõe que o plastificante atua como um lubrificante, reduzindo o atrito intermolecular existente entre as cadeias poliméricas ou em segmentos das mesmas;
- **teoria do gel:** desenvolvida a partir do trabalho de Doolittle, propõe que os plastificantes atuam sobre as ligações de van der Waals, atenuando-as, e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. A atenuação das ligações de van der Waals ocorre uma vez que as moléculas de plastificante, ao se posicionarem entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas. A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas; portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero. Em outras palavras, a presença das moléculas do plastificante em meio às cadeias poliméricas do PVC promove a “quebra” das ligações dipolo-dipolo entre as últimas, criando novos dipolos entre o PVC e o plastificante.

Figura 21 Mecanismo de plastificação do PVC segundo Doolittle. Observa-se o efeito de atenuação das ligações dipolo-dipolo devido à presença da molécula de plastificante tipo ftalato em meio às cadeias poliméricas, bem como o aumento da distância entre as cargas eletrostáticas presentes nas moléculas do PVC



É importante ressaltar a distinção entre resinas de PVC fabricadas a partir do processo de polimerização em suspensão e emulsão/micro-suspensão. A principal diferença entre elas, como abordado no capítulo 7, está no tamanho das partículas: resinas obtidas a partir do processo de polimerização em suspensão possuem partículas maiores, com tamanhos variando entre 50 a 250 μm , enquanto resinas de emulsão e micro-suspensão possuem tamanhos de partícula entre 1 e 10 μm .

As resinas de suspensão são altamente porosas, como visto anteriormente. A mistura de uma resina de suspensão com um plastificante, geralmente em temperaturas que variam entre 80 e 110°C, gera uma mistura seca devido à penetração do plastificante através dos poros das partículas, sendo esses compostos denominados *dry blends*. As resinas de emulsão e micro-suspensão, por sua vez, são pouco porosas, não absorvendo o plastificante, formando então compostos na forma de líquido pastoso, denominado *plastisol*. Apesar dessa distinção, toda e qualquer mistura PVC-plastificante quando aquecida apresenta o mesmo mecanismo de plastificação, que pode ser resumido em cinco etapas principais:

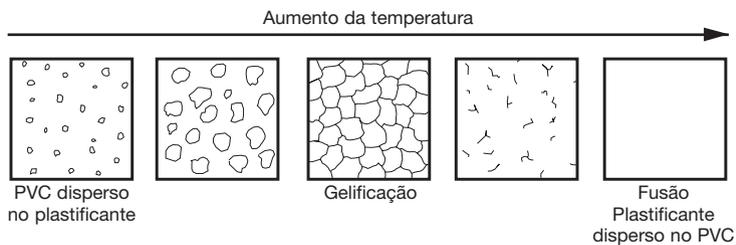
- adsorção: o plastificante é incorporado à resina de PVC por simples adsorção à superfície das partículas, preenchendo também os espaços livres entre elas. Nessa etapa, o plastificante adsorvido pode ser retirado por centrifugação.
- absorção: sob efeito da temperatura gerada no processo de mistura, geralmente entre 80 e 90°C, as partículas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão permitem a difusão do plastificante através de seus poros. A mistura torna-se, então, homogênea e seca, constituindo o chamado *dry blend*. Resinas de PVC obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão não absorvem o plastificante, pois apresentam partículas de limitada porosidade e película de emulsificante na superfície das partículas.
- gelificação: o processo de gelificação se dá nas etapas iniciais do processamento do composto de PVC ou do plastisol (maior detalhamento no Capítulo 32). Em ambos os casos a gelificação consiste na solvatação das moléculas de PVC pelo plastificante, por meio da difusão intermolecular desse último no polímero, pelo efeito da temperatura. No caso do composto na forma de *dry blend*, o estado de gel toma a forma de uma massa de partículas agregadas, sem resistência mecânica e sensível à ação de solventes; já no caso dos plastissóis o estado de gel é facilmente identificado por meio da completa difusão do plastificante para dentro das partículas de resina, formando também uma massa de baixa resistência mecânica ou, simplificada, fazendo com que o plastisol passe do estado de pasta para um estado parcialmente sólido. Temperaturas típicas de gelificação, tanto de compostos na forma de *dry blend* quanto na forma de plastissóis, situam-se entre 120 e 150°C. Pela utilização de plastificantes de alto poder de solvatação, ou ainda por meio da mistura de homopolímeros com copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila, é possível conseguir temperaturas de gelificação substancialmente mais baixas, podendo atingir 50°C.
- “fusão”: com o progresso do processamento, normalmente em temperaturas mais altas que as necessárias para a gelificação, o estado de gel dá lugar a uma massa homogênea de resina e plastificante, na qual não é mais possível distinguir as partículas originais de resina de PVC. Nesse caso diz-se que o composto de PVC está “fundido”, ou seja, apresenta as características de resistência mecânica e química necessárias à finalização da conformação do produto final. O termo “fundido” é amplamente utilizado, mas deve ser considerado errado, uma vez que o PVC é um polímero quase totalmente amorfo (cristalinidade inferior a 3%), não apresentando fusão cristalina propriamente dita, mas sim uma faixa de temperatura de amolecimento. No decorrer

deste livro, entretanto, manteremos o termo fundido para designar o composto de PVC que passou pelo processo de plastificação de suas moléculas. De maneira análoga à gelificação, a faixa de temperatura de fusão do composto de PVC pode ser reduzida a valores inferiores a 100°C pela utilização de plastificantes de alto poder de solvatação ou mistura de homopolímeros com copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila.

- endurecimento: após o resfriamento, há um aumento da atuação das forças de van der Waals, aumentando a resistência mecânica e química do produto final. O composto de PVC plastificado pode ser considerado uma mistura de plastificante solvatando as moléculas do PVC.

A figura 22 mostra esse processo de maneira esquemática.

Figura 22 Representação esquemática do mecanismo de plastificação de misturas de PVC com plastificantes



12.3. Ação dos plastificantes

É praticamente impossível prever os efeitos da ação de um plastificante em um composto de PVC simplesmente pela análise da estrutura química ou das propriedades físicas do mesmo. Mas é possível, com certo grau de segurança, prever sua influência baseando-se em substâncias da mesma família química cujo desempenho é conhecido.

O tipo e quantidade de plastificante incorporado ao composto de PVC interfere significativamente nas propriedades finais do mesmo. A tabela 6 apresenta algumas propriedades de compostos com diferentes graus de plastificação para comparação.

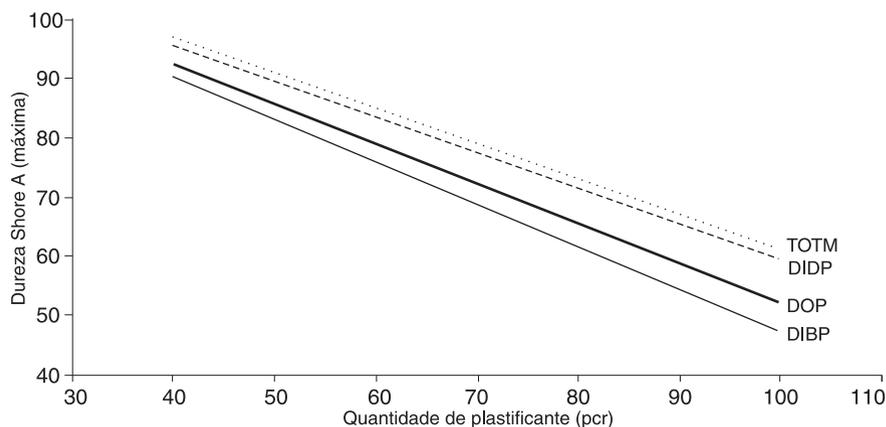
Tabela 6 Algumas propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes graus de plastificação.

	Norma ASTM	Rígido	Semi-rígido	Flexível	Muito Flexível	Altamente Flexível
Quantidade de plastificante (pcr)	-	0	34	50	80	600
Quantidade de plastificante (%)	-	0	25	33	44	86
Peso específico (20°C) (g/cm ³)	D-792	1,40	1,26	1,22	1,17	1,02
Resistência à tração (MPa)	D-882	>40	25	20	15	-
Alongamento na ruptura (%)	D-882	<15	285	330	385	-
Módulo de rigidez (MPa)	D-747	> 9.000	70	12	3	< 1
Dureza Shore A	D-2240	>100	95	83	66	<10
Dureza Shore D	D-2240	80	49	<35	<20	-
Temperatura de fragilização (°C)	D-746	>23	-16	-32	-46	-

Adaptado de Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (1988). Encyclopedia of PVC – Volume 2: Compound design and additives.

A figura 23 mostra a influência do teor de quatro plastificantes (TOTM – trioctil trimelitato, DIDP – diisododecil ftalato, DOP – dioctil ftalato e DIBP – diisobutil ftalato) na dureza de um composto de PVC. Observam-se as diferenças de poder de solvatação desses plastificantes na redução da dureza do composto.

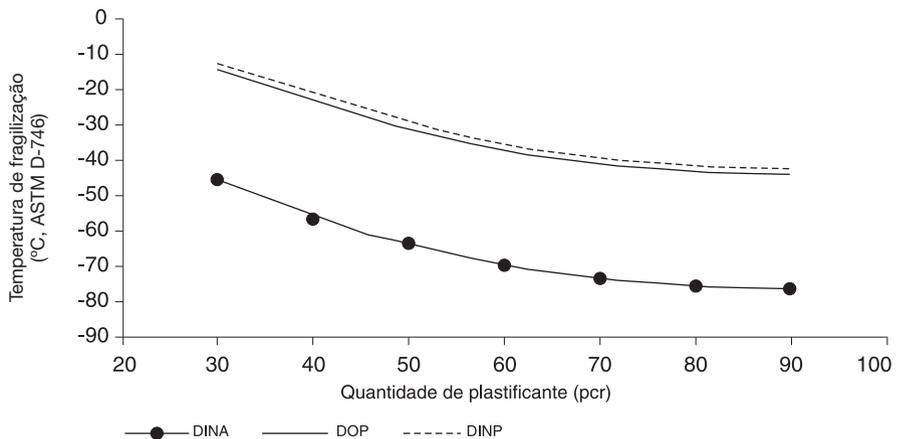
Figura 23 Efeito do tipo e teor de plastificante na dureza de um composto de PVC



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

A figura 24, por sua vez, mostra o efeito do tipo e teor de plastificante sobre a temperatura de fragilização de um composto de PVC, ou seja, a temperatura abaixo da qual o PVC torna-se completamente frágil (quebradiço).

Figura 24 Efeito do tipo e teor de plastificante na temperatura de fragilização de um composto de PVC



Fonte: Titow, W. V. (1984). PVC technology.

12.4. Tipos de plastificantes

Existem no mercado diversas classes e tipos de plastificantes, cada qual com suas características e propriedades particulares.

Nomenclatura

Existem vários sinônimos e abreviações utilizados para designar os plastificantes, o que muitas vezes torna sua identificação pouco clara. Recomenda-se a utilização da nomenclatura regida pela norma ISO 1043 (E) ou pela norma BS 4589, lembrando sempre que, em alguns casos, existem diferenças entre os nomes recomendados pelas duas normas. Atualmente, os principais fabricantes utilizam o nome da substância química ou sua abreviação, eventualmente seguido de uma marca registrada. A tabela 7 resume as abreviações e sinônimos de alguns dos plastificantes mais utilizados.

Tabela 7 Nomenclatura e abreviação de alguns plastificantes

Nome químico preferencial (em ordem alfabética) ^a	Abreviação preferencial ^a	Outros nomes e abreviações
3,3,5-trimetilpentano-1,4-diol-diisobutirato	TXIB	Texanol isobutirato
Benzil butil ftalato	BBP	Butil benzil ftalato
Benzil octil adipato	BOA	Benzil 2-etilhexil adipato
Butil ciclohexil ftalato	BCHP	
Butil isodecil ftalato	BIDP	
Butil nonil ftalato	BNP	
Butil-o-acetilricinolato	BAR	
Di (2-metoxietil) ftalato	DMEP	Di (etileno glicol monometil éter) ftalato
Dialquil (C ₇ -C ₉) adipato	DA ₇₉ A	Di-Alfanol ^b adipato, D ₇₉ A
Dialquil (C ₇ -C ₉) azelato	DA ₇₉ Z	Di-Alfanol ^b azelato
Dialquil (C ₇ -C ₉) ftalato	DA ₇₉ P	DAP, di-Alfanol ^b ftalato, D ₇₉ P
Dialquil (C ₇ -C ₉) sebacato	DA ₇₉ S	Di-Alfanol ^b sebacato, D ₇₉ S
Dibutil adipato	DNBA	
Dibutil ftalato	DBP	
Dibutil sebacato	DBS	
Dicapril ftalato	DCP	
Diciclohexil ftalato	DCHP	
Dietil ftalato	DEP	
Difenil cresil fosfato	DPCP	CDP, cresil difenil fosfato; toliil difenil fosfato
Difenil octil fosfato	DPOP	ODP, octil difenil fosfato
Dietileno glicol dibenzoato	DGDP	
Diheptil ftalato	DHP	
Dihexil ftalato	DHXP	
Diisobutil adipato	DIBA	
Diisobutil ftalato	DIBP	
Diisodecil adipato	DIDA	
Diisodecil ftalato	DIDP	
Diisononil adipato	DINA	
Diisononil ftalato	DINP	
Diisooctil adipato	DIOA	
Diisooctil azelato	DIOZ	
Diisooctil ftalato	DIOP	
Diisooctil sebacato	DIOS	
Diisotridecil ftalato	DITDP	DTDP, DITP, ditridecil ftalato
Di-Linevol ^c 79 ftalato	DL ₇₉ P	

(continua)

Tabela 7 (continuação)

Nome químico preferencial (em ordem alfabética) ^a	Abreviação preferencial ^a	Outros nomes e abreviações
Di-Linevol ^c 911 ftalato	DL ₉₁₁ P	
Dimetil ftalato	DMP	
Di-n-decil ftalato	DNDP	
Di-n-octil adipato	DNOA	
Di-n-octil ftalato	DNOP	
Dinonil ftalato	DNP	Di (3,3,5-trimetilhexil) ftalato
Dinonil sebacato	DNS	Di (3,3,5-trimetilhexil) sebacato
Diocetil adipato	DOA	DEHA, di (2-etilhexil) adipato
Diocetil azelato	DOZ	Di-(2-etilhexil) azelato
Diocetil ftalato	DOP	DEHP, di (2-etilhexil) ftalato
Diocetil isoftalato	DOIP	
Diocetil maleato	DOM	
Diocetil sebacato	DOS	
Diocetil tereftalato	DOTP	Di-(2-etilhexil) tereftalato
Dipropileno glicol dibenzoato	DPDB	
Diundecil ftalato	DUP	
Éster alquil sulfônico	ASE	n-alkil sulfonato
Octil decil ftalato	ODP	Di-Alfol ^d 810 ftalato
Óleo de soja epoxidado	ESO	ESBO, OSE
Poli (propileno adipato)	PPA	
Poli (propileno sebacato)	PPS	
Tetraoctil piromelitato	TOPM	Tetra (2-etilhexil) piromelitato
Tri (2,3 dibromopropil) fosfato	TDBP	'Tris', T23P
Tri (2,3 dicloropropil) fosfato	TDCP	
Tri (2-butoxietil) fosfato	TBEP	
Tri (2-cloretill) fosfato	TCEP	
Tributil fosfato	TBP	
Tributil o-acetil citrato	TBAC	
Tricresil fosfato	TCP, TCF, TTP	Triilil fosfato
Trietil o-acetil citrato	TEAC	
Triisooctil trimelitato	TOTM	
Triocetil fosfato	TOF	TOP, Tri (2-etilhexil) fosfato
Trixilil fosfato	TXP, TXF	Trixilil fosfato

Fonte: Titow, W. V. (1984). PVC technology. Os plastificantes mais comumente utilizados no Brasil estão marcados em negrito na tabela.

^a Os nomes e abreviaturas preferenciais são os recomendados pela norma ISO 1043 (E) ou BS 4589, ou, ainda, os que são amplamente difundidos na indústria do PVC.

^b Marca registrada da ICI.

^c Marca registrada da Shell Chemicals.

^d Marca registrada da Continental Oil Co.

^e Marca registrada da Eastman Kodak.

A tabela 8 traz um quadro comparativo simplificado das principais vantagens e desvantagens de algumas classes de plastificantes.

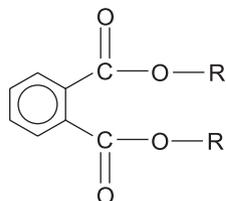
Tabela 8 Quadro comparativo das vantagens e desvantagens das principais famílias de plastificantes para PVC

Tipo de plastificante	Vantagens e áreas de aplicação	Desvantagens
C ₄ ftalatos (ex. DIBP)	Rápida gelificação, boa processabilidade.	A alta volatilidade limita seu uso.
C ₈ ftalatos (ex. DOP)	Usados na maioria das aplicações que não requerem propriedades especiais.	
Ftalatos lineares (ex. DL ₇₉ P)	Promovem a melhoria das propriedades a baixas temperaturas.	Propriedades dielétricas deficientes.
DNP, DIDP	Baixa volatilidade, melhora da resistência à extração pela água.	Menor poder de solvatação que os ftalatos C ₈ (ex. DOP).
DTDP	Baixíssima volatilidade.	Baixo poder de solvatação e custo elevado.
BBP	Rápida gelificação e alta resistência a manchas.	
Triaril fosfatos (ex. TCP)	Excelentes retardantes de chamas com boas propriedades de gelificação e boa resistência a ataques microbianos.	Propriedades limitadas a baixas temperaturas.
Alquil diaril fosfatos (ex. octil difenil fosfato)	Moderados retardantes de chamas, com boas propriedades a baixas temperaturas.	Alto custo.
Triaril fosfatos (ex. TOF)	Boas propriedades a baixas temperaturas.	Baixa compatibilidade e dificuldade de processamento.
Trimelitados (ex. TOTM)	Baixíssima volatilidade e alta resistência à extração pela água.	
Adipatos (ex. DOA)	Boas propriedades a baixas temperaturas.	Alta volatilidade e baixa resistência à extração.
Azelatos e sebacatos (ex. DOZ e DOS)	Excelentes propriedades a baixas temperaturas e boa permanência.	Alto custo.
Plastificantes poliméricos	Boa resistência à extração e à migração, baixa volatilidade.	Pode apresentar compatibilidade e propriedades a baixas temperaturas limitadas, além de alta viscosidade.
Óleos epoxidados	Melhora da estabilidade térmica.	Quando utilizados em altas concentrações podem apresentar problemas de migração.
Parafinas cloradas	Baixo custo e redução da inflamabilidade.	Baixo poder de solvatação e necessidade de cuidados na estabilização térmica do composto.

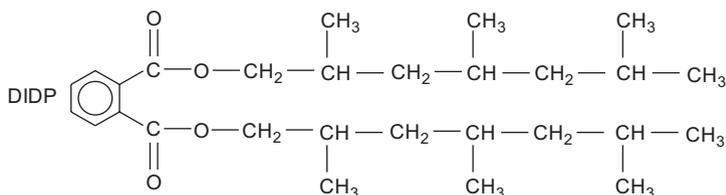
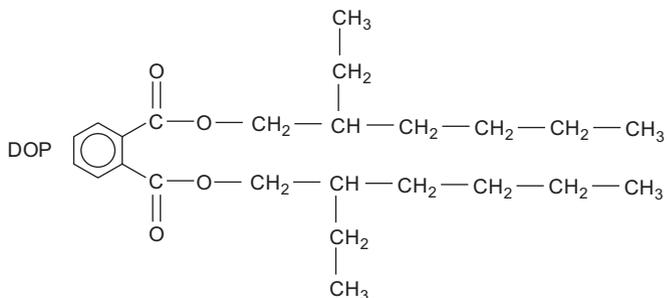
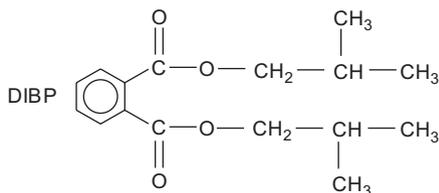
Fonte: Titow, W. V. (1984). PVC technology.

12.4.1. Ftalatos

Os ftalatos são os plastificantes mais importantes e mais utilizados na indústria do PVC, sendo a maioria de uso geral e do tipo C_8 , ou seja, em média com 8 átomos de carbono em cada molécula. O dioctil ftalato (DOP) é especialmente importante por ser o plastificante de maior consumo pela indústria de transformação do PVC. A estrutura geral dessa classe de plastificantes é:



onde R é um radical alifático (constituído de carbono e hidrogênio) com um número variável de átomos de carbono. Exemplos de estrutura de alguns ftalatos amplamente utilizados na indústria de transformação do PVC são:



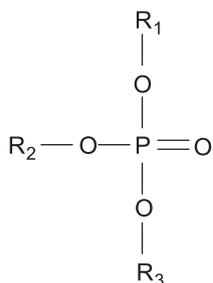
Para ressaltar as diferenças entre os diversos tipos de ftalatos utilizados, essa classe de plastificantes pode ser subdividida em 5 grupos distintos:

- (a) **ftalatos de uso geral:** grupo químico de plastificantes mais utilizados em compostos de PVC, sendo os mais comuns aqueles obtidos a partir de álcoois de cadeia ramificada, desde o isopentanol até o isononanol. Destaca-se o DOP, considerado o plastificante padrão da indústria do PVC, por apresentar a melhor relação custo/desempenho e bom balanço de propriedades em aplicações de uso geral. Possui a aprovação do FDA nos Estados Unidos e de instituições similares em vários países para ser utilizado em embalagens de alimentos. É também um produto muito utilizado em dispositivos médicos, como tubos flexíveis e bolsas para armazenagem de soro, sangue e seus componentes.
- (b) **ftalatos de alto poder de solvatação:** são altamente voláteis e de maior custo que os ftalatos de uso geral. São geralmente utilizados em mistura com esses últimos e são recomendados para uso em processos que exigem baixas temperaturas ou alta eficiência de gelificação. Além disso, conferem maior resistência a manchas, particularmente em pisos vinílicos. Destacam-se o DIBP (diisobutil ftalato) e o BBP (butil benzil ftalato), esse considerado padrão na indústria quando um plastificante de alto poder de solvatação é necessário. Além do mais, o BBP apresenta menor volatilidade que o DIBP. O DBP (dibutil ftalato), apesar de apresentar alto poder de solvatação, é mais comumente utilizado na indústria de tintas e vernizes.
- (c) **ftalatos para uso a baixas temperaturas:** são plastificantes utilizados em aplicações cujo produto final será utilizado em ambientes frios (gaxetas de geladeiras ou mesmo calçados para uso em países de clima temperado, por exemplo). São todos obtidos a partir de álcoois de cadeia linear com 8 a 10 átomos de carbono. Destacam-se o DNOP (di-n-octil ftalato), L79P (heptil nonil ftalato), 610P (Di-n-C₆C₈C₁₀ ftalato), 711P (C₇C₉C₁₁ ftalato dilinear) e L9P (dilinear C₉ ftalato).
- (d) **ftalatos de baixa volatilidade:** destacam-se o DIDP (diisodecil ftalato), 911P (dilinear C₉C₁₁ ftalato), DUP (diundecil ftalato), UDP (diiso C₁₁C₁₂C₁₃ ftalato) e DTDP (ditridecil ftalato).

12.4.2. Fosfatados

Os plastificantes fosfatados pertencem a uma classe importante, por conferirem propriedades antichama ao produto final de PVC. É importante lembrar que o PVC rígido é inerentemente retardante de chama e auto-extingüível⁵; entretanto, a incorporação de plastificantes prejudica essa propriedade, sendo que esse comportamento pode ser melhorado pela incorporação de plastificantes com boas características de retarde e extinção de chama, como é o caso dos plastificantes fosfatados.

Todos os fosfatos utilizados como plastificantes são derivados de oxiclreto fosfórico, com estrutura química geral tal como:



onde R_1 , R_2 e R_3 podem ser radicais alquila ou arila, ou ainda R_1 pode ser alquila enquanto R_2 e R_3 são arila.

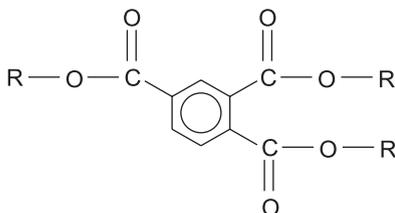
As principais classes de plastificantes fosfatados são:

- **trialril fosfatos:** nessa classe, o TCP (tricresil fosfato) é considerado o plastificante padrão quando se necessita de características de retarde à chama e auto-extinção.
- **trialquil fosfatos:** TOF ou TOP (tri-2-etilhexil fosfato) é o único trialquil fosfato que obteve sucesso como plastificante na indústria de PVC, mais por ser um plastificante para uso em baixas temperaturas do que retardante de chama.
- **alquil diaril fosfatos:** essa classe de substâncias possui relação entre poder de solvatação, volatilidade e propriedades a baixas temperaturas balanceadas. O 2-etilhexil difenil fosfato é regulamentado pelo FDA para uso em adesivos e embalagens alimentícias.

5. Esses termos são explorados no capítulo 26 (Retardantes de chama e supressores de fumaça).

12.4.3. Trimelitados

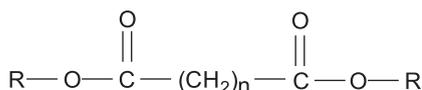
São plastificantes caracterizados pela baixa volatilidade, de estrutura geral:



Destacam-se nessa classe de plastificantes o TOTM (tri-2-etilhexil trimelitato), TIOTM (triisooctil trimelitato), TINTM (triisononil trimelitato), NHOTM (Tri-n-C₆C₈ trimelitato) e NODTM (Tri-n-C₈C₁₀ trimelitato). O mais comumente utilizado na indústria do PVC é o TOTM, que confere elevadas propriedades de permanência e baixa volatilidade em aplicações em que a temperatura de serviço do produto transformado é elevada, tais como em compostos para fios e cabos elétricos de alto desempenho.

12.4.4. Diésteres alifáticos

Nessa classe encontram-se plastificantes normalmente utilizados em mistura com ftalatos de uso geral para melhoria do desempenho a baixas temperaturas, além de poder diminuir a viscosidade de plastissóis. Têm por base os ácidos dicarboxílicos lineares, com a seguinte estrutura:



sendo que o número total de átomos de carbono na cadeia pode variar de 5 (glutárico) até 10 (sebácico). Os ácidos mais usuais são o adípico (6 átomos de carbono), o azelático (9 átomos de carbono) e o sebácico (10 átomos de carbono).

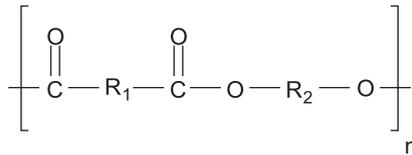
O DOA (dioctil adipato) é o mais conhecido e utilizado dos adipatos, com longa história de utilização em filmes esticáveis (*stretch*) para embalagens, especialmente para empacotamento de carne, devido à alta taxa de transferência de oxigênio e boas propriedades a baixas temperaturas. Destacam-se ainda o DIOA (diisooctil adipato), L79A (dilíneo-C₇C₉ adipato), DINA (diisononil adipato), NODA (n-octil-n-decil adipato), DIDA (diisododecil glutarato), DOZ (Di-2-etilhexil azelato), DOS (Di-2-etilhexil sebacato) e DIDG (diisododecil glutarato).

12.4.5. Benzoatos

Os benzoatos são plastificantes com alto poder de solvatação. Destacam-se o DPGDB (dipropileno glicol dibenzoato), utilizado especialmente em pisos vinílicos como um contratipo de menor volatilidade e mesmo poder de solvatação que o BBP.

12.4.6. Plastificantes poliméricos

Os plastificantes poliméricos são utilizados em aplicações em que a perda de plastificante por extração ou exsudação deve ser mínima. A perda de plastificante em condições severas de uso, tais como em contato com agentes químicos agressivos ou elevadas temperaturas de trabalho, provoca enrijecimento do produto transformado. A maior parte desses plastificantes poliméricos são poliésteres saturados resultantes da reação entre um glicol (álcool polihídrico) e um ácido dicarboxílico. Sua estrutura química simplificada pode ser representada como segue:



onde R_1 é o grupo químico proveniente do ácido dicarboxílico e R_2 é o grupo químico proveniente do glicol, e n é o grau de polimerização e denota que essa estrutura se repete diversas vezes para formar a molécula como um todo.

É normal a inclusão de um terceiro reagente, como um álcool monohídrico, ácido monocarboxílico ou isocianato para modificação do poliéster visando propriedades específicas.

Os dois principais parâmetros que caracterizam um plastificante polimérico são seus constituintes e o grau de polimerização, ou seja, seu peso molecular. Ao contrário dos plastificantes monoméricos, a estrutura química das moléculas é complexa e a caracterização de um grupo é difícil, motivo pelo qual esses plastificantes são comercializados sob nomes comerciais.

O aumento do peso molecular aumenta a permanência e diminui a volatilidade do plastificante, mas, paralelamente, observa-se o aumento da viscosidade, a redução do poder de solvatação e a piora das propriedades a baixas temperaturas.

Um método usual de classificação de plastificantes poliméricos é a partir do ácido utilizado na fabricação do polímero:

- **ácido sebácico polimérico C₁₀**: bom poder de solvatação e boas propriedades a baixas temperaturas devido à longa cadeia linear entre os grupos moleculares.
- **ácido adípico polimérico C₆**: apresenta o melhor equilíbrio entre compatibilidade, poder de solvatação, propriedades a baixas temperaturas e permanência devido à ampla faixa de pesos moleculares.
- **ácido glutárico polimérico C₅**: menos eficiente, porém mais resistente à extração por hexano e óleos vegetais do que os adipatos de peso molecular similar.

Quanto ao álcool utilizado na fabricação:

- **1,2 propileno glicol**: menor custo e menor peso molecular em relação a outros glicóis utilizados na fabricação de plastificantes poliméricos.
- **1,3 butileno glicol**: mais versátil, confere menor ponto de congelamento do plastificante, maior poder de solvatação, melhores propriedades a baixas temperaturas, melhor resistência à hidrólise e extração aquosa, além de melhor compatibilidade.
- **1,4 butileno glicol**: melhor flexibilidade a baixas temperaturas do que os plastificantes baseados no 1,3 butileno glicol.
- **Neopentil glicol**: melhores propriedades dielétricas, melhor resistência ao intemperismo, maior resistência à extração e maior compatibilidade.

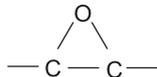
Os copolímeros de EVA, as borrachas nitrílicas e os poliuretanos termoplásticos podem também ser considerados plastificantes poliméricos, porém serão tratados isoladamente no capítulo 28, referente a blendas.

12.4.7. Citratos

Possuem excelentes propriedades a baixas temperaturas e baixa toxicidade. Destaca-se o acetil tributil citrato.

12.4.8. Óleos epoxidados

É o grupo de plastificantes que contém em suas moléculas o grupo químico epóxi ou oxirana, ou seja:



São obtidos a partir da reação de triglicerídeos (tri-ésteres de glicerol misturados a ácidos graxos insaturados), normalmente de ocorrência natural, tais como os óleos de soja e linhaça, com perácidos. Por se tratar de compostos obtidos a partir de misturas de substâncias de ocorrência natural, não é possível definir uma estrutura química precisa para os mesmos. Os óleos epoxidados obtidos desse modo são plastificantes secundários do PVC, exibindo também propriedades de estabilização térmica, como será visto no capítulo 13. As características de resistência à migração e extração são comparáveis às exibidas pelos plastificantes primários de menor peso molecular.

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.

12.4.9. Parafinas cloradas

As parafinas cloradas são plastificantes de baixo poder de solvatação, contendo normalmente entre 43 e 52% de cloro e comprimento de cadeia da ordem de 15 átomos de carbono. Devido ao baixo poder de solvatação, são utilizadas normalmente em compostos de maior dureza, ou como substituto parcial de plastificantes ftalatos ou fosfatados, com o intuito de reduzir a inflamabilidade de compostos de PVC.

Devido à pouca compatibilidade com o PVC deve-se ainda respeitar o limite de 25 a 30 pcr de incorporação para evitar problemas de sua exsudação do composto.

13. Estabilizantes

O PVC e seus copolímeros são susceptíveis a reações adversas com perda de propriedades durante seu processamento e uso final, quando expostos ao calor, agentes oxidantes ou ainda ao intemperismo (radiação ultravioleta e infravermelho). Essas reações adversas são comumente denominadas reações de degradação. Considerando o fato de que o processamento do PVC requer temperaturas da ordem de 150 a 220°C e se dá em presença de oxigênio, o mesmo se torna instável, necessitando do uso de vários tipos de aditivos, tais como estabilizantes térmicos, antioxidantes e estabilizantes ao ultravioleta.

13.1. Mecanismo de degradação do PVC

A exposição do polímero PVC sem a adição de estabilizantes ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode, dependendo da intensidade e tempo de exposição, causar a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado da formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração para amarelo, até o marrom escuro. Esse processo é conhecido como desidrocloração e a figura 25 mostra suas etapas.

13.2. Degradação térmica

É amplamente aceito que a desidrocloração envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica, sendo formada uma ligação dupla entre os átomos de carbono nas posições em que os dois átomos estavam originalmente ligados, constituindo uma estrutura de cloro alílico, com o próximo átomo de cloro da cadeia polimérica altamente ativado. O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de duplas ligações conjugadas formadas nesse processo.

Para que o processo de degradação se inicie é necessário a presença de sítios de reduzida estabilidade na cadeia do PVC, que podem ser considerados defeitos ou irregularidades estruturais. Os mais importantes defeitos estruturais podem ser divididos em dois grupos, de acordo com a sua origem:

- (a) defeitos decorrentes da reação de polimerização do monômero, incluindo-se ramificações, ligações duplas e finais de cadeias;
- (b) Grupos contendo oxigênio resultante de reações oxidativas durante a reação de polimerização.

A presença do cloro ligado a carbono terciário, ou seja, em pontos de ramificação da cadeia, assim como cloro adjacente às ligações duplas, são pontos energeticamente desfavoráveis, portanto susceptíveis à ativação do processo de degradação térmica.

Os finais de cadeia atuam de forma distinta da de ramificações e ligações duplas em termos de estabilidade do PVC. **A estabilidade térmica aumenta com o aumento do peso molecular ou valor K do polímero.** Quanto maior o valor K, menor o número de finais de cadeia, que são pontos de maior volume livre, vulneráveis à entrada de oxigênio. A presença de oxigênio pode provocar a reação de oxidação com formação de grupos hidroperóxidos, peróxidos, carbonilas e carboxilas, que são grupos ativadores da reação de iniciação para a desidrocloração.

Cisão de cadeia e ligações cruzadas podem ocorrer à medida que o processo de degradação se desenvolve, tanto em ar quanto em atmosfera inerte, com deterioração geral das propriedades do PVC.

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 um 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 de:

Equação 18

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

onde t é o tempo 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 do material na escala absoluta. A energia de ativação para a degradação térmica do PVC rígido é da ordem de 25,9 kcal/mol. Quanto menor esse valor, maior a facilidade de um polímero ser degradado.

A susceptibilidade à degradação térmica do PVC também varia com o tipo de processo de polimerização: polímeros obtidos pelo processo de polimerização em massa apresentam maior estabilidade térmica que polímeros obtidos pelo processo de polimerização em suspensão, que por sua vez apresentam maior estabilidade térmica que polímeros de emulsão. Isso é normalmente atribuído à quantidade de impurezas presentes no polímero final, particularmente no caso dos polímeros obtidos pelo processo de polimerização em emulsão, que possuem traços de agentes emulsificantes.

Os homopolímeros, quando comparados aos copolímeros, são mais resistentes à degradação, assim como os polímeros de maior peso molecular quando comparados aos polímeros de baixo peso molecular. Em compostos, a estabilidade da resina de PVC pode ser influenciada de forma adversa por aditivos tais como plastificantes, agentes antiestáticos e alguns pigmentos.

13.3. Degradação fotoquímica

A fotooxidação se dá por meio de um mecanismo envolvendo radicais livres que são formados, de um modo geral, proporcionalmente à intensidade de radiação na região do ultravioleta (UV), cujo comprimento de onda varia entre 290 e 400 nm. Esse mecanismo leva à formação de grupos hidroperóxidos, cetonas e aldeídos, os quais promovem reações e rupturas adicionais induzidas pela radiação UV.

A desidrocloração também ocorre nos estágios iniciais da degradação fotoquímica, porém de modo mais lento do que a degradação térmica típica, embora sua taxa de ocorrência dependa da intensidade da radiação, temperatura, assim como do tipo de atmosfera. Nesse processo, são formadas seqüências de duplas ligações, cuja presença pode aumentar o nível de absorção de radiação UV. Essas duplas ligações são responsáveis por antecipar a reação com o oxigênio, provavelmente resultando na formação de grupos carbonilas que absorvem radiação UV e, portanto, são capazes de acelerar o processo de degradação.

13.4. Estabilizantes térmicos

Conforme foi apresentado no item 13.2, o processo de degradação térmica do PVC ocorre por meio de uma série de reações químicas em cadeia, catalisadas pelo HCl formado durante o próprio processo. Os estabilizantes térmicos atuam no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados, impedindo a propagação da reação e a conseqüente autocatálise do processo de degradação. Desse modo, o estabilizante térmico não atua no sentido de impedir a degradação do PVC, mas sim controla a formação de HCl, evitando que o processo de degradação atinja um estágio que comprometa o desempenho do produto final.

Os requisitos básicos para que uma substância química possua propriedades de estabilização térmica do PVC são:

- (a) capacidade de rápida captura e coordenação dos radicais cloreto instáveis, estabilizando-os por meio de ligantes de difícil cisão por calor e cisalhamento;
- (b) alta mobilidade em meio à massa polimérica;
- (c) inércia química diante do cisalhamento imposto nos processos de mistura e de processamento;
- (d) não diminuição de seu poder de atuação por outros compostos ou pelo contato com compostos inevitáveis em muitas aplicações, tais como a água;
- (e) custo, odor e toxicidade compatíveis com as aplicações a que se destina.

Os estabilizantes térmicos podem ser divididos em dois grandes grupos: estabilizantes metálicos e estabilizantes orgânicos, devendo ainda ser consideradas suas combinações.

13.4.1. Compostos à base de chumbo

Sistemas de estabilizantes baseados em chumbo são os mais antigos e os mais utilizados, proporcionando ao composto vinílico estabilidade de longo prazo satisfatória, boa relação custo-benefício e boas propriedades dielétricas, especialmente interessantes em compostos para isolamento de fios e cabos elétricos. Possuem desvantagens que limitam o seu uso em certas aplicações, entre as quais a impossibilidade de conseguir produtos transparentes, tendência de causar manchas quando em contato com ácido sulfúrico ou outros compostos contendo enxofre, além da presença do metal pesado.

Para contornar as dificuldades de formulação e mistura de compostos de PVC estabilizados com sais de chumbo, bem como os problemas de saúde ocupacional vinculados à exposição a esses produtos na forma de pó, foram desenvolvidos sistemas de estabilizantes baseados em complexos ou co-precipitados de chumbo. Esses estabilizantes constituem-se da mistura de sais de chumbo e outros aditivos como lubrificantes e antioxidantes, na forma de microesferas ou pequenas escamas. Esses lubrificantes são dosados conforme o processo de transformação final do composto, oferecendo excelente perfil de plastificação, além de eliminar os pós de sais de chumbo, tornando o processo de mistura mais limpo e ocupacionalmente mais seguro.

Os compostos de chumbo não são aprovados para contato com alimentos e fármacos. Para tubos e conexões de PVC os compostos de chumbo são aprovados, sendo que se limita o teor de extraíveis em água de acordo com a NBR 8219 (Tubos e conexões de PVC – Verificação do efeito sobre a água):

- (a) na água da primeira extração, a quantidade máxima de chumbo é limitada a 1 ppm;
- (b) na água da terceira extração, a quantidade máxima de chumbo é limitada a 0,3 ppm.

Os principais estabilizantes térmicos baseados em chumbo são:

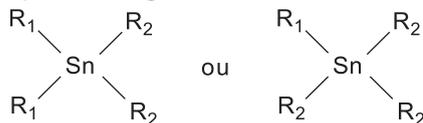
- **carbonato básico de chumbo** – $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$: no passado foi um dos estabilizantes mais populares devido a seu baixo custo. Decompõe-se quando aquecido a temperaturas próximas de 200°C com liberação de água e dióxido de carbono, fato que deve ser levado em conta quando de sua incorporação em compostos rígidos ou pouco plastificados sujeitos a condições de processamento mais severas. Suas boas propriedades dielétricas permitem o uso em compostos para fios e cabos elétricos. Por não apresentar características de lubricidade, faz-se necessário o uso de lubrificantes quando da formulação do composto, tipicamente entre 0,5 a 1 pcr de estearato dibásico de chumbo.

- **sulfato tribásico de chumbo – $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$** : é um bom estabilizante para aplicação em altas temperaturas. É utilizado em processos de extrusão de alta velocidade ou fabricação de produtos rígidos, o que confere um baixo nível de porosidade devido à ausência de decomposição, não havendo a liberação de gases. Também confere boas propriedades dielétricas, sendo muito utilizado em compostos para isolamento de fios e cabos elétricos.
- **sulfato tetrabásico de chumbo – $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$** : similar ao sulfato tribásico de chumbo, porém de maior efeito estabilizante. Seu baixo conteúdo de água associada à molécula reduz a tendência de liberação de gases durante a extrusão de compostos rígidos. Absorve radiação UV, dando proteção a pigmentos sensíveis. Seu uso combinado com fosfitos dibásicos de chumbo oferece melhor proteção ao PVC em aplicações expostas às intempéries.
- **fosfito dibásico de chumbo – $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$** : é um dos melhores estabilizantes entre os compostos de chumbo, sendo particularmente efetivo à exposição à radiação UV e às intempéries. Por esse motivo é amplamente utilizado em aplicações externas, em que são necessárias ação anti-UV e antioxidante.
- **estearato de chumbo – $\text{Pb}(\text{OCC}_{17}\text{H}_{35})_2$ e estearato dibásico de chumbo – $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OCC}_{17}\text{H}_{35})_2$** : apresentam efeito estabilizante moderado, agindo principalmente como lubrificantes externos associados aos sais de chumbo convencionais.

São ainda utilizados alguns compostos baseados em chumbo, bário e cádmio, em aplicações em que se deseja maior estabilização à radiação UV, como em alguns perfis rígidos para exposição ao intemperismo.

13.4.2. Compostos à base de estanho

Compostos baseados em organo-estanho são utilizados como estabilizantes de PVC há muito tempo. Trata-se, tipicamente, de complexos orgânicos de estanho com radicais do tipo:



onde os grupos alquila (R_1) são metil, butil, octil e grupos de éster acrílico, e R_2 são grupos do tipo carboxilato (lauratos e maleatos) e mercapto. A estrutura da esquerda caracteriza os organoestanhos di-substituídos, enquanto a estrutura da direita caracteriza os organoestanhos mono-substituídos. Esses últimos são menos comuns por ser menos efetivos e de maior toxicidade.

No Brasil são empregados basicamente em embalagens sopradas, filmes retráteis (*shrink*) e laminados rígidos. Nos Estados Unidos são largamente empregados na extrusão de tubos e injeção de conexões, além de perfis rígidos, incluindo aqueles que requerem elevada resistência ao intemperismo.

Lauratos: foram os primeiros estabilizantes baseados em estanho. Caracterizam-se pela excelente compatibilidade com o PVC, fraca ação lubrificante e formação de coloração durante a aplicação final.

Maleatos: a substituição dos lauratos por ligantes insaturados como os maleatos resultou em maior eficiência e menor custo dos estabilizantes baseados em estanho. São amplamente utilizados em aplicações em que se deseja alta transparência com baixo nível de odor, bem como excelente resistência à luz. Destaca-se o dioctil maleato de estanho, permitido em muitos países para contato com alimentos e fármacos.

Mercaptídeos: também conhecidos como tioestanhos, possuem alta compatibilidade com o PVC, oferecendo excelente resistência térmica ao composto, principalmente manutenção da coloração inicial. Apresentam como efeito indesejável o forte odor, impossibilitando seu uso em aplicações nas quais a ausência de odores é um requisito fundamental, tais como em embalagens, apesar do octil mercaptídeo possuir aprovação para contato com alimentos e fármacos em diversos países.

Mercaptídeos/carboxilatos: combinam as características de cada família, em particular a boa estabilidade térmica e cor inicial dos mercaptídeos com a boa resistência à luz dos carboxilatos.

Compostos de estanho são usualmente utilizados em sinergia com óleos epoxidados, como o óleo de soja epoxidado, os quais aumentam a efetividade dos mesmos.

13.4.3. Compostos à base de cálcio e zinco

Diversos compostos baseados em sais de cálcio e zinco são utilizados como estabilizantes do PVC. Usualmente os metais são utilizados em conjunto: o zinco possui forte efeito de captura do íon cloreto livre, porém o cloreto de zinco formado possui forte efeito catalisador da reação de desidrocloração do PVC. O cálcio, por sua vez, é bastante efetivo na estabilização desse cloro livre, a partir de uma reação de dupla troca que regenera o composto ativo de zinco e estabiliza o cloro na forma de cloreto de cálcio.

Possuem aprovação para utilização em contato com alimentos e fármacos. Atualmente é crescente a utilização de estabilizantes baseados em cálcio e zinco em aplicações anteriormente exclusivas de compostos de chumbo, tais como compostos para fios e cabos elétricos, tubos, conexões e perfis rígidos, incluindo aqueles que requerem elevada resistência ao intemperismo, tais como perfis para esquadrias. Em brinquedos, vedantes de embalagens, embalagens sopradas de água mineral e laminados flexíveis para bolsas de soro, sangue e seus derivados emprega-se, de longa data, compostos de cálcio e zinco como estabilizantes térmicos.

Compostos típicos de cálcio e zinco são os estearatos e lauratos, porém moléculas mais complexas como octoatos são largamente utilizados em compostos comerciais, muitas vezes em combinação com óleos epoxidados como o óleo de soja epoxidado.

13.4.4. Compostos à base de bário/cádmio, bário/zinco e bário/cádmio/zinco

Gradativamente os sistemas baseados em bário e zinco tem predominado nas aplicações flexíveis, com conseqüente redução da participação dos sistemas que empregam sais de cádmio.

Compostos baseados em sais de bário e cádmio são também há muito tempo utilizados na estabilização de compostos de PVC, em aplicações em que é necessário elevado nível de estabilização e manutenção de cor aliados à transparência, 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. A desvantagem dos compostos baseados em cádmio é a toxicidade (cádmio é metal pesado), o que levou à proibição do uso de sais desse metal em diversos países. Como alternativa, existem sistemas baseados somente em bário e zinco.

Sistemas baseados em bário/cádmio, bário/cádmio/zinco e bário/zinco são normalmente utilizados em combinação com óleos epoxidados, como o óleo de soja epoxidado, ou, ainda, em conjunto com fosfitos orgânicos.

13.4.5. Estabilizantes orgânicos diversos

Éster de ácido aminocrotônico

muitos compostos comerciais desse tipo possuem aprovação para aplicações para embalagens de produtos alimentícios em diversos países europeus. São muito utilizados em composições rígidas para filmes de embalagens e frascos soprados. São utilizados em conjunto com óleos epoxidados e necessitam do uso de lubrificantes. Alguns estabilizantes do tipo aminocrotonato possuem compatibilidade limitada com alguns plastificantes.

Derivados de uréia

podem ser utilizados como estabilizantes térmicos, de pequena ação sobre a estabilidade à luz, especialmente em compostos plastificados. Possuem também alguma ação antioxidante. São utilizados normalmente em combinação com óleos epoxidados.

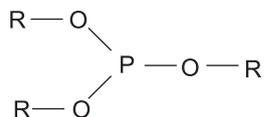
Óleos epoxidados

compostos epoxidados, tais como o óleo de soja epoxidado e alguns ésteres de epóxi são utilizados como co-estabilizantes em sinergia com compostos metálicos e alguns estabilizantes orgânicos. Em geral, melhoram tanto as características de estabilidade ao calor quanto à luz, com a vantagem de muitos compostos epoxidados possuírem aprovação para uso em contato com alimentos. As limitações de seu uso se devem à susceptibilidade ao ataque microbiológico e possibilidade de exsudação.

Fosfitos orgânicos

também conhecidos como fosfitos quelantes; trata-se de co-estabilizantes utilizados principalmente em conjunto com estabilizantes de metais diversos, principalmente bário/cádmio, bário/cádmio/zinco, bário/zinco e cálcio/zinco. O seu uso em conjunto com esses estabilizantes primários melhora a transparência, a estabilidade às intempéries e à luz, assim como a estabilidade térmica, especialmente no PVC plastificado.

Possuem estrutura química do tipo



sendo R usualmente grupos químicos tipo alquila, arila (fenila, normalmente), alquila-arila e derivados de álcoois polihídricos. Fosfitos orgânicos comercialmente disponíveis são o trifenil fosfito, tridecil fosfito, difosfito de diesteraril de pentaeritritol e trisonilfenil fosfito.

A tabela 9 mostra um quadro comparativo das principais características dos diversos sistemas estabilizantes disponíveis.

Tabela 9 Principais características dos compostos de PVC afetadas por diferentes sistemas de estabilização

Tipo de estabilizante	Propriedades ópticas	Propriedades dielétricas	Estabilidade à luz	Processabilidade	Resistência química	Resistência à umidade	Volatilidade
Chumbo							
Sais básicos	■		■		■		
Estearatos	■		■		■		
Fosfitos	■				■		
Co-precipitados	■		■		■		
Metais combinados							
Ba/Cd em pó	■			■	■		
Ba/Cd/Zn líquidos		■				■	■
Ca/Zn			■	■		■	
Organo-estanhos							
Mercaptídeos		■	■				■
Carboxilatos		■	■	■			■
Auxiliares							
Óleos epoxidados							
Sabões metálicos	■	■					

A tabela 10 apresenta uma visão dos efeitos gerais provocados pela incorporação de estabilizantes térmicos nos compostos de PVC.

Tabela 10 Alguns efeitos gerais dos estabilizantes nos compostos de PVC

Propriedade	Significativo em	Estabilizante	Observações
Ponto de amolecimento	Serviço	Em geral, estabilizantes líquidos tendem a abaixar o ponto de amolecimento de compostos rígidos.	Importante para compostos de PVC rígido.
Lubricidade	Processamento e serviço	A escolha e o balanço apropriado do sistema estabilizante/lubrificante é muito importante, especialmente no PVC rígido.	Acabamento superficial e soldabilidade podem ser afetados.
Propriedades dielétricas	Serviço (isolamento elétrico)	Estabilizantes de chumbo são usualmente escolhidos. Existem algumas opções em Ca/Zn para algumas especificações de uso.	Propriedades importantes nessa relação são a alta resistividade dielétrica e baixo fator de potência.

(continua)

Tabela 10 (continuação)

Propriedade	Significativo em	Estabilizante	Observações
Atoxicidade	Serviço	Seleção de compostos de octil-estanho ou sistemas Ca/Zn (com co-estabilizantes permitidos).	Utilizados predominantemente em aplicações flexíveis, com crescente emprego em aplicações rígidas como tubos, conexões e perfis, principalmente na Europa.
Transparência	Serviço	Estabilizantes de organo-estanho, sistemas Ba/Cd, Ba/Zn e Ba/Cd/Zn (com co-estabilizantes de epóxi e fosfito), sistemas Ca/Zn (para composições não-tóxicas e transparentes).	A transparência é influenciada pelo índice de refração e compatibilidade mútua de todos os componentes presentes no composto de PVC.

Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC technology.

13.5. Antioxidantes

Um dos mecanismos de degradação do PVC envolve processos de oxidação da cadeia em hidroperóxidos, os quais contribuem para o processo de catálise da desidrocloração do PVC. Em aplicações específicas, nas quais o composto de PVC pode ser submetido a condições favoráveis de oxidação, tais como em alguns tipos de fios e cabos elétricos, utiliza-se antioxidantes, os quais impedem ou retardam esse processo.

Os antioxidantes podem ser divididos em duas classes principais: primários, ou seja, aqueles que possuem efeito de estabilização térmica exclusivamente junto aos radicais livres, e secundários, que possuem algum efeito de estabilização térmica e atuam como decompositores de hidroperóxidos, formando derivados inativos quimicamente.

Exemplos de antioxidantes primários utilizados em compostos de PVC são os derivados de fenol estericamente impedidos e algumas aminas aromáticas. No caso de antioxidantes secundários são utilizados basicamente os fosfitos orgânicos, citados anteriormente.

13.6. Absorvedores de radiação ultravioleta (UV)

Alguns estabilizantes térmicos e antioxidantes possuem efeito protetor à radiação UV, porém seu mecanismo de ação ocorre após o início do processo de degradação do PVC. Para proteção mais efetiva dos compostos de PVC dos efeitos da radiação UV, principalmente em aplicações de uso externo, são incorporados absorvedores de radiação UV, os quais absorvem e dissipam a radiação UV antes que a mesma cause danos ao PVC.

Absorvedores de radiação UV tipicamente utilizados em compostos de PVC são baseados em derivados de benzofenonas e benzotriazóis, sendo que alguns cianoacrilatos, fenil salicilatos e anilidas oxálicas também podem ser utilizados.

Os absorvedores de radiação UV devem apresentar a seguinte combinação de características:

- alto coeficiente de absorção de radiação na faixa do UV, particularmente para comprimentos de onda entre 290 e 400 nm. O comprimento de onda mais prejudicial ao PVC é 310 nm;
- habilidade de absorver a radiação UV e de reemitir-la na forma de radiação infravermelha de mais baixa energia, ou seja, dissipá-la na forma de calor, nesse caso, relativamente inofensivo ao composto de PVC;
- baixa absorção de luz visível, de modo a não possuir efeito sobre a cor e transparência do composto de PVC.

Absorvedores de radiação UV são também utilizados em formulações de PVC transparentes, destinadas a frascos e laminados para embalagens de alimentos, nos quais se deseja proteção do produto embalado à radiação UV. Nesse caso, o composto de PVC serve como um filtro de radiação UV, impedindo a passagem dessa radiação para o produto embalado sem prejuízo da transparência e conseqüente visibilidade do mesmo. Nessas aplicações a taxa de absorção da radiação UV depende tanto da concentração do aditivo no composto quanto da espessura da embalagem.

Vale destacar que o dióxido de titânio, apesar de ser lembrado como pigmento de cor branca, é utilizado principalmente em compostos de PVC rígido para exposição às intempéries, tais como em perfis para esquadrias, calhas e outros perfis de acabamento para uso externo. Quanto maior a concentração de dióxido de titânio na composição desses produtos, maior a proteção à radiação UV. Para esse propósito, recomenda-se utilizar entre 6 e 12 pcr de dióxido de titânio na formulação do compos-

to. O dióxido de titânio, devido a seu alto índice de refração, possui forte efeito de dissipação da radiação UV, principalmente quando suas partículas são revestidas com óxidos de alumínio e silício.

A incorporação de negro de fumo aos compostos de PVC também melhora a resistência à radiação UV. O principal mecanismo de ação é semelhante ao dos absorvedores de radiação UV comentados anteriormente: o negro de fumo possui a capacidade de absorver a radiação UV e dissipá-la na forma de calor.

No capítulo 18 são apresentados maiores detalhes sobre esses pigmentos.

14. Lubrificantes

Lubrificantes são aditivos que, quando adicionados em pequenas quantidades aos compostos de PVC, reduzem a barreira ao movimento relativo entre as moléculas do polímero e/ou entre a massa polimérica fundida e sua vizinhança, com mínima alteração de suas demais propriedades. Os efeitos dos lubrificantes na formulação de compostos de PVC deve ser sentido somente durante o processamento, sob efeito da temperatura e do cisalhamento.

Os lubrificantes para PVC podem ser diferenciados em três categorias principais:

- **lubrificantes internos:** são aqueles cuja função é reduzir o atrito entre as cadeias poliméricas do PVC, facilitando o fluxo do polímero fundido. Para que uma substância química seja um lubrificante interno para o PVC, deve apresentar alta compatibilidade e miscibilidade com o mesmo, uma vez que deve interagir intimamente com as cadeias do polímero. Nessa categoria destacam-se os ésteres de ácidos graxos de álcoois polivalentes, os álcoois graxos e os ésteres de álcoois graxos, em que predominam grupos polares bastante compatíveis com o PVC. São empregados quase que exclusivamente em compostos rígidos, uma vez que nos flexíveis o próprio plastificante atua como lubrificante interno.
- **lubrificantes externos:** são aqueles cuja função é facilitar o movimento relativo entre a massa polimérica e as superfícies metálicas dos equipamentos de processamento, tais como roscas, cilindros e matrizes. Para que uma substância química possa ter efeito de lubrificação externa do PVC, deve possuir características de baixa compatibilidade com o polímero: uma vez que a interação com as cadeias do PVC é menor, a tendência do lubrificante externo é migrar para as superfícies da massa polimérica, reduzindo o atrito desta com as superfícies com as quais mantém contato. Os lubrificantes externos são basicamente substâncias apolares ou de baixa polaridade, tais como os ácidos graxos (dentre os quais se destaca particularmente o ácido esteárico ou estearina), alguns sabões metálicos (estearatos metálicos como os de cálcio, zinco, chumbo, dentre outros), algumas amidas graxas e os hidrocarbonetos de alto peso molecular, como as parafinas e ceras de polietileno.

- **associações de lubrificantes:** são aquelas em que são combinadas as ações de lubrificantes internos e externos. Destacam-se alguns ésteres de ácidos graxos e os ésteres complexos de alto peso molecular.

É importante destacar que os lubrificantes não devem ser confundidos com os modificadores de fluxo. Enquanto os lubrificantes efetivamente facilitam o fluxo da massa fundida, com redução de viscosidade em algumas situações, os modificadores de fluxo, como será visto mais adiante, normalmente aumentam a viscosidade da massa fundida, afetando o comportamento de plastificação da massa.

A utilização de lubrificantes ocorre tanto em formulações de PVC rígidas quanto flexíveis. No caso de formulações rígidas, pela maior dificuldade de processamento inerente, recomenda-se a utilização tanto de lubrificantes internos quanto externos. Os lubrificantes internos, pela redução do atrito entre as moléculas do PVC, contribuem para um menor grau de degradação térmica durante o processamento. A presença desses lubrificantes nas formulações de PVC rígido reduz ainda a temperatura do material fundido, uma vez que o calor gerado pelo atrito interno entre as moléculas é também reduzido. Devido à maior compatibilidade com as moléculas do PVC, atuam como *pseudoplastificantes*, reduzindo discretamente as forças de atração entre as cadeias poliméricas. Esse efeito de pseudoplastificação facilita o processo de gelificação e fusão do composto no equipamento de transformação, e o excesso de lubrificação interna pode ainda reduzir sensivelmente a temperatura de amolecimento Vicat do composto.

Os lubrificantes externos, uma vez que atuam reduzindo o cisalhamento entre as partículas do PVC e as superfícies metálicas dos equipamentos de processamento, reduzem o trabalho mecânico e conseqüentemente retardam a gelificação e a fusão do composto. Possuem também efeito no acabamento superficial dos produtos moldados.

Uma vez que os efeitos dos lubrificantes internos e externos sobre o processo de gelificação e fusão do composto são inversos, um balanço adequado de suas quantidades na formulação do composto é necessário, de modo que se consiga um perfil adequado de plastificação do mesmo na transformação, sem excessiva exposição do polímero ao calor e cisalhamento e sem efeito negativo no acabamento do produto final.

A tabela 11 mostra as principais diferenças entre os lubrificantes internos e externos utilizados em formulações de PVC.

Tabela 11 Principais diferenças entre lubrificantes internos e externos utilizados em formulações de PVC.

Efeito em	Interno	Externo
Redução da adesão PVC/metálico	Baixo	Alto
Fricção interna	Alto	Baixo
Plastificação	Acelera	Retarda
Potência necessária no processamento	Reduz	Reduz
Transparência	Sem influência negativa	Influi negativamente
Brilho superficial	Melhora	Não favorável quando em excesso

Compostos flexíveis podem em muitos casos dispensar a utilização de lubrificantes internos, uma vez que a presença de plastificantes alivia bastante o nível de atrito intermolecular. O uso de lubrificantes externos é particularmente interessante em produtos calandrados, em que a adesão do laminado aos rolos deve ser evitada para não prejudicar o acabamento.

É importante evitar a tendência ao *plate-out*. *Plate-out* é a denominação comum na prática do PVC para a formação de depósitos de materiais provenientes da massa polimérica nas superfícies metálicas dos equipamentos de processamento. As causas exatas da formação desses depósitos não foram ainda completamente elucidadas, mas sabe-se que o *plate-out* é fortemente influenciado pelo balanço e intercompatibilidade entre lubrificantes e estabilizantes térmicos. A tendência de *plate-out* é especialmente prejudicial em processos como extrusão e calandragem. Nesses processos, os depósitos formados prejudicam o acabamento do produto final, causando marcas, riscos ou perda de brilho parcial ou total do produto.

A seleção de um lubrificante para PVC deve também levar em conta sua compatibilidade com os demais aditivos incorporados à formulação. A incompatibilidade entre aditivos pode causar embaçamento ou perda de transparência, alterações de coloração ou mancha (como nos casos da combinação de estearatos de chumbo e cádmio com estabilizantes de enxofre-estanho), tendência de *plate-out*, exsudação, dentre outras ocorrências indesejáveis.

15. Cargas e reforços

Diversos materiais particulados ou fibrosos podem ser incorporados ao PVC com o intuito de modificar suas propriedades:

- reforços: são materiais particulados ou fibrosos adicionados aos compostos de PVC com o intuito exclusivo de melhorar algumas de suas propriedades mecânicas, muitas vezes em detrimento dos custos do mesmos. Exemplos de reforços que podem ser incorporados a compostos de PVC são as fibras de vidro, as quais promovem o aumento da rigidez e resistência à tração.
- cargas: as cargas são incorporadas aos compostos de PVC basicamente com o intuito de redução de custo da formulação. Alguns autores diferenciam as cargas em **cargas de enchimento**, cujo efeito é exclusivamente de redução de custo do composto (por exemplo, pó de serra ou serragem), e **cargas funcionais**, que podem trazer benefícios adicionais como melhoria de algumas propriedades mecânicas, além da redução de custo. Carbonatos de cálcio, em teores limitados, podem ser definidos como cargas funcionais, enquanto em altos teores atuam como carga de enchimento em compostos de PVC.

As cargas, quando apropriadamente selecionadas e incorporadas à resina de PVC, trazem outros benefícios aos compostos de PVC além da redução de custo, dentre os quais:

- aumento da estabilidade dimensional;
- aumento da rigidez;
- aumento da dureza;
- aumento da temperatura de amolecimento Vicat;
- aumento da tenacidade (resistência ao impacto), no caso de compostos rígidos, dentro de um limite de incorporação;
- melhoria das propriedades dielétricas;
- modificação da reologia e empacotamento de partículas em plastissóis.

Com relação à redução de custo de compostos de PVC pela incorporação de cargas, vale destacar que existe uma importante relação entre o teor de incorporação das mesmas na formulação e a redução efetiva de seu custo. Teores excessivamente altos de carga na formulação, em função de sua maior densidade, podem

eventualmente aumentar a densidade do composto. Nesses casos, deve-se comparar a quantidade de material necessário para preenchimento ou formação da peça e seu custo, que pode não ser economicamente interessante, ainda mais levando-se em conta que a incorporação excessiva de cargas prejudica o fluxo do composto fundido, em virtude do aumento da viscosidade, afetando negativamente sua processabilidade. Pode-se ainda acentuar o comprometimento de algumas propriedades físicas, notadamente resistência ao impacto, alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento.

Um grande número de materiais pode ser incorporado aos compostos de PVC com funções de cargas. Entretanto, os principais tipos usualmente adicionados são os carbonatos de cálcio (natural e precipitado), argilas, amianto, talco e algumas sílicas. A tabela 12 apresenta algumas características de vários minerais utilizados como cargas em compostos de PVC.

Tabela 12 Algumas características de cargas minerais utilizadas em compostos de PVC

Mineral	Peso específico (g/cm ³)	Índice de refração	Dureza Mohs	Natureza da partícula
Alumina trihidratada	2,40 – 2,42	1,58	2,5	Cristalina
Asbestos (crisotila)	2,55	1,55	2,5 – 4,0	Fibrosa
Carbonato de cálcio (calcítico)	2,71	1,59	3,0	Cristalina
Carbonato de cálcio (cretáceo)	2,70	1,50	3,0	Cristalina
Carbonato de cálcio (precipitado)	2,68	1,63	3,0	Cristalina
Caulim calcinado	2,63	1,62	2,5	Lamelar
Mica (moscovita)	2,75	1,59	3,0	Lamelar
Microesferas de vidro	2,49	1,51 – 1,52	6,5	Esférica
Quartzo	2,65	1,55	7,0	Cristalina
Sílica coloidal (pirogênica)	2,20	1,45	-	Esférica
Sílica gel (precipitada)	2,00	1,54	-	Amorfa
Sulfato de bário (barita)	4,47	1,65	3,0	Granular
Talco	2,79 – 2,80	1,59	1,0 – 1,5	Lamelar
Terra diatomácea (diatomita)	2,65	1,40	6,0	Fossilizada
Wollastonita	2,90	1,59	5,0	Cristalina

Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC technology.

15.1. Carbonato de cálcio

O mineral carbonato de cálcio (CaCO_3) pode ser obtido a partir da exploração de diversas jazidas, dentre as quais se destacam as de calcita, calcáreo e mármore. O *carbonato de cálcio natural* é obtido a partir da moagem desses minerais e da classificação em peneiras específicas. Dependendo do grau de moagem e da classificação nas peneiras, é possível obter cargas com diferentes tamanhos de partícula, sendo que tamanhos de partícula inferiores são desejáveis em função das melhores propriedades mecânicas e acabamento superficial conferidos ao produto transformado.

Os carbonatos de cálcio de origem natural diferem entre si em função da estrutura cristalina, que influencia a morfologia das partículas. Carbonatos de cálcio naturais obtidos do calcáreo, especialmente aqueles de origem fóssil (cretáceo), possuem partículas de fácil dispersão e excelente acabamento superficial do produto final, porém coloração extremamente variável. Já os carbonatos de cálcio obtidos da moagem de calcitas possuem partículas de morfologia menos favorável à dispersão e ao acabamento superficial em relação aos cretáceos. Os carbonatos de cálcio obtidos a partir da moagem de mármore destacam-se pela excelente brancura. Deve-se lembrar que, independentemente da origem, os carbonatos de cálcio naturais sofrem variação de coloração dependendo da fonte ou do ponto da jazida.

Os *carbonatos de cálcio precipitados* são obtidos por meio de processos químicos tais como o processo baseado em carbonato de sódio, hidróxido de sódio ou recarbonatação do óxido de cálcio, seguida de precipitação controlada. Estes processos partem do carbonato de cálcio natural, relativamente impuro, que é decomposto e novamente formado ao longo da reação. Nestes processos, as impurezas contidas no material de partida são separadas do carbonato de cálcio, que ao final do processo é bastante puro, branco e de coloração bem controlada. O processo de precipitação permite o controle preciso das características finais do carbonato de cálcio, o que significa cargas de tamanho de partícula normalmente menor e de distribuição de tamanho mais estreita que as dos carbonatos de cálcio naturais.

Tanto os carbonatos de cálcio naturais quanto os precipitados podem ter suas partículas revestidas com substâncias que conferem características hidrofóbicas à superfície das mesmas. Normalmente utiliza-se o ácido esteárico no revestimento das partículas, mas alguns estearatos metálicos (normalmente estearato de cálcio) e organotitanatos podem ser utilizados para esse fim. Os carbonatos de cálcio revestidos com ácido esteárico apresentam melhores características de fluxo do pó, dispersão mais fácil na massa polimérica, melhores características de fluxo do fundido e menor absorção superficial de óleo ou plastificante, além de conferir ao

produto final melhor acabamento superficial e melhores propriedades mecânicas, em especial resistências à tração e ao impacto.

As principais características que devem ser observadas em carbonatos de cálcio, tanto no caso dos naturais quanto nos precipitados são:

- **tamanho médio de partícula:** quanto menor o tamanho de partícula do carbonato de cálcio, melhor é o acabamento superficial do produto final e melhores são as propriedades mecânicas. Por outro lado, a redução do tamanho de partícula prejudica as propriedades de fluxo, tanto no caso dos compostos de PVC (maiores viscosidades do fundido) quanto no caso das pastas (maior viscosidade das mesmas);
- **distribuição de tamanho de partícula:** a distribuição de tamanho de partículas é importante para o empacotamento do carbonato de cálcio no composto de PVC. Quanto maior o empacotamento, maior é a possibilidade de incorporação da carga sem prejuízo excessivo das propriedades de fluxo, tanto em compostos quanto em pastas;
- **tamanho máximo de partícula (*top cut*):** importante para as propriedades físicas e acabamento superficial do composto. A presença de partículas de tamanho excessivo em relação às demais pode prejudicar as propriedades mecânicas do composto, como a resistência ao impacto, ou ainda apresentar-se como defeitos superficiais indesejados;
- **grau de pureza:** normalmente avaliado por meio do teor de insolúveis em ácido clorídrico. Enquanto o carbonato de cálcio reage prontamente com o ácido clorídrico, solubilizando-se, a sílica não faz o mesmo, podendo ser facilmente quantificada. Quanto maior o teor de sílica em um carbonato de cálcio, maior é a sua dureza, o que pode levar ao desgaste prematuro dos equipamentos de processamento como roscas, cilindros e matrizes, além do próprio desgaste das hélices do misturador quando da preparação do composto;
- **cor:** quanto maior o índice de brancura do carbonato de cálcio, melhor a cor do composto final, uma vez que menor será o efeito negativo da carga. É importante também que o carbonato de cálcio, principalmente no caso dos naturais, apresente cor constante;
- **absorção de óleo:** o nível de absorção de óleo ou de plastificante de um carbonato de cálcio é importante, uma vez que é uma medida indireta de sua área superficial. Quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial de um material particulado qualquer, ou seja, maior a necessidade de óleo ou plastificante para “molhar” completamente a superfície de todas as partículas. Essa característica é importante na seleção de carbonatos de cálcio para utilização em compostos flexíveis e pastas, aplicações essas que devem preferencialmente utilizar carbonatos de cálcio com menor absorção de óleo. A absorção de óleo pode ser reduzida mediante o revestimento das partículas.

15.2. Caulim

As argilas são constituídas basicamente de silicatos de alumínio hidratados. O principal tipo de argila utilizada em compostos de PVC é o caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Quando calcinado a aproximadamente 900°C , o caulim torna-se o chamado *caulim calcinado*. Essa reação química de calcinação provoca a perda da água presente na estrutura do caulim, melhorando seu desempenho quanto a propriedades dielétricas.

A principal aplicação do caulim calcinado é seu emprego em formulações para fios e cabos elétricos, nas quais oferece significativa melhoria de propriedades dielétricas em relação a outras cargas, tal como é observado na tabela 13.

Tabela 13 Propriedades dielétricas de algumas cargas utilizadas em PVC comparativamente ao caulim calcinado

Carga	Resistividade elétrica (ohm.cm)		Rigidez dielétrica (V/mil*)
	Seco	Úmido	
Carbonato de cálcio	10^{11}	10^7	60 – 80
Caulim	10^{13}	10^6	70 – 120
Caulim parcialmente calcinado	10^{13}	10^5	70 – 100
Caulim calcinado	10^{13}	10^8	60 – 100
Caulim calcinado e revestido	10^{13}	10^{12}	80 – 150
Talco	10^{13}	10^9	-
Resina de PVC	10^{16}	10^{16}	700 – 1300

Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC technology.

* mil = milésimo de polegada

15.3. Amianto

O amianto, asbestos ou ainda silicato de magnésio hidratado ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) constitui uma carga mineral fibrosa. Na forma de fibras curtas, foi largamente usado como reforço em pisos vinílicos, mas sua utilização hoje vem sendo progressivamente abandonada em função dos riscos à saúde ocupacional oferecidos por esse material.

No Brasil o amianto foi substituído pelo carbonato de cálcio, há muitos anos, na fabricação de pisos vinílicos.

15.4. Pó de madeira

Pós de madeira, também conhecidos como *farinhas de madeira*, vêm ganhando grande aceitação como carga em termoplásticos, incluindo compostos de PVC, devido a diversos benefícios:

- melhoria da estabilidade dimensional;
- redução da taxa de expansão térmica;
- redução do encolhimento e empenamento;
- baixa abrasividade, ou seja, reduzido desgaste dos equipamentos de processamento;
- possibilidade de conferir acabamento de imitação de madeira ao produto acabado, além da textura de madeira, o que permite realizar operações típicas de marcenaria com o produto plástico, tais como serrar, furar, fixar com pregos e parafusos auto-atarraxantes, além de pintar. O produto final apresenta ainda vantagens em relação à madeira tais como resistência à umidade, insetos e roedores;
- baixo custo;
- disponibilidade.

Diferentemente de resíduos de atividades de marcenaria, tais como o conhecido pó de serragem, existem hoje no mercado uma série de fornecedores dos chamados “pós de madeira de engenharia”, os quais possuem especificações controladas de tamanho médio e distribuição de tamanho de partícula. Tamanhos comumente recomendados para utilização como carga em termoplásticos situam-se entre 20 e 100 mesh (equivalente a 800 e 100 μm , respectivamente), o que garante um bom balanço de processabilidade e desempenho mecânico do produto final. Quanto ao acabamento, pós com diâmetro abaixo de 20 mesh permitem incorporação de teores bastante elevados, chegando até 60%, porém comprometem o acabamento do produto final, principalmente em se tratando de perfis extrudados, uma vez que promovem excessiva rugosidade e irregularidade superficial. Pós mais finos, por sua vez, não permitem a incorporação de teores tão elevados quanto os pós mais grosseiros, limitando-se a 40% em média, no máximo, porém promovem melhor acabamento superficial. Existe disponibilidade de pós mais finos no mercado, chegando a até 200 mesh (cerca de 75 μm de tamanho máximo de partícula), porém esses tipos são tão finos que dificultam excessivamente o processamento do composto, em virtude do aumento da viscosidade da massa e da redução da viscoelasticidade do fundido.

Quanto ao tipo de madeira, no Brasil, encontram-se disponíveis no mercado pós de pinus, eucalipto e araucária, além de pós obtidos a partir da moagem controlada da casca do coco.

Um aspecto importante a ser observado nos pós de madeira para utilização em compostos de PVC e outros termoplásticos é o seu teor de umidade. A literatura a respeito desse assunto é unânime ao comentar que, para um bom desempenho no processamento, o pó de madeira deve ter seu teor de umidade limitado a, no máximo, 3%. Quando o teor de umidade do pó de madeira é inferior a esse valor, é possível reduzi-lo para níveis inferiores a 1% por meio do aumento do tempo e da temperatura de mistura do composto, que pode chegar até 130°C no caso de compostos rígidos. O restante da umidade é retirado por meio do sistema de degasagem da extrusora pela qual o composto vai ser processado. Caso o teor de umidade inicial do pó de madeira seja superior a 3%, recomenda-se sua pré-secagem para evitar problemas no processamento, tais como incidência de bolhas e outros defeitos no produto acabado.

Outras tecnologias de processamento de compostos de PVC com pó de madeira incluem a utilização de duas extrusoras, sendo que no primeiro estágio da extrusora principal, geralmente de rosca dupla, é realizada a secagem do pó de madeira, enquanto a extrusora secundária, normalmente de rosca simples, plastifica o polímero, bombeando-o para dentro da extrusora principal, de encontro ao pó de madeira seco. O estágio final da extrusora principal promove, então, a mistura do polímero fundido com o pó de madeira seco, bem como a extrusão do produto final, que pode ser tanto material granulado para processamento posterior quanto o próprio produto acabado. Nessa configuração, admitem-se teores de umidade iniciais de até 8% no pó de madeira.

A resistência térmica do pó de madeira é outro aspecto importante a ser levado em consideração. Acima de 190°C o pó de madeira inicia seu processo de degradação térmica, indicado pelo escurecimento de sua coloração normal e liberação de odores no produto final, causando ainda prejuízo às propriedades finais do produto acabado. Desse modo, recomenda-se o processamento de compostos carregados com pó de madeira em condições de temperaturas tão baixas quanto possível, de modo a minimizar esse efeito negativo.

No caso da incorporação de pó de madeira a compostos flexíveis deve-se ter o cuidado de adicioná-lo à mistura após a completa absorção dos plastificantes pela resina. Devido à sua estrutura porosa, os pós de madeira possuem grande capacidade de absorção de plastificantes e outros aditivos líquidos.

15.5. Fibra de vidro

Fibras de vidro são reforços de utilização possível, porém extremamente incomum em compostos de PVC. Fibras de vidro disponíveis no mercado, tratadas superficialmente com agentes de acoplamento (tipicamente aminosilanos), permitem fácil incorporação ao composto de PVC, conferindo ao mesmo aumento significativo da resistência à tração, do módulo de rigidez e da temperatura de deflexão térmica.

Um aspecto importante na utilização de fibras de vidro em compostos de PVC é o cuidado que deve ser tomado na sua incorporação, de modo a evitar sua quebra e conseqüente redução da eficiência como reforço. Recomenda-se sua incorporação ao final do processo de mistura do composto, em baixas velocidades de rotação do misturador, para evitar esse processo de quebra das fibras. No processo de extrusão recomenda-se também a utilização de condições mais brandas de processamento.

15.6. Talco

Essa carga consiste em silicatos de magnésio hidratado ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), com partículas na forma de plaquetas bastante finas. O talco é o mineral de menor dureza na escala Mohs, sendo empregado em aplicações como pisos vinílicos ou, ainda, como agente antibloqueio em alguns filmes de PVC.

Deve-se destacar ainda que, em função de sua estrutura cristalina lamelar, as partículas de talco absorvem significativamente os aditivos incorporados à formulação do composto de PVC, tais como plastificantes e lubrificantes. Para evitar problemas no processamento e alterações nas propriedades finais do composto, as formulações devem ser balanceadas quando da utilização dessa carga mineral.

15.7. Nanotecnologia e nanocompósitos

Nanotecnologia é a área do conhecimento envolvida com a capacidade potencial de criar coisas a partir de dimensões na escala nano, usando técnicas e ferramentas, muitas das quais ainda em desenvolvimento, capazes de posicionar átomos moléculas no lugar desejado. Acredita-se que, se o Homem atingir todo o potencial deste sistema de engenharia molecular, o resultado será uma nova revolução industrial. Além disso, terá também importantes conseqüências econômicas, sociais, ambientais e militares.

Nanotecnologia também pode ser definida como a aplicação da ciência de sistemas em escala nanométrica. Um nanômetro (nm) equivale a um bilionésimo de metro, ou 10^{-9} m; sistemas reais em escala nanométrica têm tamanhos que variam de 1 a 100 nm. É uma tecnologia emergente que se baseia na utilização de átomos como blocos de construção. A utilização átomos como unidade básica permite, em teoria, a construção de nanomáquinas capazes de realizar tarefas até agora inimagináveis. Permite ainda desenvolver novos materiais, novos computadores e novos sistemas de arquivo de informação, somente como alguns exemplos.

Compósitos poliméricos são materiais conjugados formados por pelo menos duas fases ou dois componentes, sendo geralmente uma fase polimérica denominada matriz polimérica e uma outra fase de reforço, normalmente na forma de fibras. Para a formação do material compósito ou do material conjugado é necessário haver uma interface bem definida entre a matriz polimérica e o reforço fibroso, proporcionando a transferência de esforços mecânicos da matriz polimérica para os reforços fibrosos. A incorporação de fibras de reforço em matrizes termoplásticas objetiva principalmente o aumento da resistência termo-mecânica do polímero termoplástico.

A questão central é que, no caso de compósitos poliméricos, as fibras ou partículas de reforço possuem normalmente dimensões da ordem de grandeza do micrômetro (μm), ou seja, da ordem de um milionésimo do metro ou 10^{-6} m. Em suma, as ordens de grandeza são mil vezes maiores que a escala considerada na nanotecnologia.

Nanocompósitos poliméricos são uma nova classe de compósitos poliméricos caracterizados por conter pequenas quantidades, em geral abaixo de 5% em massa, de nanopartículas de reforço, partículas essas com ao menos uma de suas dimensões da ordem de grandeza do nanômetro. Estas nanopartículas são normalmente argilas, mineral que, dependendo de sua constituição química, permite a separação das camadas de silicato (esfoliação) com conseqüente possibilidade de intercalação das cadeias poliméricas - esta propriedade de possuir elevada área superficial faz com

que as argilas trazam uma série de benefícios potenciais aos materiais poliméricos, incluindo o PVC:

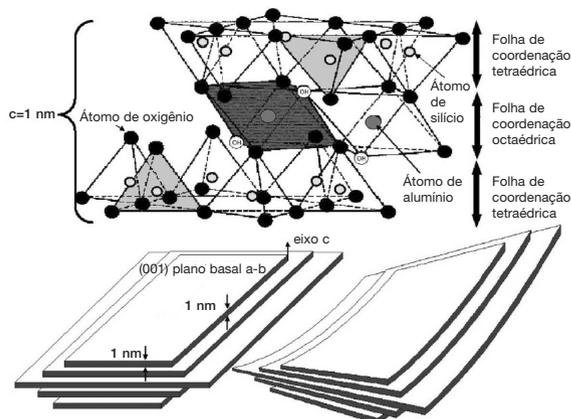
- maior rigidez
- maior barreira à permeação de gases
- maiores temperaturas de distorção e amolecimento
- menor inflamabilidade
- melhor resistência química
- maior estabilidade dimensional

A necessidade de baixa concentração de reforços em nanocompósitos proporciona menor desgaste dos equipamentos utilizados tanto em sua preparação como em sua moldagem. Deve-se destacar ainda que as nanoargilas devem ser tratadas quimicamente para tornarem susceptíveis a intercalação e esfoliação, tratamento este que deve ser adequado para o par polímero-argila considerado na produção do nanocompósito.

A maior parte dos desenvolvimentos realizados até o momento se basearam em argilominerais naturais da família das esmectitas, particularmente montmorilonita. Porém outros minerais como o carbonato de cálcio e a sílica também podem formar nanocompósitos poliméricos de propriedades bastante específicas.

Os minerais da família das esmectitas possuem estrutura em camadas de silicatos, sendo uma camada ou folha de metais coordenados de forma octaédrica (alumínio ou silício) posicionada entre duas camadas de átomos de silício coordenados de forma tetraédrica. Estas três camadas formam o que é chamado de uma folha de silicato. A figura 26 mostra, de forma esquemática, a estrutura cristalina do argilomineral montmorilonita.

Figura 26 Estrutura cristalina do argilomineral montmorilonita



Adaptado de B. Yalcin, M. Cakmak / Polymer 45 (2004) 6623-6638.

A substituição de alguns átomos de alumínio por magnésio, por exemplo, provoca um desbalanceamento de cargas elétricas na folha de silicato tornando-a negativamente carregada, fazendo com que outros íons tais como sódio, potássio ou cálcio compensem a carga em excesso. Uma vez que estes átomos são “grandes”, impedindo seu posicionamento dentro das folhas de silicato, estes cátions localizam-se entre as mesmas, permitindo que as argilas da família das esmectitas possam ser facilmente esfoliadas por efeito do contato com substâncias químicas adequadas, incluindo-se a água, bem como do cisalhamento.

A produção de nanocompósitos poliméricos é baseada fundamentalmente em três rotas principais de síntese:

- Através da técnica de solução, ou seja, solubilização do polímero e conseqüente esfoliação da argila, com posterior evaporação do solvente para formar um filme de nanocompósito polimérico;
- Através de polimerização *in situ*, ou seja, incorporação do monômero em meio à argila, provocando sua esfoliação, e posterior polimerização do monômero;
- Através da técnica de esfoliação da argila em meio ao polímero no estado fundido (*melt blending*).

Cada uma dessas técnicas apresenta vantagens e desvantagens, sendo que as técnicas de polimerização *in situ* e *melt blending* mostram-se como as mais promissoras para a produção de nanocompósitos poliméricos em escala industrial, incluindo o PVC como matriz polimérica.

A figura 27 apresenta, de forma esquemática, três estruturas possíveis para a argila em meio à matriz polimérica em um nanocompósito, variando-se o grau de dispersão e esfoliação da mesma.

Figura 27 Diferentes estruturas possíveis em um nanocompósito polímero-argila

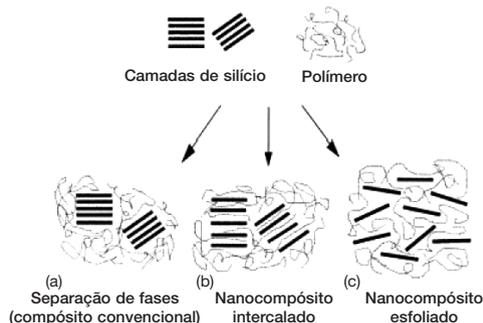
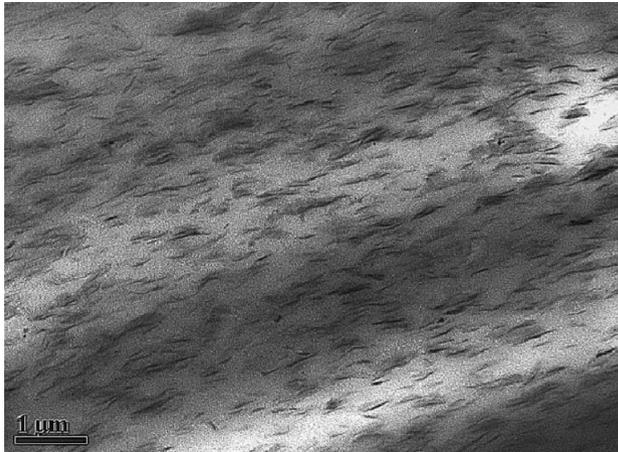
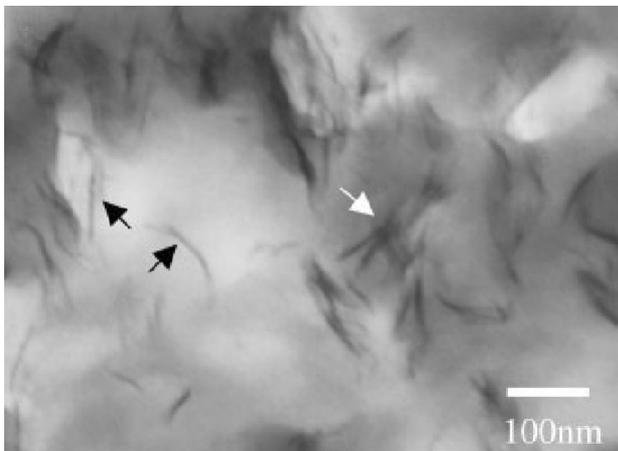


Figura 28 Exemplo de nanocompósito de PVC/montmorilonita (50 pcr de DOP + 10% de argila) mostrando uma estrutura de partículas intercaladas e parcialmente esfoliadas



Adaptado de B. Yalcin, M. Cakmak / *Polymer* 45 (2004) 6623-6638.

Figura 29 Exemplo de nanocompósito de PVC/montmorilonita mostrando uma estrutura de partículas intercaladas (setas claras) e esfoliadas (setas escuras)



Adaptado de C. Chen, C. Teng, C. Yang / *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 43, 1465-1474 (2005).

Maiores informações sobre este tema podem ser obtidas em:

- B. Yalcin, M. Cakmak. *The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study*. Polymer 45 (2004) 6623-6638.
- Chaoying Wan, Xiuying Qiao, Yong Zhang, Yinxi Zhang. *Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites*. Polymer Testing 22 (2003) 453-461.
- Cheng-Ho Chen, Chih-Chun Teng, Chien-Hsin Yang. *Preparation and characterization of rigid poly(vinyl chloride)/MMT nanocomposites*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 43, 1465-1474 (2005).
- Dezhen Wu, Xiaodong Wang, Yongzhi Song, Riguang Jin. *Nanocomposites of poly(vinyl chloride) and nanometric calcium carbonate particles: effects of chlorinated polyethylene on mechanical properties, morphology, and rheology*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 2714-2723 (2004).
- Dongyan Wang, Charles A. Wilkie. *Preparation of PVC-clay nanocomposites by solution blending*. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2002, Vol. 8, nº 4.
- Dongyan Wang, Daniel Parlow, Qiang Yao, Charles A. Wilkie. *Melt blending preparation of PVC-sodium clay nanocomposites*. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2002, Vol. 8, nº 2.
- F. L. Gong, C. G. Zhao, M. Feng, H. L. Qin, M. S. Yang. *Synthesis and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposite*. Journal of Materials Science 39 (2004) 293- 294.
- Fangling Gong, Meng Feng, Chungui Zhao, Shimin Zhang, Mingshu Yang. *Particle configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites via in situ suspension polymerization*. Polymer Testing 23 (2004) 847-853.
- Fangling Gong, Meng Feng, Chungui Zhao, Shimin Zhang, Mingshu Yang. *Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability 84 (2004) 289-294.
- Hu Haiyan, Pan Mingwang, Li Xiucuo, Shi Xudong and Zhang Liu-cheng. *Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/organoclay nanocomposites by in situ intercalation*. Polymer International 53:225-231 (2004).

-
- Jeffrey Jordana, Karl I. Jacobb, Rina Tannenbaumc, Mohammed A. Sharafb, Iwona Jasiukd. *Experimental trends in polymer nanocomposites - a review*. Materials Science and Engineering A 393 (2005) 1-11.
 - Jie Rena, Yanxia Huang, Yan Liu, Xiaozhen Tang. *Preparation, characterization and properties of poly (vinyl chloride)/compatibilizer/organophilic-montmorillonite nanocomposites by melt intercalation*. Polymer Testing 24 (2005) 316-323.
 - Mingwang Pan, Xudong Shi, Xiucuo Li, Haiyan Hu, Liucheng Zhang. *Morphology and properties of PVC/clay nanocomposites via in situ emulsion polymerization*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 94, 277-286 (2004).
 - Peter Carty, Stewart White, Dennis Price, Lucy Lu. *Smoke-suppression in plasticised chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC)* . Polymer Degradation and Stability 63 (1999) 465-468.
 - W. B. Xu¹, Z. F. Zhou¹, M. L. Ge¹ and W.-P. Pan. *Polyvinyl chloride/montmorillonite nanocomposites. Glass transition temperature and mechanical properties*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 78 (2004) 91-99.
 - Xiao-Lin Xie, Qing-Xi Liu, Robert Kwok-Yiu Li, Xing-Ping Zhou, Qing-Xin Zhang, Zhong-Zhen Yu, Yiu-Wing Mai. *Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization*. Polymer 45 (2004) 6665-6673.
 - Youngjae Yoo, Sung-Su Kim, Jong Chan Won, Kil-Yeong Choi, Jae Heung Lee. *Enhancement of the thermal stability, mechanical properties and morphologies of recycled PVC/clay nanocomposites*. Polymer Bulletin 52, 373-380 (2004).
 - Zhu-Mei Liang, Chao-Ying Wan, Yong Zhang, Ping Wei, Jie Yin. *PVC/montmorillonite nanocomposites based on a thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifier*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 567-575 (2004).

15.8. Sílicas

Sílica precipitada ou sílica gel é o nome genérico de produtos obtidos a partir de reações químicas de dissolução e precipitação da sílica (SiO_2) bruta. Essas reações permitem a obtenção de produtos extremamente finos e com elevada área superficial.

Algumas sílicas precipitadas são utilizadas em formulações de PVC, usualmente com funções tais como prevenção de *plate-out*, antibloqueio de filmes, controle de fluxo de pós, agentes tixotrópicos ou de controle de viscosidade em pastas, agentes fosqueantes e como absorvedores de umidade.

Deve-se destacar ainda que a sílica é um mineral de dureza extremamente elevada, o que pode acelerar o processo de desgaste dos equipamentos de processamento. Quando da utilização rotineira de formulações contendo altos teores de sílica recomenda-se o tratamento das superfícies metálicas que entram em contato direto com o composto de PVC com o uso de revestimentos de maior dureza, de modo a minimizar o desgaste.

16. Auxiliares de processamento

Esses aditivos são incorporados aos compostos de PVC rígido com o objetivo de alterar o seu comportamento no processamento. São também comumente conhecidos como *auxiliares* ou *modificadores de fluxo*, apesar de esse nome induzir à idéia incorreta de que esses aditivos melhoram a fluidez dos compostos de PVC.

Na verdade, os auxiliares de processamento têm por finalidade alterar o comportamento do composto durante o processo de gelificação e fusão, como também as características de fluxo do material fundido. Os principais efeitos no composto são:

- aumento da taxa de homogeneização e fusão mediante o **aumento da viscosidade do fundido**, o que faz com que a transferência da energia de mistura dos equipamentos de processamento, mediante o cisalhamento e malaxagem do composto, seja mais efetiva;
- melhoria da resistência, coesão e elasticidade do fundido (viscoelasticidade);
- redução do inchamento do fundido quando extrudado e da tendência de fratura do fundido;
- tendência de aumento do torque e da contrapressão na extrusão em virtude das características de alto cisalhamento e velocidade do processo de fusão do composto.

Uma vez que a massa é mais efetivamente homogeneizada, pode-se observar no produto final melhoria de algumas propriedades mecânicas, brilho e transparência.

Os principais tipos de auxiliares de processamento são os copolímeros acrílicos (acrilatos e metacrilatos), os quais são largamente empregados devido à alta compatibilidade que apresentam com as resinas de PVC. Agem também como auxiliares de processamento do PVC os copolímeros de estireno-metacrilato de metila, alguns copolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) e poli α -metilestireno.

Os auxiliares de processamento encontram aplicação em um grande número de produtos de PVC rígido, com destaque para formulações de filmes, laminados e frascos, em que a qualidade superficial, o brilho e a transparência são requisitos importantes.

Os auxiliares de processamento melhoram a termoformabilidade dos laminados rígidos de PVC por conferir maior viscoelasticidade quando do processo de aquecimento e repuxo dos mesmos.

Perfis rígidos de geometria complexa também encontram melhor desempenho no processamento e qualidade do produto transformado quando da incorporação de auxiliares de processamento no composto.

Existem também auxiliares de processamento específicos para uso em compostos de PVC rígidos expandidos: esses aditivos, além de todos os benefícios oferecidos pelos auxiliares de processamento convencionais, melhoram o processo de expansão, estabilizando o crescimento das células e mantendo a integridade do produto quando fundido, antes da calibração e resfriamento. Conferem ao produto expandido uma menor densidade e melhor estrutura celular.

Existem situações especiais nas quais os auxiliares de processamento são empregados em aplicações flexíveis, uma vez que podem auxiliar o processamento de formulações com elevadas concentrações de cargas e aditivos de difícil dispersão e homogeneização no composto de PVC.

17. Modificadores de impacto

O polímero PVC, por natureza, pode ser considerado relativamente dúctil, ou seja, é capaz de absorver energia mediante solicitações de impacto antes de propagar catastróficamente trincas. Essa resistência ao impacto inerente aos compostos de PVC é fortemente dependente das condições de processamento, particularmente do grau de plastificação do composto, orientação molecular no produto final, tensões internas congeladas durante o processamento, grau de dispersão e homogeneização dos aditivos, particularmente cargas e pigmentos, projeto do produto final, presença de cantos vivos, dentre outros fatores.

Os modificadores de impacto são incorporados às formulações de PVC rígido com o objetivo de melhorar ainda mais seu comportamento mecânico sob impacto. Esses aditivos agem nos compostos de PVC alterando a capacidade da matriz de PVC de absorver energia sob impacto.

Os modificadores de impacto são divididos em duas classes principais:

- **modificadores que não se dissolvem na resina de PVC⁶**, sendo os mais comuns o MBS (terpolímero metacrilato de metila-butadieno-estireno) e o ABS (terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno);
- **modificadores que se dissolvem parcialmente na resina de PVC⁷**, tais como o CPE (polietileno clorado), alguns copolímeros acrílicos e o EVA (copolímero de etileno-acetato de vinila) com altos teores de acetato de vinila (> 50%).

É importante lembrar que, tanto no caso dos modificadores compatíveis quanto no dos semi-compatíveis, somente é possível observar algum efeito de melhoria das propriedades de impacto a partir de um determinado nível de incorporação à formulação, normalmente em torno de 5 pcr. Abaixo desse nível mínimo de incorporação não ocorre aumento da resistência ao impacto dos compostos.

6. O termo correto é “*imiscível*” ou “*de baixa afinidade*”. Informações adicionais são dadas no capítulo sobre blendas de PVC com outros polímeros.

7. O termo correto é “*semi-miscível*” ou “*de média afinidade*”. Informações adicionais são dadas no capítulo 28, no qual são abordadas blendas de PVC com outros polímeros.

Modificadores tais como o MBS são aplicados quando o principal requisito é a transparência do produto final, com destaque para formulações de filmes, laminados e frascos. O ABS, por conferir opacidade ao produto final, é preferencialmente utilizado em aplicações tais como perfis rígidos opacos de uso geral. Tanto o MBS quanto o ABS são recomendados somente para aplicações de uso interno, uma vez que ambos apresentam pouca resistência ao intemperismo.

Em aplicações para uso externo, tais como em perfis para esquadrias e revestimentos de parede (*siding*), a preferência do formulador deve ser para os modificadores de impacto tipo CPE ou acrílicos, os quais apresentam excelente comportamento sob intemperismo.

Modificadores de impacto do tipo acrílico apresentam também algum efeito auxiliar de processamento. Os modificadores tipo polietileno clorado, normalmente contendo entre 24 e 40% de cloro nas cadeias poliméricas, também podem apresentar algum efeito de modificação do processamento dos compostos nos quais são aplicados.

Maiores detalhes sobre os modificadores são fornecidos no capítulo 28, no qual são abordadas as blendas de PVC com outros polímeros.

18. Pigmentos

Muitas das aplicações do PVC requerem o uso de pigmentos por razões estéticas e/ou para melhorar sua estabilidade à radiação UV, melhorando assim sua resistência ao intemperismo.

Pigmentos e corantes são distinguidos primariamente pela solubilidade no meio de aplicação. Pigmentos são insolúveis no polímero, enquanto os corantes são completamente solubilizados quando misturados ao polímero fundido. Como no caso de qualquer outro aditivo utilizado na formulação do PVC, a seleção dos pigmentos deve levar em conta a compatibilidade com os demais aditivos utilizados no composto e a aplicação final do produto.

Os pigmentos podem ser utilizados em diferentes formas, sendo a forma mais comum o pó fino e seco, muitas vezes com superfície tratada. Também podem ser incorporados à formulação na forma de mistura seca, pasta, líquido ou *masterbatch*, sendo que em todas essas formas os pigmentos encontram-se pré-dispersos, ou seja, suas partículas já passaram por um processo prévio de desagregação com conseqüente desenvolvimento da cor. Todas essas formas de apresentação trazem como vantagens, em relação à utilização direta dos pigmentos em pó, a maior precisão de dosagem, bem como maior facilidade e limpeza na incorporação à formulação.

Masterbatch é a denominação comum dada a dispersões de pigmentos ou corantes em resina de PVC/aditivos, fornecidas na forma granulada, para incorporação direta em compostos de PVC também granulados. Uma vez que os grânulos do *masterbatch* são de tamanho compatível com o do composto granulado, permitem fácil incorporação, normalmente por meio de misturadores simples do tipo tambor, ou por dosadores montados diretamente no funil de alimentação do equipamento de processamento. A dosagem de *masterbatches* normalmente empregada em compostos de PVC situa-se ao redor de 2%, uma vez que a partir desse valor de concentração consegue-se boa distribuição dos grânulos do mesmo em meio aos grânulos do composto.

Alternativamente os *masterbatches* podem ser fornecidos na forma de microsferas, nas quais os pigmentos e/ou corantes encontram-se dispersos em misturas de ceras. Esses *masterbatches* são indicados para incorporação em compostos na forma de pó, diretamente nos equipamentos de processamento, por meio de dosadores mon-

tados no funil de alimentação. Podem também ser utilizados como alternativa à incorporação de pigmentos e/ou corantes na forma de pó, no processo de formulação e mistura de compostos de PVC. A dosagem desses *masterbatches* é bastante variável, em função dos pigmentos e/ou corantes utilizados na formulação da cor, variando entre 0,2 e 1% normalmente. Especial atenção deve ser dada à formulação do composto a ser colorido com esse tipo de *masterbatch*, especialmente no balanço de lubrificantes internos e externos, visto que ocorre uma dosagem adicional de lubrificantes em virtude da mistura de ceras utilizadas como veículo dos pigmentos/corantes.

Alguns fatores devem ser levados em conta na escolha de um pigmento para utilização em formulações de PVC:

- cor desejada, ou seja, cor principal e subtom;
- limitações nas condições de processamento requeridas, como por exemplo temperatura máxima de exposição, resistência ao meio ácido, dentre outras;
- afinidade com os demais aditivos utilizados na formulação do composto, particularmente estabilizantes térmicos (para evitar mancha-mento) e plastificantes (para evitar migração e “sangramento”);
- aplicação final: resistência ao UV, estabilidade quando exposto ao intemperismo, resistência química, dentre outras;
- custo do sistema de coloração.

Quanto à natureza, os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos. A tabela 14 apresenta as principais diferenças entre os pigmentos orgânicos e inorgânicos.

Tabela 14 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 à luz	Em geral é menor	Em geral é maior
Custo	Maior	Menor

Adaptado de Wickson, E. J. (1993). Handbook of polyvinyl chloride formulation.

Os pigmentos e corantes são internacionalmente identificados por meio de um sistema de catalogação e numeração denominado *Colour Index*, normalmente abreviado como C.I. Por exemplo, a ftalocianina de cobre (β), pigmento azul de amplo uso, é identificado como *Pigment Blue C.I. 15:3*.

As principais características requeridas dos pigmentos e corantes utilizados em compostos de PVC são:

Estabilidade térmica

Alguns pigmentos orgânicos apresentam baixa estabilidade térmica em compostos de PVC quando expostos por poucos minutos às temperaturas de processamento. Entretanto, existem pigmentos orgânicos que são mais estáveis à temperatura. Por outro lado, os pigmentos inorgânicos em geral apresentam alta estabilidade à temperatura.

Sensibilidade ao cisalhamento

O tamanho e forma das partículas de muitos pigmentos podem ser afetados pelo cisalhamento durante o processamento, resultando em mudanças na intensidade e na tonalidade da cor. É importante lembrar que muitos pigmentos são abrasivos, em virtude da alta dureza de suas partículas, o que pode colaborar no desgaste dos equipamentos de processamento.

Alguns óxidos de ferro, usualmente empregados para pigmentação na cor vermelha, são exemplos de pigmentos sensíveis ao cisalhamento, particularmente quando utilizados em conjunto com pigmentos mais abrasivos como o dióxido de titânio. Nesses casos, além dos cuidados normais na formulação do composto, deve-se levar em conta as condições de processamento, para não afetar a coloração final do composto.

Reatividade química

A escolha do pigmento deve levar em conta sua reatividade com os demais aditivos utilizados na formulação do composto, nas condições de processamento e de uso final.

Resistência química

Muitas mudanças de cor podem ocorrer quando os pigmentos ficam em contato com ácidos ou bases, ou ainda quando expostos ao intemperismo. Assim, é de grande importância avaliar preliminarmente a resistência química dos pigmentos.

Resistência à radiação UV e ao intemperismo

Os pigmentos podem afetar positiva ou negativamente as resistências à radiação UV e ao intemperismo dos compostos de PVC. Para aplicações finais nas quais o composto de PVC será exposto a condições extremas de intensidade de radiação UV ou de intemperismo, é importante selecionar pigmentos de alta resis-

tência à luz. Pigmentos inorgânicos tradicionalmente apresentam excelente resistência à luz, particularmente no caso do dióxido de titânio que, além de apresentar essas características, pode proteger o composto de PVC quando em teores adequados de incorporação, particularmente acima de 6 pcr.

Resistência à migração

Migração é a transferência do pigmento ou outro aditivo, em um produto acabado, para a superfície deste. A migração ou exsudação de plastificantes com arraste de pigmentos é também denominada “sangramento”.

A migração, quando existente, pode ocasionar transferência do pigmento para alimentos acondicionados em embalagens plásticas. Nesses casos, deve-se ter o cuidado de selecionar pigmentos e demais aditivos aprovados para uso em contato com alimentos e fármacos, além de verificar a afinidade entre eles, para evitar migração.

Efeitos nas propriedades físicas

O efeito dos pigmentos nas propriedades físicas dos compostos de PVC é pouco significativo, uma vez que são utilizados em pequenas quantidades.

Toxicidade e aprovação para contato com alimentos e fármacos

A escolha de um pigmento para uso em compostos de PVC deve levar em conta suas características de efeitos ocupacionais, tais como tendência de formação de pó respirável, presença de metais pesados e liberação de substâncias durante o processamento, bem como sua aprovação para utilização em produtos para contato com alimentos e fármacos. No Brasil, a aprovação para uso em embalagens que terão contato com esses produtos é concedida pelo Instituto Adolfo Lutz.

Pigmentos mais comumente utilizados em compostos de PVC

Orgânicos: diazo derivados da benzidina, diazo condensados, monoazo insolubilizados, compostos policíclicos como indantona, dioxazina, tioíndigo, perileno, perinona e quinacridona, isoindolonas, ftalocianinas, negros de fumo.

Inorgânicos: selenetos e sulfetos de cádmio, cromatos e molibdatos de chumbo, azul ultramar, óxidos de ferro e cromo, dióxido de

titânio. Com relação ao dióxido de titânio é importante lembrar que existem duas formas cristalinas: anatase e rutilo, sendo este último preferencial para pigmentação do PVC e outros plásticos em função da maior estabilidade à radiação UV.

Maiores detalhes a respeito dos pigmentos e corantes utilizados em compostos de PVC podem ser obtidos em:

- Gächter, R.; Müller, H. (1990). *Plastics additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics*. 3. ed. Munich: Hanser Publishers.
- Rabello, M. (2000). *Aditivação de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora.

18.1. Dióxido de titânio

Dióxido de titânio (TiO_2) é, hoje, o pigmento branco mais importante utilizado na indústria do plástico. É amplamente utilizado porque possui alto poder de espalhamento da luz visível, conferindo branquidão, brilho e cobertura ao material plástico ao qual é incorporado. Quimicamente é insolúvel e estável à temperatura, mesmo em condições severas de processamento.

Ao contrário dos pigmentos coloridos, que conferem cor ao substrato por meio de fenômenos de absorção de parte do espectro de luz visível, o dióxido de titânio e outros pigmentos brancos conferem cor por meio dos fenômenos de refração⁸ e difração⁹ da luz. Esses fenômenos fazem com que praticamente toda a luz incidente sobre o produto, exceto uma pequena parte que é absorvida pelo substrato ou pelo próprio pigmento, sofra desvio de sua trajetória. Quanto maior o teor de pigmento branco, ou maior o seu *índice de refração*, maior será o grau de desvio da trajetória da luz, chegando ao ponto de retornar para a superfície do produto, fazendo-o parecer branco e opaco. A tabela 15 traz os valores de índice de refração de alguns minerais. Deve-se observar que, quanto maior o valor do índice de refração, maior a eficiência do mineral quando utilizado como pigmento branco.

8. Entende-se por refração o fenômeno óptico de desvio da trajetória da luz, causado pela passagem da mesma de um meio (ar ou substrato, por exemplo) para outro (partícula de pigmento, por exemplo).

9. Entende-se por difração o fenômeno óptico de desvio da trajetória da luz, causado pela interferência da mesma ao passar na proximidade ou através da estrutura cristalina de uma substância qualquer.

Tabela 15 Índices de refração de alguns minerais utilizados em plásticos

Mineral	Índice de refração
Dióxido de titânio, rutilo	2,73
Dióxido de titânio, anatase	2,55
Óxido de antimônio	2,09 – 2,29
Óxido de zinco	2,02
Carbonato básico de chumbo	1,94 – 2,09
Litopônio	1,84
Caulim	1,65
Silicato de magnésio	1,65
Barita (sulfato de bário)	1,64
Carbonato de cálcio	1,63
Sílica	1,41 – 1,49
PVC	1,48

Adaptado de DuPont (2000). Polymers, light and the science of TiO₂.

O dióxido de titânio existe em duas formas cristalinas – anatase e rutilo, uma vez que se trata de um material cristalino polimórfico. O dióxido de titânio do tipo rutilo é preferencialmente utilizado em plásticos, uma vez que espalha a luz de maneira mais eficiente, é mais estável e menos fotorreativo. Ambos possuem altíssimo ponto de fusão, superior a 1800°C. O dióxido de titânio do tipo rutilo possui densidade de 4,2 g/cm³, enquanto o anatase possui densidade de 3,9 g/cm³. Essa diferença é explicada pela diferente estrutura cristalina, sendo o tipo rutilo de arranjo mais empacotado.

Na natureza, o dióxido de titânio é encontrado em jazidas normalmente associado ao ferro, nos minérios ilmenita e leuxoceno, podendo também ser encontrado no mineral rutilo, de alto teor de pureza. O processo de produção envolve basicamente duas etapas:

- purificação do minério, por meio dos processos de sulfato (digestão em ácido sulfúrico para separação dos contaminantes e precipitação de cristais refinados e purificados de dióxido de titânio), ou ainda pelo processo de cloreto (digestão do minério com cloro e carvão coque, com posterior oxidação e formação de dióxido de titânio purificado);
- moagem até o tamanho de partícula desejado (entre 0,2 e 0,3 µm) e tratamento superficial com óxidos diversos, principalmente dióxido de silício e óxido de alumínio, de modo a conferir as propriedades finais do pigmento, tais como aumento do

poder de cobertura, maior facilidade de dispersão, resistência ao intemperismo e resistência à descoloração. Podem ainda ser incorporados aos tratamentos orgânicos, cujo objetivo principal é facilitar a dispersão do pigmento no momento da preparação do composto ou do processamento.

Características importantes do dióxido de titânio enquanto pigmento:

- **tamanho de partícula:** o tamanho de partícula é de especial importância na definição das características de um dióxido de titânio como pigmento para plásticos. O fenômeno de difração da luz ocorre por meio do desvio da mesma quando da passagem na proximidade de uma partícula de pigmento, em uma área adjacente à mesma. Fisicamente, esse fenômeno é maximizado quando as partículas possuem tamanho médio igual a cerca de metade do comprimento de onda da luz incidente. Uma vez que nossos olhos possuem máxima sensibilidade às luzes amarela e verde, com comprimento de onda igual a aproximadamente 550 nm ou 0,55 μm , o tamanho de partícula médio dos tipos de dióxido de titânio fornecidos comercialmente é entre 0,2 e 0,3 μm . Nessa faixa, maximiza-se o poder de difração da luz visível, aumentando o poder tintorial do pigmento, além de oferecer excelentes propriedades de absorção da radiação ultravioleta, importante em aplicações de uso externo.
- **subtom:** o subtom do pigmento branco é também influenciado pelo tamanho de partícula. Partículas menores, dentro da faixa de máxima difração, fornecem ao pigmento um subtom mais azulado, uma vez que maximizam o poder de difração da luz azul. Já partículas maiores reduzem a difração do azul, fornecendo ao pigmento um subtom mais amarelado. A tonalidade do pigmento é função basicamente do grau de purificação conseguido em seu processo de fabricação.
- **tratamento superficial:** o titânio é um metal altamente reativo, sendo utilizado como elemento de compostos catalisadores de diversos tipos de reações químicas. O dióxido de titânio, por esse motivo, pode também ser catalisador de uma série de reações de oxidação de polímeros quando expostos ao intemperismo. Para eliminar esse problema, utilizam-se tratamentos superficiais inorgânicos na superfície das partículas, tipicamente com sílica (SiO_2) e/ou alumina (Al_2O_3), isolando o polímero do contato direto com o dióxido de titânio propriamente dito. Desse modo, o pigmento torna-se inerte, permitindo o aproveitamento de suas propriedades de resistência ao intemperismo. A aplicação desses tratamentos superficiais, entretanto, aumenta a tendência de absorção de umidade pelo pigmento, requerendo cuidados mais específicos em sua manipulação e armazenamento, de modo a não originar problemas na sua utilização.

- **resistência ao intemperismo:** a resistência ao intemperismo ou durabilidade é uma propriedade de desempenho que depende da interação das partículas do dióxido de titânio com a radiação ultravioleta incidente sobre o polímero. Quando utilizado em teores adequados e desde que tratado superficialmente, o dióxido de titânio pode absorver por completo a radiação ultravioleta incidente sobre o polímero, convertendo-a em energia térmica e protegendo o mesmo da ocorrência de reações de degradação fotoquímica. No caso de compostos de PVC para uso externo, tais como os utilizados em perfis de esquadrias, teores de dióxido de titânio entre 6 e 12 pcr oferecem um nível de proteção adequado à durabilidade esperada do produto.

18.2. Negro de fumo

Negro de fumo é o termo genérico usado para identificar uma série de materiais baseados em carbono, finamente divididos, produzidos por meio da queima controlada de hidrocarbonetos aromáticos. É amplamente utilizado como agente de reforço em compostos de borracha, como pigmento para plásticos e tintas, protetor contra a radiação ultravioleta em alguns plásticos, além de empregado em aplicações em que se requer um certo grau de condutividade elétrica.

Quanto ao tipo, os negros de fumo podem ser divididos em cinco tipos básicos, classificados em função de seu processo de fabricação e do tipo de matéria-prima utilizada: fornalha, *lampblack*, canal, termal e acetileno. O processo mais utilizado no mundo é o fornalha, que consiste basicamente em injetar dentro de uma câmara refratária uma mistura de hidrocarbonetos finamente atomizada, que queima de maneira controlada por meio do insuflamento de oxigênio (via ar atmosférico), em temperaturas de aproximadamente 1400°C. Nessas condições, esses hidrocarbonetos sofrem rápida decomposição, formando anéis de carbono hexagonais que se condensam em estruturas policristalinas lamelares (*cristalitos*) que, mediante aglomeração em estruturas mais complexas, formam partículas finas de negro de fumo, também chamadas *partículas primárias*. As partículas primárias, cujo tamanho normalmente se situa entre 12 e 75 nm, normalmente se organizam em estruturas mais complexas, denominadas *agregados primários*. Os agregados primários constituem as unidades características de qualquer negro de fumo.

As propriedades de interesse em um negro de fumo para uso em plásticos são:

Tamanho dos agregados primários: o tamanho dos agregados primários depende basicamente do tamanho das partículas primárias que o formam. Em geral, partículas primárias menores resultam em agregados primários menores. Com relação à área superficial específica, a relação de proporcionalidade é inversa: quanto menores os agregados primários, maior a área superficial específica. A determinação do tamanho de partícula é feito, normalmente, por meio de técnicas indiretas, tais como por meio da correlação com a área superficial específica.

Estrutura: o termo estrutura é muito utilizado na ciência dos negros de fumo, e expressa o nível de agregação das partículas primárias no agregado primário, bem como a maneira pela qual essas partículas primárias estão “fundidas” para formar o mesmo. Define-se como negro de fumo de alta estrutura aqueles nos quais as partículas formam uma rede complexa, ou reticulado na forma de “cachos”. Negros de fumo de baixa estrutura são aqueles que, por sua vez, formam estruturas menos reticuladas. A determinação do nível de estrutura é feita por meio de técnicas de determinação do grau de absorção de óleos – quanto maior a estrutura do negro de fumo, maior a quantidade de vazios estruturais e, por consequência, maior a absorção de óleo.

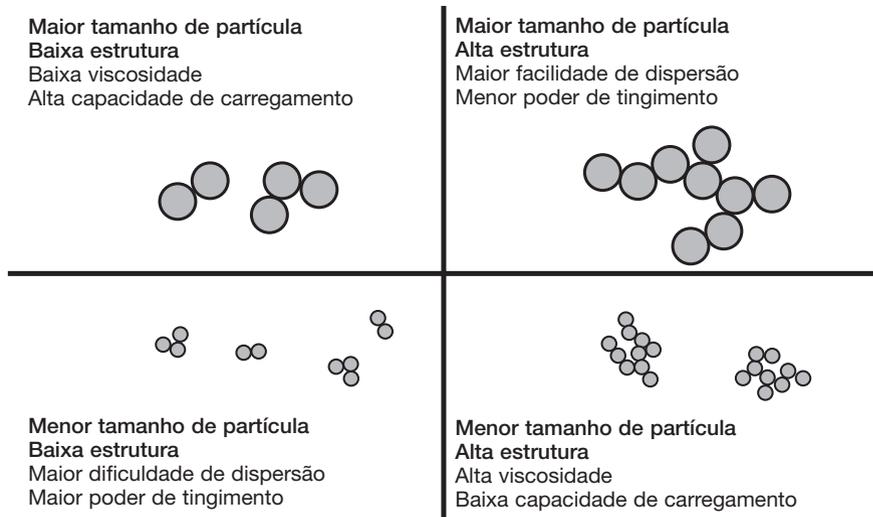
A tabela 16 exemplifica o efeito do tamanho dos agregados primários e da estrutura em uma série de propriedades do negro de fumo.

Tabela 16 Efeitos do tamanho dos agregados primários e da estrutura em diversas propriedades de negros de fumo utilizados em plásticos

Propriedade	Aumento do tamanho do agregado primário Redução da área superficial específica	Aumento da estrutura
Facilidade de dispersão	Aumenta	Aumenta
Facilidade de molhamento	Aumenta	Diminui
Condutividade elétrica	Diminui	Aumenta
Viscosidade	Diminui	Aumenta
Capacidade de carregamento	Aumenta	Diminui
Poder de tingimento	Diminui	Diminui
Intensidade da cor	Diminui	Diminui
Absorção de radiação ultravioleta	Diminui	Diminui

Adaptado de Wickson, E. J. (1993). Handbook of polyvinyl chloride formulation.

Figura 30 Representação gráfica dos efeitos do tamanho de agregado primário e da estrutura em algumas propriedades de negros de fumo utilizados em plásticos



Química de superfície: essa característica se refere à forma pela qual complexos de oxigênio (grupos hidroxila e carboxila, dentre outros) encontram-se presentes na superfície dos agregados primários. É função do teor de oxigênio presente no momento da queima na fornalha, bem como das condições de formação das partículas e aglomerados. Sua quantificação é normalmente correlacionada com o teor de voláteis. Alguns tipos de negros de fumo especiais sofrem processos de pós-tratamento oxidativo para aumentar o teor de oxigênio adsorvido na superfície dos agregados, de modo a alterar características, tais como facilitar a dispersão e reduzir a viscosidade quando aplicado no substrato. Adicionalmente, negros de fumo oxidados exibem menor condutividade elétrica que tipos não-oxidados de estrutura e área superficial equivalentes.

Forma física: negros de fumo podem ser fornecidos tanto na forma de pó fino quanto na forma granulada, que consiste em pequenas partículas de cerca de 1 mm de diâmetro. Nessa forma física os negros de fumo são mais fáceis de manusear, gerando menos pó e menores inconvenientes de contaminação do ambiente de trabalho, porém são mais difíceis de dispersar que os tipos fornecidos na forma de pó fino. A escolha entre um tipo ou outro depende basicamente das condições de trabalho e da capacidade de dispersão dos equipamentos de processamento. Para utilização em

pastas, existe ainda a opção de fornecimento do negro de fumo pré-disperso em plastificantes, normalmente DOP, por meio da passagem em moinhos de rolos. Desse modo, todo o trabalho de dispersão do pigmento é realizado nessa etapa prévia, evitando a incidência de aglomerados mal dispersos no plastisol pigmentado com essa pasta pigmentária.

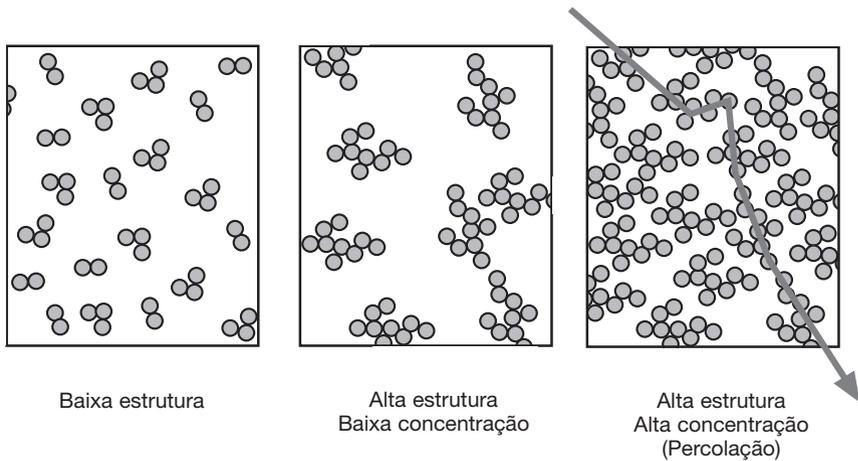
Resistência ao ultravioleta: como foi citado na tabela 16, a capacidade de absorção de radiação ultravioleta depende diretamente da área superficial específica e da estrutura do negro de fumo. Quanto maior a área superficial específica, ou menores as partículas primárias, maior a capacidade de absorção de radiação ultravioleta, resultando em maior proteção ao polímero. Tamanhos de partícula primárias da ordem de 20 nm são adequados, em níveis de incorporação entre 0,5 e 3%. Com relação à estrutura, quanto mais alto seu valor menor a capacidade de absorção de radiação ultravioleta, uma vez que maior é a incidência de vazios estruturais. Negros de fumo de maior teor de voláteis, ou seja, maior teor de oxigênio complexado na superfície dos agregados, conferem maior resistência ao ultravioleta em função de possuírem efeito de estabilização dos radicais livres formados nas reações decorrentes do processo de degradação fotoquímica do PVC.

Condutividade elétrica: negros de fumo de alta estrutura e de grande área superficial específica possuem a capacidade de promover um relativo grau de condutibilidade elétrica em compostos de PVC. Essa característica é dependente da formação de caminhos de condução de eletricidade dentro da massa do composto, uma vez que o negro de fumo, por ser constituído de cristais lamelares de carbono semelhantes à grafita, é condutivo. A resistividade volumétrica do negro de fumo, quando prensado puro, é da ordem de $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ($10^0 \Omega \cdot \text{cm}$), enquanto o PVC exhibe resistividade na faixa entre 10^{11} e $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. Desse modo, quanto maior a estrutura e maior a área superficial específica, maior a facilidade de ocorrência do fenômeno de percolação¹⁰, ou seja, formação de caminhos para dissipação ou condução de cargas elétricas através da massa isolante de polímero. A formação desses caminhos depende também do teor de incorporação do negro de fumo na massa, de modo que se consiga uma distância média inferior a 10 nm entre os agregados de partículas. Desse modo, pode-se conseguir compostos condutivos, com

10. Entende-se por percolação o fenômeno que ocorre em sistemas dispersos, no qual consegue-se que cada partícula tenha pelo menos um ponto de contato com as demais, a partir de um mínimo teor de incorporação.

resistividade elétrica volumétrica na faixa entre 1 e 100 $\Omega\cdot\text{cm}$ (10^0 a 10^2 $\Omega\cdot\text{cm}$). Teores típicos de aplicação para atingir tais níveis de resistividade elétrica volumétrica variam entre 5 e 30% em peso do composto, dependendo do tipo de negro de fumo. Como comparação, os metais apresentam resistividade volumétrica na faixa entre 10^{-6} e 10^{-4} $\Omega\cdot\text{cm}$.

Figura 31 Representação esquemática do fenômeno de percolação, com conseqüente formação do caminho para dissipação e condução de cargas elétricas



19. Agentes de expansão

Em muitas aplicações existe a necessidade de promover a formação de uma estrutura celular nos produtos de PVC rígidos e flexíveis. Muitas são as formas de induzir a formação de pequenas bolhas no produto, dentre as quais destacam-se:

- incorporação de um composto químico que se decompõe em algum estágio do processo de transformação do PVC, formando compostos gasosos por meio de reações químicas em altas temperaturas. Esses compostos químicos são conhecidos como *agentes químicos de expansão*;
- incorporação de um líquido de baixo ponto de ebulição, o qual se volatiliza durante o processamento;
- difusão de gases sob pressão no polímero e subsequente expansão da composição a elevadas temperaturas, após a descompressão;
- incorporação de dióxido de carbono sólido, que se volatiliza a elevadas temperaturas;
- agitação mecânica do polímero na forma líquida, com formação de bolhas em meio à massa, e subsequente congelamento do estado agitado (expansão mecânica);
- incorporação de microesferas expansíveis de resina ou microesferas ocas de vidro.

A tabela 17 traz alguns dos agentes expansores químicos disponíveis para utilização em PVC.

São requisitos básicos de qualquer substância química utilizada como agente de expansão química do PVC:

- estabilidade à temperatura ambiente;
- afinidade com os demais aditivos utilizados na formulação do PVC;
- facilidade de dispersão e homogeneização;
- grande evolução de gás em intervalos estreitos de temperatura, dentro da faixa de temperatura de processamento do PVC;
- evolução de gases inócuos;
- baixa exotermia (liberação de calor) na decomposição, o que evita aumento excessivo da temperatura do composto;

- atoxicidade do agente de expansão, de seus gases e dos subprodutos da decomposição. Esses subprodutos devem também ser compatíveis com os demais componentes da formulação, de modo que não sofram migração para a superfície, nem afetem cor e odor.

O agente químico mais utilizado em formulações de PVC, tanto em compostos rígidos e flexíveis quanto em plastissóis, é a azodicarbonamida, também conhecida pela abreviatura AZDC. Sua estrutura química corresponde a:

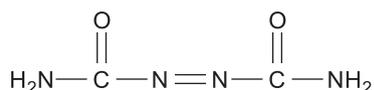


Tabela 17 Alguns agentes expansores químicos disponíveis para uso em formulações de PVC

Agente expansor	Temperatura de decomposição	Comentários
4,4 Oxibis (benzeno sulfonidrazida)	130 a 160°C	Taxa de decomposição mais rápida que o azodicarbonamida, porém menor evolução de gás (cerca de 125 mL/g), consistindo basicamente em N ₂ e vapor d'água.
Azodicarbonamida	150 a 230°C	O mais utilizado para PVC. Alta temperatura de decomposição, que pode ser reduzida por uma variedade de sais e óxidos metálicos como carbonato de chumbo, fosfito de chumbo e óxido de zinco. Alta evolução de gás (de 200 a 230 mL/g), consistindo em mistura de N ₂ , amônia, monóxido de carbono e dióxido de carbono.
Azodiisobutironitrila	90 a 105°C	Baixíssima temperatura de decomposição, com baixa evolução de gás (cerca de 136 mL/g), consistindo basicamente em N ₂ .
Benzeno sulfonidrazida	146°C	Indicado para baixas temperaturas de expansão.
Bicarbonato de amônio	60°C	Baixíssima temperatura de decomposição e alta evolução de gás (cerca de 850 mL/g), consistindo basicamente em amônia, dióxido de carbono e vapor d'água.
Bicarbonato de sódio	100 a 140°C	Baixa temperatura de decomposição. Formação de células grosseiras. Alta evolução de gás (cerca de 267 mL/g), consistindo basicamente em dióxido de carbono e vapor d'água.
n, n dimetil n, n dinitrosotereftalamida	180°C	Baixa temperatura de decomposição com pouca exotermia. Amplo uso em espumas de PVC de células abertas.

Adaptado de Wickson, E. J. (1993). Handbook of polyvinyl chloride formulation.

A azodicarbonamida sofre decomposição em temperaturas que variam de 150 a 230°C, com evolução de grandes volumes de nitrogênio (62%), monóxido de carbono (35%), bem como pequenas quantidades de dióxido de carbono, amônia e outros gases (3%). Pode ser incorporada diretamente na forma de pó ao composto de PVC ou, também, ser fornecida pré-dispersa na forma de pasta, o que é especialmente interessante para uso em plastissóis em função da melhor dispersão e homogeneização que pode ser conseguida, evitando superexpansão em pontos isolados do produto final. A dispersão da azodicarbonamida é feita em plastificantes (normalmente DOP), por meio de moinhos de rolos, que garantem efetiva moagem dos aglomerados, melhorando a homogeneidade da expansão.

Para compostos de PVC granulados existe a opção de fornecimento de *masterbatches* de azodicarbonamida, que podem ser incorporados diretamente nos equipamentos de processamento. Nesse caso, a moagem e dispersão do expansor é conseguida por meio do processo de extrusão/granulação.

A temperatura de expansão da azodicarbonamida pode ser reduzida por meio da utilização de *kickers* ou ativadores, que são normalmente compostos derivados de chumbo, cádmio, zinco e magnésio. Diversos sistemas estabilizantes possuem efeito ativador da decomposição da azodicarbonamida, porém o mais convencional é a adição de compostos específicos para esse fim. Os ativadores, além do efeito sobre a temperatura de decomposição, em geral podem também aumentar o volume de gás evoluído. Existem no mercado opções de azodicarbonamida revestidas com ativadores, o que dispensa o uso dos mesmos isoladamente na formulação.

O tamanho médio de partícula da azodicarbonamida é um parâmetro importante na sua escolha. Quanto menor seu tamanho de partícula, melhor a distribuição dos gases de decomposição em meio à massa fundida, e conseqüentemente melhores as características do produto final.

Os teores de incorporação de azodicarbonamida são variáveis em função da formulação do composto e do tipo de processamento, encontrando-se normalmente na faixa entre 0,2 e 1 pcr. Deve-se destacar que a quantidade de expansão do composto (e conseqüente redução de seu peso específico), bem como a qualidade da expansão, dependem não só do tipo de azodicarbonamida utilizado, como também dos demais ingredientes da formulação do composto (resina de PVC adequada, tipo e teor de plastificante, sistema estabilizante, dentre outros) e das condições de processamento.

Espumas de células abertas podem ser obtidas com plastissóis por meio de duas técnicas:

- (a) incorporação de um agente de expansão de baixa temperatura de decomposição, menor que a temperatura de gelificação e fusão do plastisol. Durante o ciclo de formação do produto, o agente de expansão decompõe-se antes do início da gelificação do plastisol, formando uma rede de células interligadas, a qual é mantida após a completa gelificação e fusão da pasta;
- (b) por meio de intensa agitação mecânica do plastisol, que deve conter um agente surfactante à base de silicone. Esse agente controla o tamanho e a estabilidade das células formadas, bem como a densidade da espuma. Após a formação da espuma, a pasta sofre o processo de gelificação e fusão convencional, que mantém a estrutura celular no produto final. Esse processo é conhecido como **expansão mecânica do plastisol**.

20. Controladores de viscosidade

20.1. Redutores de viscosidade

Em algumas aplicações de plastissóis, principalmente naquelas em que é necessário o preenchimento de moldes complexos ou a confecção de produtos com maior dureza, ou seja, que contenham pouco plastificante, utilizam-se os chamados redutores de viscosidade. Esses aditivos são em geral ésteres a base de ácidos graxos, alguns álcoois graxos e polietileno glicol, podendo-se considerar ainda redutores de viscosidade alguns plastificantes tais como o dodecilbenzeno (DDB) e o 3,3,5-trimetilpentano-1,4-diol-diisobutirato (TXIB), além das resinas de PVC tipo *blending*.

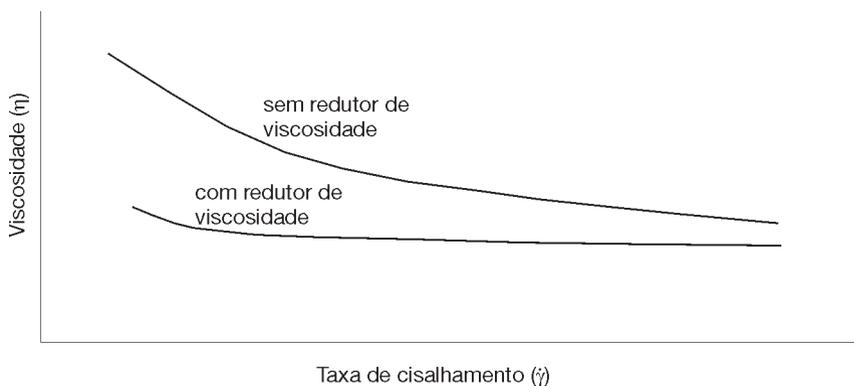
Hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, em especial as isoparafinas e o dodecilbenzeno, são amplamente utilizados como redutores de viscosidade de pastas na indústria do PVC, por possuir custo bastante competitivo em relação a outros aditivos mais complexos.

Quimicamente os diluentes constituem-se de moléculas pouco polares, de baixa interação com a resina de PVC, uma vez que normalmente não se deseja a dissolução parcial nem total da resina de PVC, o que traria possivelmente efeitos inversos na viscosidade da pasta.

Solventes em geral também podem ser eventualmente utilizados como redutores de viscosidade, principalmente em formulações de organossóis e rigissóis, nas quais o teor de plastificante é bastante baixo ou até mesmo nulo. Entretanto, se o solvente for forte o suficiente para diluir a partícula de PVC, ocorrerá aumento da viscosidade e não sua redução, visto que será formada uma solução das moléculas da resina no solvente (dispersão microscópica) e não mais uma dispersão de partículas de resina (dispersão macroscópica).

Os redutores de viscosidade possuem efeito sobre a viscosidade da pasta sob baixas taxas de cisalhamento¹¹. Sob altas taxas de cisalhamento seu efeito sobre a viscosidade da pasta é menos sensível. A figura 32 mostra esquematicamente o efeito da incorporação desses aditivos na viscosidade de pastas de PVC.

Figura 32 Representação gráfica do efeito da incorporação de redutores de viscosidade na viscosidade de pastas de PVC



20.2. Resinas *blending*

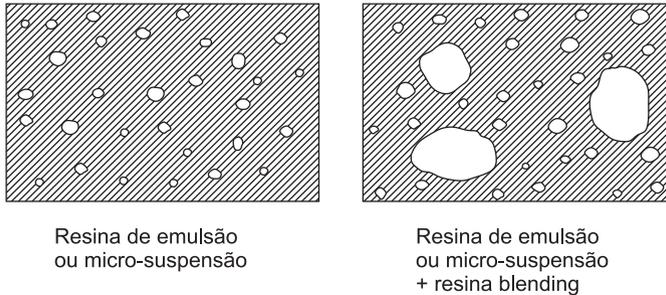
Resinas *blending* ou resinas de carga são resinas de PVC destinadas à redução da viscosidade de plastissóis. São obtidas pelo processo de polimerização em suspensão, possuindo porém características diferenciadas das resinas de suspensão convencionais: diâmetro médio de partículas entre 25 e 35 μm , com estreita distribuição de tamanho de partícula, baixíssima porosidade e maior esfericidade.

A substituição parcial de resinas de emulsão ou micro-suspensão em plastissóis por resinas *blending* provoca redução da viscosida-

11. O termo "taxa de cisalhamento", bem como os demais termos relacionados à Reologia, são tratados no capítulo 30.

de pelo princípio de redução da área superficial: a quantidade de plastificante gasto para umectar a superfície das partículas é reduzida, restando mais plastificante para promover o escoamento da pasta. A figura 33 mostra esquematicamente a alteração de área de contato pela substituição de parte da resina de emulsão ou micro-suspensão por resina *blending*.

Figura 33 Representação esquemática do efeito da incorporação de resina tipo *blending* em plastissóis



Em altos teores, acima da concentração de máxima eficiência (entre 30 e 40 pcr), entretanto, o aumento de concentração de resina *blending* provoca efeitos adversos na formulação do plastisol. Esses efeitos adversos são o aumento da viscosidade e o aumento da tendência de sedimentação das partículas maiores, sendo que ambos os efeitos são causados pelo desbalanceamento da concentração das partículas maiores (de resina *blending*) em relação às partículas menores (de resina de emulsão ou micro-suspensão). A figura 34 mostra o efeito da incorporação de resina *blending* na viscosidade de uma pasta de PVC, enquanto a figura 35 mostra o efeito da variação do teor de resina *blending* na viscosidade de uma pasta de PVC.

Figura 34 Efeito da incorporação de resina *blending* na viscosidade de uma pasta de PVC

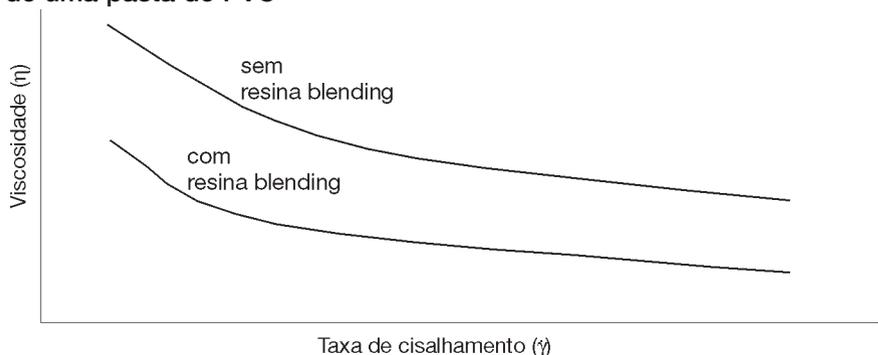
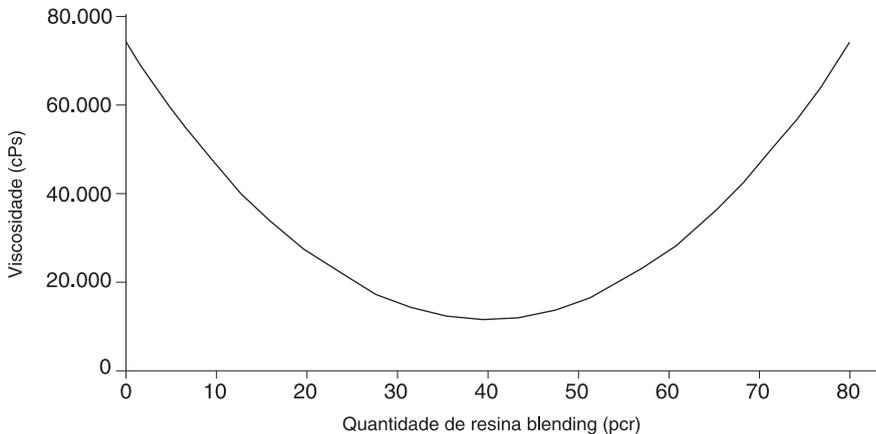


Figura 35 Efeito da incorporação de resina *blending*, em substituição à resina de emulsão, na viscosidade de uma pasta de PVC referência (100 partes de resina para 60 partes de DOP)



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

As vantagens da incorporação de resina tipo *blending* em plastissóis em relação à utilização de outros redutores de viscosidade são a transformação do comportamento reológico da formulação para newtoniano, a redução do envelhecimento e do custo da formulação, além da facilidade de desaeração durante o processo de mistura.

20.3. Espessantes

Espessantes¹² são substâncias químicas adicionadas às pastas de PVC (plastissóis e plastigéis) com o intuito de modificar suas propriedades reológicas, em particular aumentando sua viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, ou seja, conferindo alto grau de pseudoplasticidade à formulação.

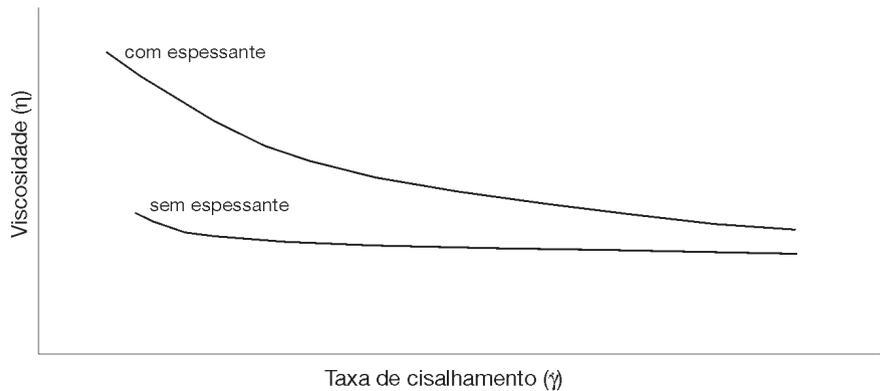
Pseudoplasticidade é a propriedade de alguns fluidos e pastas de exibir altíssima viscosidade sob repouso ou ainda sob baixas taxas de cisalhamento. Sob efeito de maiores taxas de cisalhamento, a pasta deixa de exibir alta viscosidade e passa a se comportar como um fluido de baixa viscosidade. Essa propriedade é

12. Esses aditivos são muitas vezes denominados erroneamente “agentes tixotrópicos”. Na verdade, tixotropia é a propriedade exibida por fluidos dependentes do tempo de aplicação de uma taxa de cisalhamento constante, a qual provoca redução da viscosidade aparente do mesmo. Esse tópico será explorado mais detalhadamente no capítulo 30, específico sobre Reologia.

especialmente interessante em plastissóis para recobrimento por imersão (revestimento de frascos de vidro, revestimento de peças metálicas, luvas) ou em plastigéis (massas automobilísticas), uma vez que se deseja que a pasta, uma vez aplicada na superfície, não escorra e não altere a espessura da camada de recobrimento.

A figura 36 mostra esquematicamente o efeito da incorporação de espessantes na viscosidade de uma pasta de PVC.

Figura 36 Representação gráfica do efeito da incorporação de espessantes na viscosidade de pastas de PVC



Espessantes comumente utilizados em pastas de PVC são algumas sílicas precipitadas, bentonitas especiais, sílica diatomácea, estearatos de alumínio e fibras de asbestos, alguns tipos de carbonato de cálcio extremamente finos e alguns tipos de negro de fumo.

21. Solventes

As resinas de PVC são solúveis em uma ampla gama de solventes. A solubilidade de uma resina de PVC depende basicamente de dois fatores:

- **valor K:** ou seja, peso molecular médio da resina. Quanto maior o valor K de uma resina de PVC, maior é a dificuldade de solubilização, bem como maior é a viscosidade da solução resultante;
- **teor de comonômero:** copolímeros de cloreto de vinila com acetato de vinila ou outros comonômeros apresentam maior facilidade de solubilização que os homopolímeros. No caso dos copolímeros, com o aumento do teor de comonômero verifica-se aumento da solubilidade e redução da viscosidade da solução resultante. Esse efeito é observado em função da redução das forças de van der Waals incidentes entre as moléculas do copolímero em comparação com o homopolímero, provocada pela presença de grupos pendentos volumosos nas moléculas e o conseqüente aumento do volume livre.

A solubilidade de um polímero em um determinado solvente depende basicamente da constituição molecular e da polaridade de ambos: vale, nesse caso, o conceito de “semelhante dissolve semelhante”. Uma medida relativa do grau de semelhança entre um polímero e uma substância química candidata a solubilizá-lo é dada pelo **parâmetro de solubilidade**, que consiste na raiz quadrada da densidade de energia coesiva da molécula, ou seja, é uma medida indireta do grau de atração entre as moléculas de uma substância. As resinas de PVC possuem parâmetro de solubilidade da ordem de $9,5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ ou $18,4 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, o que significa que substâncias químicas candidatas a solubilizá-lo devem possuir parâmetro de solubilidade dessa ordem. Além do mais, deve-se considerar a polaridade do solvente, uma vez que as moléculas de PVC são fortemente polares, em função da presença do átomo de cloro. A tabela 18 mostra alguns parâmetros de solubilidade para diversas substâncias químicas.

Tabela 18 Parâmetros de solubilidade de diversas substâncias químicas

Solvente	Contribuição das forças de dispersão δ_D (J/cm ³) ^{1/2}	Contribuição do momento dipolar δ_P (J/cm ³) ^{1/2}	Contribuição das ligações de hidrogênio δ_H (J/cm ³) ^{1/2}	Parâmetro de solubilidade δ (J/cm ³) ^{1/2}
Cetonas				
Acetona	15,5	10,4	7,0	19,7
Ciclohexanona	17,8	6,3	5,1	21,3
Diisobutilcetona	15,9	3,7	4,1	16,5
Etilisoamilcetona	14,7	7,3	5,5	17,3
Etilbutilcetona	14,1	7,3	6,9	17,3
Isoforona	16,6	8,2	7,4	19,1
Metil n-amil cetona	15,1	7,5	7,1	18,3
Metil n-butil cetona	14,3	8,0	7,1	17,9
Metil etil cetona	15,9	9,0	5,1	19,3
Metil heptil cetona	14,5	6,9	4,5	16,6
Metil isoamil cetona	15,9	5,7	4,1	17,7
Metil isobutil cetona	15,3	6,1	4,1	17,5
Metil n-propil cetona	14,5	8,7	6,9	18,3
Álcoois				
n-butanol	15,9	5,7	15,7	23,7
Ciclohexanol	17,4	4,1	13,5	22,3
Etanol	15,7	8,8	19,4	26,1
2-etil hexanol	15,9	3,3	11,9	20,8
Isobutanol	15,1	5,7	15,9	22,7
Isopropanol	15,7	6,1	16,4	23,4
Metanol	15,1	12,3	22,3	29,6
n-propanol	15,9	6,7	17,4	24,9
Ésteres				
Acetato de amila	15,3	3,3	6,9	17,7
Acetato de n-butila	15,7	3,7	6,3	17,8
Acetato de ciclohexila	16,8	9,8	8,2	21,1
Acetato de etila	15,7	5,3	7,2	18,2
Acetato de 2-etil hexila	14,7	6,3	5,3	16,8
Acetato de butilglicol	14,0	8,2	8,6	18,4
Acetato de metila	15,5	7,2	7,6	19,3
Acetato de etilglicol	15,9	4,7	10,6	19,1
Acetato de metilglicol	14,7	9,8	9,0	19,8
Acetato de butildiglicol	14,0	8,2	8,6	18,4
Acetato de etildiglicol	14,3	9,0	9,4	19,3
Acetato de isobutila	15,1	3,7	6,3	17,2

(continua)

Tabela 18 (continuação)

Solvente	Contribuição das forças de dispersão δ_D (J/cm ³) ^{1/2}	Contribuição do momento dipolar δ_P (J/cm ³) ^{1/2}	Contribuição das ligações de hidrogênio δ_H (J/cm ³) ^{1/2}	Parâmetro de solubilidade δ (J/cm ³) ^{1/2}
Acetato de isopropila	15,3	3,1	7,0	17,2
Acetato de metilamila	15,1	3,1	6,9	16,9
Acetato de n-propila	15,7	4,3	6,7	18,0
Éteres de Glicol				
Butilglicol	15,9	5,1	12,3	20,2
Etilglicol	16,2	9,2	14,3	21,9
Metilglicol	16,2	9,2	16,4	23,9
Butildiglicol	15,9	7,0	10,6	20,0
Etildiglicol	16,2	9,2	12,3	21,1
Metildiglicol	16,2	7,8	12,7	22,8
Isobutildiglicol	15,5	6,1	16,7	23,6
Glicóis				
Etileno glicol	17,0	11,0	26,0	34,9
Dietileno glicol	16,2	14,7	20,4	29,1
Propileno glicol	11,8	13,3	24,9	30,6
Dipropileno glicol	12,2	10,2	17,3	16,5
Clorados				
Cloreto de metileno	18,2	6,3	6,1	10,2
Tricloroetano	17,0	4,3	2,0	17,6
Tricloroetileno	18,0	3,1	5,3	18,7
Outros				
2-nitropropano	16,2	5,7	-	20,6
Tetrahydrofurano	16,8	12,6	8,0	19,4
Hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos				
Ciclohexano	16,8	0,0	0,2	16,7
Heptano	15,3	0,0	0,0	15,3
Hexano	14,9	0,0	0,0	14,9
Tolueno	18,0	1,4	2,0	18,3
Xileno	17,8	1,0	3,1	18,5

Adaptado de Sarvetnick, H. A. (1969). Polyvinyl chloride.

Para a solubilização do PVC utilizam-se preferencialmente solventes oxigenados, como as cetonas, em função da alta eficiência, aliada a fatores ocupacionais e toxicológicos favoráveis. Alguns ésteres podem ser utilizados em combinação com cetonas, bem como éteres de monoglicol. São também solventes eficientes para resinas de PVC o tetrahidrofurano (THF), a ciclohexanona, a dimetilformamida (DMF) e os hidrocarbonetos clorados como o cloreto de metileno. A tabela 19 apresenta um comparativo dos principais solventes oxigenados utilizados no PVC.

Tabela 19 Principais solventes oxigenados utilizados no PVC

Solvente	Taxa de evaporação relativa ^A	Flash point (°C) ^B
Solventes de alta taxa de evaporação		
Acetona	1.160	-18
Acetato de etila	615	-1
Acetato de isopropila	500	6
Acetato de propila	275	14
Metil etil cetona (MEK)	570	-4
Solventes de média taxa de evaporação		
Acetato de butila	100	29
Acetato de isobutila	145	17
Metil isobutil cetona (MIBK)	165	16
Solventes de baixa taxa de evaporação		
Acetato de amila	42	38
Álcool diacetílico	14	56
Ciclohexanona	23	44
Diisobutil cetona	18	49
Etoxietyl acetato	21	52
Isofurona	3	82

Adaptado de Sarvetnick, H. A. (1969). Polyvinyl chloride.

^A A taxa de evaporação relativa se refere sempre ao acetato de butila, cujo valor relativo é 100.

^B Ponto de fulgor, definido como a temperatura na qual o solvente, ou mais especificamente seus vapores em mistura com o oxigênio da atmosfera, sofre ignição por intermédio de uma fonte externa de calor ou chama.

22. Agentes promotores de adesão

Os agentes promotores de adesão são utilizados em formulações de PVC em que há a necessidade de forte aderência a substratos como superfícies metálicas, de vidro, fibras de vidro e tecidos sintéticos.

Aplicações típicas que requerem a utilização desses aditivos em formulações de PVC ocorrem em plastigéis (massas automobilísticas), substratos de carpetes, cabos de ferramentas e na impermeabilização de tecidos especiais. As aplicações são bastante comuns no caso de plastissóis e organossóis, porém os agentes promotores de adesão também podem ser utilizados em formulações de compostos de PVC quando a aplicação necessita dessas características de forte adesão a substratos diversos.

Exemplos típicos de agentes promotores de adesão utilizados em formulações de PVC são:

- **uretânicos:** utilizados para aumentar a adesão entre o PVC e fibras de poliamida, poliéster, poliacrilonitrila e vidro. São constituídos de dois reagentes, sendo um poliéster com terminações de cadeia do tipo hidroxila e um isocianato polifuncional, que reagem com o plastisol para formar ligações do tipo uretana.
- **poliaminoamidas:** menos efetivos que os uretânicos, os agentes promotores de adesão baseados em poliaminoamidas necessitam de redução da temperatura de processamento da formulação de PVC, em função de sua baixa estabilidade ao calor.
- **agentes de acoplamento:** organossilanos, organotitanatos e organozirconatos podem ser utilizados como agentes promotores de adesão em formulações de PVC. Para adesão a fibras e tecidos de vidro, a utilização de organossilanos é bastante efetiva, enquanto para fibras sintéticas quaisquer desses aditivos oferece um bom balanço de propriedades.
- **metacrilatos:** a utilização de plastificantes baseados em metacrilatos, tais como o trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA), permite forte adesão entre formulações de PVC e superfícies metálicas. Esses promotores de adesão podem ainda sofrer reações de formação de ligações cruzadas por meio de peróxidos ou radiação ionizante, com conseqüente aumento da resistência mecânica da camada de PVC (pela

presença das ligações cruzadas) e da força de adesão entre o PVC e o metal (pela formação de ligações químicas entre as superfícies). Esses aditivos podem também ser utilizados na formulação de compostos para fios e cabos elétricos especiais, susceptíveis à formação de ligações cruzadas via peróxidos ou radiação ionizante.

Formulações contendo agentes promotores de adesão, especialmente plastissóis, devem ser preparadas e estocadas com atenção em relação à temperatura de estocagem, uma vez que o início da reação entre os aditivos e o PVC pode provocar envelhecimento prévio do produto ou redução da eficiência do poder de adesão ao substrato.

23. Biocidas

Biocidas podem ser genericamente definidos como substâncias capazes de matar microorganismos, tais como bactérias, fungos e algas. A nomenclatura mais específica separa os biocidas em bacteriostáticos (inibem a formação de colônias de bactérias), bacteriocidas (matam bactérias), fungistáticos (inibem a formação de colônias de fungos), fungicidas (matam fungos) e algicidas (matam algas).

Os biocidas são utilizados principalmente em produtos flexíveis de PVC, em função da presença dos plastificantes e do óleo de soja epoxidado, que em algumas aplicações podem servir como alimento para as colônias de microorganismos. Produtos típicos são laminados, alguns fios e cabos, gaxetas, mangueiras especiais, dentre outros. A ocorrência de microorganismos nesses produtos, além de causar deterioração do aspecto, pode provocar a perda de propriedades mecânicas e da transparência, devido ao consumo de parte dos aditivos como alimento.

Os biocidas utilizados em formulações de PVC podem ser fornecidos na forma de pó ou pré-disperso em plastificantes ou solventes, ou ainda na forma líquida. Tipicamente utilizam-se derivados de arsênico como a 10,10'-oxibisfenoxarsina (OBPA), n-triclorometil mercaptoftalamida (Folpet), 2-n-octil-4-isotiazolina-3-ona (octilinona ou Kathon) e n-triclorometil-mercapto-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxiamida (Captan).

Independentemente do biocida utilizado, deve-se ter especial atenção às condições ocupacionais de preparo e processamento da formulação, tais como utilização de equipamentos de proteção individual e exaustão, em virtude dos riscos de exposição de operadores às substâncias. No caso do processamento deve-se ainda atentar para a temperatura, uma vez que os biocidas apresentam baixa estabilidade ao calor.

Como alternativa, os biocidas podem ser aplicados posteriormente na superfície do produto final, especialmente nos casos em que a temperatura ou as condições de processamento não permitem sua utilização como componente da formulação. Essa situação oferece proteção ao produto por prazos menores, porém podem ser suficientes nos casos em que a proteção deva ser por tempo limitado, como, por exemplo, durante o armazenamento e transporte apenas.

24. Antiestáticos

A presença de cargas estáticas em determinados produtos de PVC pode causar problemas durante sua vida útil ou aplicação. Determinadas embalagens e filmes podem atrair poeira quando expostos para comercialização, o que pode prejudicar o aspecto visual do produto diante do consumidor ou mesmo fazer com que aparentemente estar estocados há mais tempo do que realmente estão. Já no caso de embalagens para alguns produtos eletro-eletrônicos e circuitos impressos, a presença de cargas estáticas na embalagem pode danificar os componentes. Algumas aplicações, como pisos vinílicos especiais, envolvem a utilização de produtos de PVC em ambientes com risco de explosão, nos quais uma descarga de eletricidade estática pode causar acidentes graves.

Cargas estáticas são formadas em produtos de PVC durante o processamento por meio do cisalhamento sofrido pelo polímero, ou ainda mediante fricção da superfície plástica. De modo a facilitar a dissipação dessas cargas estáticas formadas são incorporados agentes antiestáticos às formulações de PVC.

Os principais agentes antiestáticos utilizados em formulações de PVC são baseados em compostos iônicos ou hidrofílicos. Esses compostos químicos possuem limitada compatibilidade com o PVC, o que provoca sua migração para a superfície do produto final, logo após o processamento ou durante a vida útil do mesmo. Normalmente trata-se de moléculas com uma das extremidades fortemente hidrofílica e, portanto, incompatível com o PVC, e outra ponta hidrofóbica, compatível com o polímero. Esse desbalanceamento de hidrofobicidade na molécula do antiestático determina suas características de migração e de permanência no produto. O aditivo, ao migrar para a superfície, atrai uma fina película de água, a qual forma um caminho de dissipação das cargas estáticas eventualmente presentes no produto. Compostos iônicos possuem efeito antiestático menos dependente do teor de umidade no ambiente de uso do produto final. A presença do antiestático em meio à massa do polímero permite a renovação contínua da camada superficial, mesmo após limpeza do produto.

Como alternativa, os agentes antiestáticos podem ser aplicados posteriormente na superfície do produto final, especialmente nos

casos em que a temperatura ou as condições de processamento não permitem sua utilização como componente da formulação, visto que a estabilidade térmica do composto pode ser negativamente afetada. Essa situação oferece proteção ao produto por prazos menores, porém pode ser suficiente nos casos em que a proteção deva ser por tempo limitado, como, por exemplo, durante o armazenamento e transporte apenas. Nesse caso, não existe a possibilidade de renovação da camada antiestática via migração de aditivo contido na massa do polímero.

Agentes antiestáticos normalmente empregados em formulações de PVC são os compostos de amônio quaternário, algumas aminas etoxiladas, amidas e poliglicóis, alquil sulfatos e alquil sulfonatos, diversos ésteres de poliálcool e éteres.

As propriedades antiestáticas podem ser medidas por meio da resistividade elétrica superficial do material, que nada mais é do que a medida da dificuldade de dissipação das cargas estáticas presentes na superfície do mesmo. Quanto menor a resistividade elétrica superficial de um material, melhores suas propriedades antiestáticas. A tabela 20 traz valores comparativos das faixas de resistividade elétrica superficial dos diferentes tipos de materiais.

Tabela 20 Tipos de materiais em função da resistividade elétrica volumétrica

Denominação	Faixa de resistividade volumétrica (ohm.cm)
Resina e compostos de PVC normais	$10^{11} - 10^{14}$
Compostos antiestáticos	$10^9 - 10^{11}$
Compostos dissipadores de cargas estáticas	$10^6 - 10^9$
Compostos semicondutores	$10^1 - 10^6$
Compostos condutivos	$< 10^1$
Metais	$10^{-6} - 10^{-4}$

Fonte: Wickson, E. J. (1993). Handbook of polyvinyl chloride formulation.

Detalhes sobre a utilização de negros de fumo condutivos são fornecidos no capítulo 18, em que é abordado o assunto pigmentos.

25. Antibloqueios e deslizantes (*slip*)

25.1. Agentes antibloqueio

Esses aditivos são empregados em filmes de PVC com o objetivo de reduzir a adesão entre diferentes camadas dos mesmos, de modo a permitir sua manipulação e separação de camadas com maior facilidade, ou, ainda, permitir ganhos de produtividade em linhas automáticas de empacotamento.

Os agentes antibloqueio mais comumente utilizados em formulações de PVC são as sílicas sintéticas amorfas, sílica diatomácea e alguns talcos e carbonatos de cálcio com partículas extremamente finas.

A presença dos agentes antibloqueio na superfície das camadas de filme impede o contato completo entre as superfícies, reduzindo sua força total de atração e facilitando a separação das camadas quando desejado. As características mais importantes de qualquer agente antibloqueio são a pouca interferência na transparência do produto final e o baixo nível de abrasão, para evitar desgaste excessivo dos equipamentos de processamento.

25.2. Agentes deslizantes (*slip*)

Agentes deslizantes são utilizados em formulações de PVC para filmes, laminados ou recobrimento de tecidos com o intuito de reduzir o coeficiente de fricção entre camadas ou entre os mesmos e outras superfícies. Por exemplo, podem ser utilizados em produtos para linhas de empacotamento automatizadas, nas quais se deseja que o filme de PVC tenha o menor atrito possível com as superfícies das máquinas.

Aditivos tipicamente utilizados são baseados em amidas graxas, com destaque para a erucamida, oleamida, estearamida e misturas de amidas graxas. Essas substâncias são parcialmente compatíveis com o PVC, o que faz com que sejam expulsas para a superfície do produto após o processamento e durante a vida útil do mesmo, formando uma fina camada lubrificante que reduz o coeficiente de atrito da superfície.

A diferenciação entre os tipos de amidas graxas está principalmente na velocidade de migração quando do processamento do composto de PVC e na própria estocagem do produto transformado. A estearamida possui migração mais rápida que as demais amidas, ou seja, efeito mais imediato. Em processos em que se deseja migração mais lenta, como no caso de produtos que necessitam impressão ou solda logo após o processamento, utiliza-se preferencialmente estearamida ou misturas de amidas de maior peso molecular, uma vez que a camada de agente deslizante reduz a adesão de tintas e a qualidade da solda.

Atenção especial deve ser dada ao balanço de lubrificantes na formulação, tanto internos quanto externos (principalmente), já que as amidas graxas interferem na lubricidade do composto.

26. Retardantes de chama e supressores de fumaça

O processo de queima de plásticos e outros materiais de natureza orgânica pode ser dividido em cinco etapas, as quais podem ser assim esquematizadas:

- (a) **aquecimento:** nessa etapa, o calor de uma fonte externa é fornecido ao material, que tem sua temperatura progressivamente aumentada. A transferência de calor pode ocorrer por contato direto com a chama, por contato com gases aquecidos ou, ainda, por condução através de um corpo sólido.
- (b) **pirólise:** nessa etapa, os diferentes componentes do material orgânico atingem suas temperaturas de decomposição, e começam a liberar uma série de compostos, dentre os quais gases combustíveis como alcanos, alcenos, formaldeído e monóxido de carbono, gases não-inflamáveis como vapor d'água e dióxido de carbono, líquidos (fragmentos de cadeias poliméricas), partículas sólidas como fuligem e cargas minerais, e ainda radicais livres. No caso específico do PVC, essa etapa é marcada pela liberação de cloreto de hidrogênio, sendo esse facilmente detectável por meio de seu odor característico mesmo em baixas concentrações, servindo como um alarme no caso de incêndio.

As diferentes combinações dessas diversas substâncias formadas na etapa de pirólise dá origem à fumaça. Na maioria dos casos, a pirólise ocorre por meio de um mecanismo de radicais livres, principalmente hidrogênio e hidroxila, os quais são altamente reativos.

- (c) **ignição:** essa etapa é marcada pela migração dos produtos da pirólise para a superfície do material, onde entram em contato com o oxigênio, formando uma região chamada de *zona de queima gasosa*. Nessa região, as condições de temperatura e concentração de gases combustíveis e oxigênio atingem níveis que permitem a ignição por uma fonte externa de calor (denominado *ponto de fulgor*), ou ainda, se a temperatura for suficientemente alta, por auto-ignição (denominado *ponto de ignição*). Essas temperaturas são determinadas por meio do método de ensaio ASTM D-1929 (método de ensaio para determinação da temperatura de ignição de plásticos).

- (d) **combustão e propagação:** nessa etapa, os radicais livres formados na etapa de pirólise desencadeiam reações de combustão altamente exotérmicas, cujo calor liberado sustenta um mecanismo de *retroalimentação térmica*, responsável por sustentar o processo de pirólise e ignição enquanto houver material combustível disponível. Nessa etapa o fogo se propaga pela superfície do material, atingindo outras regiões e tornando o processo de queima irreversível.
- (e) **extinção:** uma vez que o fogo se alastra por todas as regiões do material, as quantidades de combustível e oxigênio (caso o sistema seja fechado) diminuem até um ponto em que o calor gerado no processo de combustão é insuficiente para sustentar o mecanismo de retroalimentação térmica, fazendo com que o processo de queima entre em seu estágio final.

A ASTM E-176 (terminologia aplicada a ensaios de chama) traz algumas definições de termos importantes para a compreensão desse assunto:

- **combustível:** material capaz de sofrer combustão. O termo combustível, entretanto, deve ter seu uso restringido à designação de condições específicas de exposição à chama. A ASTM E-176 cita, como exemplo, que materiais de construção devem ser considerados combustíveis apenas se forem passíveis de sofrer combustão exposta ao ar, em condições de pressões e temperaturas que possam ocorrer em condições reais de incêndio em um edifício. Outros materiais que possam não ser combustíveis em certas condições podem sê-lo em condições de alta exposição ao oxigênio ou altas temperaturas.
- **inflamável:** capaz de queimar quando exposto à chama, sob condições específicas.
- **resistência à chama:** propriedade de um material ou componente de resistir ao fogo ou fornecer proteção ao mesmo.
- **retardante à chama:** termo aplicado a aditivos ou revestimentos que, quando adicionados a materiais combustíveis, retardam a ignição, a combustão e a propagação de chama do mesmo quando exposto ao fogo.

As resinas de PVC, devido à presença do átomo de cloro, possuem como características inerentes a capacidade de inibição da propagação de chama e de auto-extinção. Por auto-extinção entende-se a capacidade de um material de cessar a combustão, imediatamente após a remoção da fonte de calor ou da chama. A determinação dessa propriedade é realizada por meio de ensaios de queima sob condições controladas, tais como as especificadas nas normas UL-94 (ensaio de flamabilidade de materiais plásticos

em dispositivos e produtos), além das normas ASTM D-635 (método de ensaio para determinação da taxa de queima e/ou extensão e tempo de queima de plásticos auto-suportados na posição horizontal) e ASTM D-3801 (método de ensaio para medida comparativa das características de queima de plásticos sólidos na posição vertical). Uma medida da tendência de inflamabilidade pode ser conseguida por meio da determinação da mínima concentração de oxigênio (em uma mistura O_2/N_2) necessária para a sustentação da combustão (ASTM D-2863), ensaio esse conhecido como “Índice de Oxigênio”.

Essas características inerentes às resinas de PVC são decorrentes do efeito de captura e estabilização dos radicais livres formados na etapa de pirólise, por meio da liberação de radicais cloreto no processo de decomposição do polímero PVC, com conseqüente redução do efeito de propagação da reação de combustão. Devido à presença de óleos plastificantes, as formulações de PVC flexível são mais susceptíveis ao fogo que as formulações rígidas, uma vez que o teor de cloro na massa do produto é menor no primeiro caso.

Alguns aditivos podem ser classificados como retardantes de chama ou supressores de fumaça. Os retardantes de chama reduzem a capacidade de propagação da chama e aumentam a tendência do PVC para a auto-extinção. Nessa classe de aditivos destacam-se os compostos de antimônio, as parafinas cloradas e os plastificantes fosfatados. Todos esses aditivos agem principalmente na etapa de pirólise, capturando e estabilizando os radicais livres formados e evitando a propagação da reação de combustão. Os compostos fosfatados possuem ainda o efeito de formação de uma camada protetora na superfície do material durante o processo de combustão, camada essa que age como barreira de isolamento entre os gases combustíveis provenientes do material polimérico em decomposição e o oxigênio atmosférico, impedindo a continuidade do processo de queima.

Os supressores de fumaça, por sua vez, além da redução da combustibilidade, liberam gases ou vapores que diluem os produtos formados durante a queima do PVC. Os principais aditivos supressores de fumaça empregados em formulações de PVC são a alumina trihidratada (ATH), o borato de zinco e os estانات de zinco (hidratados e anidros), os quais, quando expostos a altas temperaturas, decompõe-se endotermicamente, ou seja, absorvendo grande quantidade de energia da chama, e liberando vapor de água, o qual dilui o oxigênio necessário à manutenção da combustão, bem como os gases de combustão. Os estانات de zinco são particularmente eficientes em formulações de produtos rígidos, uma vez que atuam também nos mecanismos de formação de fumaça, em meio à fase gasosa da combustão em curso.

27. Outros aditivos

27.1. Fosqueantes

Alto brilho é uma característica normalmente conseguida em produtos moldados com compostos de PVC rígidos e flexíveis. Em algumas aplicações, tais como em compostos para mangueiras especiais, solados de calçados e alguns laminados, a aparência fosca ou sedosa da superfície dos mesmos é extremamente desejável.

A redução no brilho superficial pode ser conseguida de duas maneiras:

- (a) Por meio de alteração nas condições de processamento, particularmente redução da temperatura de extrusão ou mesmo resfriamento brusco do produto logo na saída da matriz de extrusão. Nessas condições, induz-se a formação de microdefeitos na superfície do produto, os quais alteram a rugosidade superficial e provocam a redução do brilho pelo espalhamento da luz incidente em todas as direções. Porém, em alguns casos, é difícil obter regularidade da intensidade do efeito, em função da própria oscilação das condições de processo. Além do mais, ocorre aumento da incidência de defeitos indesejáveis, tais como fratura da superfície do produto extrudado, ou ainda queda da resistência ao impacto em produtos rígidos.

- (b) Por meio da incorporação de aditivos específicos, conhecidos como fosqueantes, agentes de redução de brilho superficial ou ainda “agentes de matagem”. Agentes fosqueantes típicos são copolímeros acrílicos de alto peso molecular, algumas sílicas precipitadas, além de resinas de PVC de altíssimo peso molecular médio (valor $K > 100$), obtidas mediante a polimerização de cloreto de vinila na presença de agentes formadores de ligações cruzadas. O efeito dessas três classes de aditivos é basicamente o mesmo, ou seja, indução de microdefeitos superficiais, os quais provocam reflexão da luz incidente em todas as direções. Copolímeros de etileno e acetato de vinila (baixos teores de acetato de vinila) podem também ser utilizados como agentes de redução de brilho superficial. Também induzem a formação de microdefeitos superficiais no produto acabado, em função da baixa miscibilidade com a resina de PVC.

As resinas de PVC de altíssimo valor K são particularmente interessantes porque, quando incorporadas em teores entre 10 e 30 pcr em substituição à resina de PVC convencional, permitem obter uma superfície de excelente acabamento e redução de brilho resistente ao contato com superfícies metálicas aquecidas. Desse modo, pode-se conseguir produtos de acabamento fosco ou sedoso mesmo em processos de moldagem como injeção ou calandragem, principalmente em compostos flexíveis. Podem também ser utilizadas em compostos rígidos. Apesar do altíssimo valor K , essas resinas apresentam um limitado grau de plastificação, possibilitando excelente mistura com a resina de PVC convencional, o que resulta em boas propriedades mecânicas do produto acabado em função do alto grau de homogeneidade estrutural.

Copolímeros acrílicos de alto peso molecular são também bastante eficientes, sendo particularmente utilizados em compostos rígidos. Já as sílicas precipitadas agem em função do diâmetro de partícula extremamente fino. Devido à natureza inorgânica, podem influenciar negativamente a resistência mecânica do produto final, principalmente no caso de compostos rígidos.

Algumas definições de interesse, segundo o Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa, referentes ao aspecto de produtos transformados:

- **transparente:** que se deixa atravessar pela luz, permitindo a visão dos objetos;
- **translúcido:** que se deixa atravessar pela luz, sem permitir que se vejam os objetos;
- **opaco:** que não deixa atravessar a luz, que não é transparente, turvo;
- **brilhante:** que brilha, reluzente;
- **fosco:** sem brilho.

27.2. Agentes para aumento da temperatura de distorção ao calor (HDT)

Esses aditivos são polímeros cuja temperatura de transição vítrea (T_g) é superior à exibida pelo polímero PVC, que é de aproximadamente 87°C. Esses polímeros exibem miscibilidade completa com o PVC, possibilitando o aumento da temperatura de amolecimento Vicat (ASTM D-1525) e da temperatura de distorção ao calor (HDT, ASTM D-648) em alguns graus, permitindo sua utilização em aplicações críticas, como por exemplo frascos para envase a quente e perfis técnicos especiais.

Polímeros utilizados com essa finalidade são os copolímeros α -metilestireno-estireno-acrilonitrila, α -metilestireno-estireno-acrilonitrila-butadieno e alguns copolímeros acrílicos especiais, tais como aqueles cujo comonômero é a glutarimida, sendo esses os mais eficientes, de acordo com a literatura.

Vale lembrar também que o aumento da temperatura de amolecimento Vicat e do HDT pode ser conseguido por meio da incorporação de cargas funcionais e reforços ao composto. Entretanto, essa alternativa não permite a obtenção de compostos transparentes, além de poder provocar efeitos adversos, como piora da processabilidade, redução da resistência ao impacto e aumento do peso específico do composto.

27.3. Desmoldantes

Peças plásticas moldadas por injeção, incluindo as moldadas com compostos rígidos e flexíveis de PVC, possuem tendência a aderir às paredes internas do molde, dificultando sua extração. Para minimizar essa tendência, alguns transformadores aplicam desmoldantes nas paredes internas do molde, normalmente via *spray*, os quais reduzem essa tendência de adesão e facilitam a extração da peça moldada.

Esse tipo de operação requer a interferência do operador do equipamento de processamento, além de tornar praticamente obrigatória a limpeza da superfície da peça caso a mesma deva passar por processos posteriores de pintura, impressão ou mesmo adesão.

Outra alternativa é a incorporação de agentes desmoldantes como um dos ingredientes da formulação do composto, conhecidos nesse caso como *agentes desmoldantes internos*. Quimicamente, esses aditivos são misturas de lubrificantes internos e externos, normalmente com formulação de caráter proprietário, incluindo, por exemplo, estearato de cálcio, monoestearato de glicerila, ceras de polietileno, óleos de silicone, amidas graxas e ésteres complexos diversos. Tanto que, na prática, esses aditivos possuem também, muitas vezes, efeito lubrificante, antiestático, deslizante, antibloqueio e até mesmo redutor de viscosidade, no caso de pastas. Por esse motivo, um balanceamento dos componentes da formulação do composto deve ser realizado quando da incorporação desses aditivos à mesma.

28. Blendas de PVC com outros polímeros

28.1. Blendas poliméricas: importância, definições e conceitos

O desenvolvimento de novos materiais plásticos nem sempre requer o processo de síntese de novos polímeros para satisfazer as demandas de propriedades desejadas. A mistura de polímeros já existentes comercialmente pode ser uma alternativa bastante rápida e economicamente mais viável para essa finalidade.

O termo tecnológico **blendas poliméricas** é utilizado para descrever misturas de polímeros desenvolvidas com o objetivo de gerar novas propriedades e características otimizadas. Esse termo originou-se do aporuguesamento do inglês *polymer blends*.

As blendas poliméricas são desenvolvidas misturando-se componentes poliméricos numa determinada composição, em que o segundo componente da mistura não é considerado aditivo, uma vez que sua concentração é significativa. Definições acadêmicas estabelecem que a adição de um polímero a outro só é considerada uma blenda polimérica quando a concentração mínima dos componentes é superior a 2% em massa.

A tecnologia de desenvolvimento de blendas poliméricas atingiu tal estágio nos últimos anos que, na década de 90, sua produção foi equivalente a 30% da produção mundial de plásticos. A expectativa atual é que essa marca seja facilmente superada na presente década, pois seu crescimento de produção encontra-se em torno de 9% ao ano.

As propriedades das blendas poliméricas são geralmente intermediárias às dos componentes avaliados em separado. As principais propriedades buscadas com o desenvolvimento de blendas poliméricas são: aumento de resistência ao impacto, melhoria de processabilidade, aumento de rigidez/temperatura de distorção térmica e redução de inflamabilidade. Por exemplo, a incorporação de borrachas (elastômeros) em plásticos frágeis (quebradiços) sob condições de impacto, pode proporcionar um aumento significativo na resistência ao impacto de determinados plásticos, tais como PVC, poliestireno, etc.

O custo é outro aspecto freqüentemente considerado no desenvolvimento de blendas poliméricas. A escolha adequada dos componentes da blenda polimérica pode proporcionar uma redução de custo do composto final e/ou do produto a ser moldado com esse composto.

As blendas poliméricas podem ser obtidas por meio da mistura dos componentes poliméricos no estado fundido/amolecido, em solução ou mesmo durante a síntese de um deles. O processo mais utilizado tecnologicamente é a mistura dos polímeros no estado fundido/amolecido, utilizando-se uma extrusora ou qualquer outro equipamento com boa eficiência de mistura. O principal desafio no processo de desenvolvimento de blendas poliméricas é encontrar as condições de mistura que satisfaçam os requisitos para processamento de cada um dos polímeros constituintes da blenda. As condições de temperatura e pressão e as características de ferramentas (roscas, matrizes, moldes, dentre outras) utilizadas na preparação e na moldagem da blenda muitas vezes são diferentes daquelas usadas quando cada componente da blenda é processado isoladamente. Encontrar as melhores condições que satisfaçam simultaneamente cada componente na preparação da blenda torna-se, assim, uma tarefa de difícil execução.

Os polímeros utilizados para o desenvolvimento de uma blenda polimérica podem não proporcionar as características desejadas para sua aplicação. Não é raro o caso em que as propriedades da blenda são inferiores às dos próprios componentes poliméricos em separado. Blendas desse tipo são conhecidas como **incompatíveis**, ou seja, não existe afinidade suficiente entre os

polímeros utilizados para desenvolver a blenda polimérica com as propriedades desejadas. Tecnicamente essas blends não apresentam utilidade; entretanto, a incorporação de um terceiro componente polimérico adequado, em proporção menor, pode tornar a mistura compatível. Esse terceiro componente, denominado agente compatibilizante, tem a função de aumentar a afinidade dos polímeros originais constituintes da blenda. Portanto, o estado de compatibilidade da blenda polimérica pode ser alterado por meio da escolha adequada do agente compatibilizante. Por exemplo, é sabido científica e tecnologicamente que o PVC não apresenta qualquer afinidade com o polietileno(PE) e que, portanto, a blenda constituída desses polímeros certamente seria incompatível. Se for adicionada uma pequena quantidade de polietileno clorado à mistura PVC/PE, este certamente melhorará o estado de compatibilidade da blenda, pois o polietileno clorado apresenta características de poliolefinas como o PE e, além disso, possui uma estrutura molecular semelhante à do PVC em razão da presença do cloro.

A mistura de dois ou mais polímeros geralmente forma uma blenda polimérica opaca ou, na melhor das hipóteses, translúcida, devido ao fenômeno de separação de fases, mesmo quando um ou todos os componentes são transparentes no estado isolado. A blenda só será transparente se ambos os componentes forem transparentes em seu estado puro e se formarem uma mistura equivalente a uma solução, ou seja, formarem somente uma única fase. Esse estado de mistura de polímeros em que ocorre a formação de uma única fase é denominado miscível. Por exemplo, a mistura de PVC com borracha nitrílica (NBR) forma uma blenda completamente transparente, portanto miscível, para determinados tipos de NBR. Existe uma única exceção a essa regra, ou seja, sistemas em que ambos os polímeros não formam uma única fase, porém seus índices de refração são iguais. Nesse caso a blenda será transparente, mas não será miscível. Um exemplo clássico dessa exceção é a mistura de PVC com terpolímeros metacrilato de metila-butadieno-estireno (MBS), em que o MBS é utilizado como modificador de impacto do PVC para a fabricação de produtos transparentes. Por outro lado, as blends opacas são sempre consideradas imiscíveis devido ao fenômeno de separação de fases dos componentes da mistura. O estado de miscibilidade é, portanto, determinado pela formação de uma (miscível) ou mais fases (imiscível) pelos componentes das blends poliméricas. A plastificação de um polímero rígido por um outro flexível geralmente exige que exista miscibilidade entre esses polímeros, ou seja, um plastificante polimérico

deve se solubilizar no polímero rígido formando uma blenda completamente miscível.

Os fenômenos de compatibilidade e de miscibilidade que ocorrem no desenvolvimento de uma blenda polimérica devem ser analisados de forma distinta. A compatibilidade pode ocorrer independentemente do estado de miscibilidade, pois a primeira só está relacionada com a propriedade desejada e obtida por meio do desenvolvimento da blenda. Por exemplo, uma blenda é considerada compatível se suas propriedades atingirem o desempenho desejado; caso contrário, ela será considerada incompatível. Essa análise independe da obtenção de uma blenda miscível ou imiscível. Assim sendo, uma blenda pode ser imiscível e compatível, assim como pode ser miscível e incompatível.

28.2. Critérios para seleção de polímeros e elastômeros para formação de blendas com PVC

Apesar de sua extensa versatilidade, os compostos de PVC exibem limitações que podem fazer necessária a incorporação de outros polímeros nas formulações rígidas e flexíveis, em geral para aplicações especiais que eventualmente permitam maiores custos em relação aos compostos tradicionais.

Em virtude da extensa disponibilidade de polímeros e elastômeros passíveis de ser utilizados em blendas com o PVC, a seleção dos mesmos deve seguir alguns critérios básicos, mencionados a seguir:

Pré-mistura com o PVC

O polímero ou elastômero candidato a formar blenda deve ser fácil e homoganeamente misturável com a resina de PVC. A forma de apresentação do mesmo deve ser preferencialmente pó, uma vez que a mistura de grânulos com o composto de PVC em pó é complexa em função da tendência de segregação.

Características de fluxo

O polímero ou elastômero candidato a formar blenda deve apresentar características de fluxo e ponto de amolecimento em uma faixa compatível com o PVC.

Miscibilidade

O polímero ou elastômero candidato a formar blenda deve ser miscível ou, na pior hipótese, parcialmente miscível com o PVC na proporção de mistura, de modo a evitar perda de propriedades em geral, particularmente propriedades mecânicas e transparência.

Uma regra prática simples para determinação do grau de miscibilidade entre o PVC e polímeros/elastômeros transparentes é a avaliação da transparência da mistura final. Polímeros e elastômeros miscíveis com o PVC formam misturas também transparentes, enquanto um dos primeiros sinais de imiscibilidade é o embaçamento da mistura final, podendo chegar à completa perda de transparência pela formação de fases segregadas.

Processamento

A blenda deve ser processada preferencialmente em condições similares às utilizadas para o processamento dos compostos convencionais de PVC.

Propriedades

A incorporação do polímero ou do elastômero candidato a formar blenda com o PVC deve trazer melhoria das propriedades para as quais o mesmo foi selecionado, ou seja, deve haver a formação de uma blenda compatível. Por exemplo, espera-se que poliuretanos termoplásticos, caracterizados pela excelente resistência à abrasão, promovam a melhoria dessa propriedade quando incorporados aos compostos de PVC.

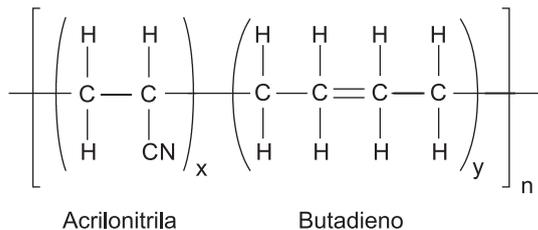
Custo

O fator custo não pode ser esquecido na seleção de um polímero ou elastômero candidato a formar blenda com o PVC. Espera-se que, se houver incremento de custo da formulação do composto de PVC pela incorporação do polímero ou elastômero, esse seja compensado pelo ganho em processabilidade ou propriedades específicas.

28.3. Blendas comerciais de PVC

28.3.1. Blendas de PVC com borracha nitrílica (NBR)

As borrachas NBR são os principais elastômeros utilizados como modificadores poliméricos de compostos de PVC. Esses elastômeros são obtidos por meio da copolimerização em emulsão de acrilonitrila e butadieno, formando copolímeros estatísticos com a seguinte estrutura:



As propriedades das borrachas NBR variam basicamente em função de:

- **teor de comonômeros**, principalmente acrilonitrila (responsável pelo caráter polar, ou seja, pela miscibilidade com o PVC) e butadieno (responsável pelo caráter elastomérico). Teores típicos de acrilonitrila situam-se ao redor de 33%, com o qual consegue-se excelente miscibilidade com o PVC;
- **peso molecular**, estimado normalmente por meio de viscosidade Mooney: NBR's de baixo peso molecular apresentam viscosidade Mooney na faixa entre 20 e 40, médio peso molecular entre 40 e 70 e alto peso molecular entre 70 e 120. Quanto maior o peso molecular da borracha NBR melhores as características mecânicas do composto obtido, porém maiores as dificuldades de processamento em função da maior viscosidade do fundido;
- **pré-vulcanização**, ou seja, presença de uma rede de macromoléculas ligadas por meio de ligações químicas primárias. Elastômeros pré-vulcanizados apresentam melhores características de modificação das propriedades mecânicas;
- **tamanho de partícula**, que deve ser compatível com a resina de PVC em função da necessidade de incorporação no misturador intensivo. Borrachas NBR para incorporação em compostos de PVC são fornecidos normalmente na forma de pó, ao qual são incorporados agentes de partição (resina de PVC, carbonato de cálcio ou sílica) para evitar aglomeração no transporte e armazenamento.

A incorporação da borracha NBR ao composto de PVC é realizada por meio de processos convencionais de produção de compostos flexíveis. Uma vez que esse elastômero apresenta grande afinidade com os plastificantes utilizados nos compostos flexíveis de PVC, recomenda-se a incorporação do mesmo ao longo do processo de resfriamento, em temperaturas inferiores a 60°C. O contato prolongado da borracha NBR com os plastificantes em temperaturas altas pode levar à formação de aglomerados, extremamente indesejáveis no composto final. Quando esse procedimento não pode ser executado, recomenda-se a incorporação da borracha NBR diretamente no misturador intensivo, após completa absorção dos plastificantes pela resina, por aproximadamente 30 a 60 segundos, seguida de descarga para o resfriador para evitar a formação de aglomerados. O composto assim obtido pode ser granulado em equipamentos convencionais de produção de compostos de PVC, ou utilizado diretamente na forma de *dry blend*.

Borrachas NBR podem ser consideradas plastificantes poliméricos de alto peso molecular, alta permanência e baixa eficiência. A literatura considera que são necessárias 30 partes de NBR para substituir cada 8 partes de DOP em um composto para que se mantenha a mesma dureza. Em função da menor quantidade de plastificante, é normal observar-se o aumento da viscosidade do fundido.

A incorporação de borracha NBR em formulações de compostos de PVC, além de conferir toque mais emborrachado aos mesmos, promove a melhoria das seguintes propriedades:

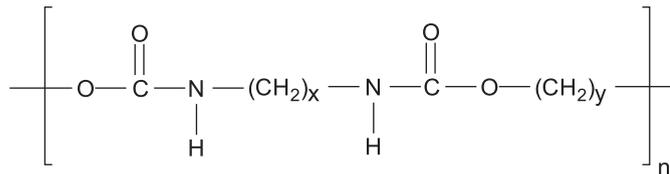
- **propriedades sob tração:** para compostos de mesma dureza, a incorporação de borracha NBR aumenta a resistência à tração e o alongamento na ruptura;
- **resistência à abrasão;**
- **resistência ao rasgamento;**
- **flexibilidade;**
- **resistência a óleos, combustíveis e solventes:** a substituição parcial de plastificantes por NBR promove a melhoria da resistência química do composto, o que é particularmente interessante em mangueiras e solados especiais. A presença da acrilonitrila e a conseqüente polaridade do elastômero confere estabilidade em contato com óleos, solventes e combustíveis apolares;
- **migração e perda de voláteis** são também reduzidas pela substituição de parte dos plastificantes.

Especial atenção deve ser dada à resistência à radiação UV dos compostos de PVC modificados com NBR: em geral, a incorporação de borracha NBR induz maior sensibilidade do composto à radiação UV, que deve ser compensada pela adição de agentes protetores adequados, principalmente em produtos para uso externo.

Blendas de PVC com NBR são utilizadas em produtos especiais de PVC, tais como solados, perfis automotivos, gaxetas, mangueiras, fios e cabos elétricos, pisos, filmes e laminados.

28.3.2. Blendas de PVC com poliuretanos termoplásticos

Poliuretanos termoplásticos (TPU's) são obtidos a partir de reações entre polióis (compostos polihidroxílicos) e diisocianatos, com a seguinte estrutura química básica:



Polióis típicos são baseados em poliésteres hidróxi-terminados, como polietileno adipato, ou ainda poliéteres. Já os diisocianatos mais utilizados são o metileno difenil diisocianato (MDI) e/ou tolueno diisocianato (TDI). Muitos TPU's são sintetizados por meio da junção de dióis de alto peso molecular (de 800 a 2500 g/mol) e dióis de cadeia curta como o 1,4 butanodiol, utilizando-se o MDI como diisocianato. A estrutura final do TPU consiste, então, em segmentos rígidos formados pelo MDI e o diol de cadeia curta, gerando domínios cristalinos, os quais mantêm unidos domínios amorfos formados pelo diol de cadeia longa.

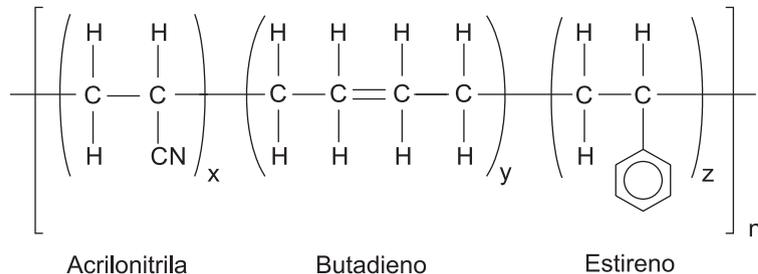
TPU's são utilizados em substituição parcial de plastificantes em compostos para solados e mangueiras especiais, nos quais são desejadas características de alta resistência à abrasão, flexibilidade e resistência à fadiga por flexão. Adicionalmente, melhores propriedades mecânicas são obtidas, particularmente resistência à tração e ao rasgamento. Como no caso das blendas de PVC com borracha NBR, em função da substituição parcial dos plastificantes, o processamento é prejudicado pela maior viscosidade do fundido, além das maiores dificuldades em função da sensibilidade ao calor dos TPU's.

TPU's são ainda sensíveis à hidrólise. Portanto, cuidados especiais de processamento devem ser considerados, podendo ser necessário até mesmo realizar a pré-secagem dos mesmos antes de sua incorporação ao PVC no processo de mistura, que deve ser feita em equipamentos convencionais de preparação de compostos de PVC. A adição do TPU em pó deve ser feita preferencialmente no resfriador ou, como opção, ao final do processo de absorção dos plastificantes pela resina de PVC no misturador intensivo, imediatamente antes da descarga para o resfriador.

28.3.3. Blendas de PVC com ABS

Terpolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) são utilizados tanto como modificadores de impacto de formulações de PVC rígido, como destacado anteriormente, quanto em blendas com resinas de PVC, na forma de compostos rígidos e semi-rígidos.

A estrutura química dos terpolímeros ABS corresponde a:

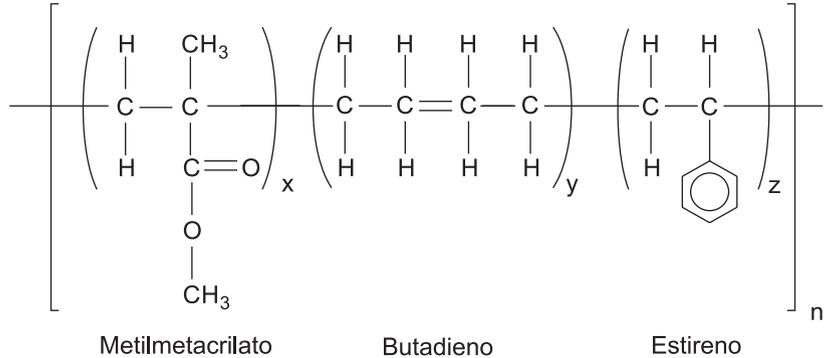


Tais blendas se destacam pelas propriedades individuais de cada um dos constituintes: enquanto o PVC contribui com baixo custo, rigidez, resistência mecânica e retarde à chama, o ABS confere flexibilidade, resistência ao impacto e tenacidade ao sistema. Blendas PVC/ABS, quando comparadas com compostos de PVC, apresentam maior temperatura de distorção ao calor (HDT), baixíssima emissão de voláteis e migração, além de excelente resistência mecânica. Atenção especial deve ser dada à baixa resistência à radiação UV, especialmente em aplicações de uso externo.

A principal aplicação das blendas PVC/ABS se dá na calandragem de laminados rígidos e semi-rígidos destinados à termoformagem de produtos profundos, para os quais compostos tradicionais de PVC não apresentam elasticidade e extensibilidade suficientes durante a conformação.

28.3.4. Blendas de PVC com MBS

Terpolímeros de metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS)¹³ são utilizados como modificadores de impacto de formulações de PVC rígido, como destacado anteriormente. A estrutura química dos terpolímeros MBS corresponde a:



A principal aplicação das blendas PVC/MBS se dá na formulação de compostos de PVC transparentes destinados ao sopro de frascos e embalagens, bem como para a calandragem de laminados rígidos destinados à termoformagem de embalagens.

De maneira análoga aos terpolímeros ABS, os terpolímeros MBS também apresentam baixa resistência à radiação UV. Por esse motivo, as formulações de PVC que contenham esse terpolímero não devem ser destinadas a aplicações para uso externo.

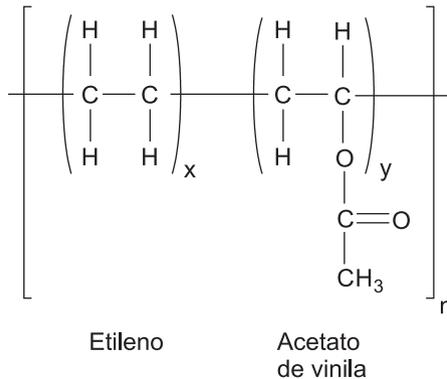
28.3.5. Blendas de PVC com copolímeros contendo etileno

Blendas de PVC com polietilenos não apresentam aplicação prática devido à total imiscibilidade e incompatibilidade entre esses dois polímeros: enquanto o PVC tem caráter fortemente polar, os polietilenos são polímeros altamente apolares. Como consequência, um polímero segrega o outro, formando blendas absolutamente imiscíveis, que nesse caso são incompatíveis, isto é, com nenhuma resistência mecânica.

13. O termo recomendado é terpolímero metacrilato de metila-butadieno-estireno, porém o termo grafado é comumente utilizado.

Copolímeros de etileno com acetato de vinila (EVA)

Copolímeros de etileno com acetato de vinila, por sua vez, podem apresentar melhor miscibilidade com as resinas de PVC, em função do caráter polar do acetato de vinila. Esses copolímeros estatísticos apresentam a seguinte estrutura química:



Copolímeros de EVA com menos de 50% de acetato de vinila apresentam baixa miscibilidade com o PVC e são utilizados basicamente como agentes de fosqueamento de compostos de PVC flexível: devido à baixa miscibilidade, o EVA “quebra” a superfície homogênea do PVC, levando à perda do brilho.

Copolímeros de EVA com teores de acetato de vinila superiores a 50%, por sua vez, apresentam maior miscibilidade com o PVC, podendo substituir parcialmente plastificantes monoméricos em compostos especiais para solados, mangueiras, laminados e isolamento de cabos elétricos, para aplicações nas quais se deseja maior resistência à migração e à extração, bem como maior resistência química.

A incorporação do copolímero EVA ao composto de PVC deve ser realizada somente no resfriador, em temperaturas inferiores a 60°C, uma vez que em outras condições o mesmo é amolecido por efeito da temperatura do misturador intensivo e da presença de plastificantes. Quando incorporados ao composto diretamente no misturador intensivo, existe grande risco da formação de aglomerados.

Copolímeros de etileno-acetato de vinila-monóxido de carbono (EVACO)

Copolímeros de etileno e acetato de vinila com mais de 15% de monóxido de carbono como terceiro comonômero apresentam excelente miscibilidade com PVC, superior inclusive à dos copolí-

meros de etileno com alto teor de acetato de vinila. São também utilizados como substituintes parciais de plastificantes em compostos flexíveis de PVC, com o intuito de se obterem melhores características de permanência e resistência a agentes químicos em aplicações como laminados, solados, mangueiras e revestimento de fios e cabos especiais.

A mistura desses copolímeros com a resina de PVC no processo de preparação do composto deve seguir as mesmas recomendações e cuidados que os prescritos para os EVA's.

28.3.6. Outros polímeros e elastômeros miscíveis e compatíveis com o PVC

Polietileno clorado (CPE)

Polietilenos clorados são utilizados principalmente como modificadores de impacto de formulações rígidas de PVC, como discutido anteriormente no capítulo 17. Entretanto, CPE's com teores de cloro da ordem de 42% podem ser utilizados em blendas com PVC nas quais este último é o menor constituinte, para a fabricação de laminados especiais isentos de migração (pela ausência de plastificantes líquidos), com alta resistência mecânica e química, além de excelente resistência ao intemperismo.

Polimetilmetacrilato¹⁴ (PMMA)

O polimetilmetacrilato e outros polímeros acrílicos são utilizados principalmente como auxiliares de processamento e modificadores de impacto em formulações rígidas de PVC, como discutido nos capítulos 18 e 17. Entretanto, a literatura indica que blendas flexíveis PVC/PMMA exibem reduzida migração de plastificantes e alta resistência à abrasão em laminados especiais.

Terpolímeros de acrilonitrila-estireno-éster acrílico (ASA)

Esses terpolímeros podem ser utilizados em blendas rígidas de PVC para aplicações nas quais se necessita alta resistência ao intemperismo, como modificador de impacto.

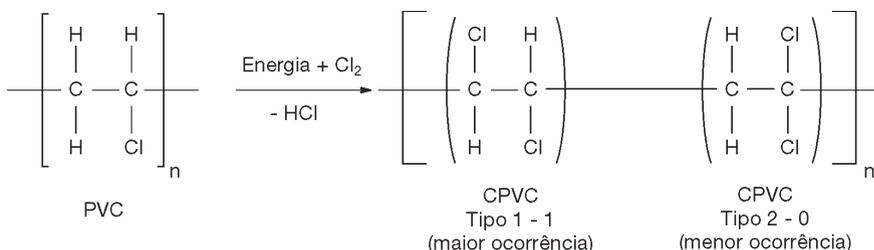
14. O termo recomendado é "poli (metacrilato de metila)", porém o termo polimetilmetacrilato é comumente utilizado.

29. CPVC

CPVC ou policloreto de vinila clorado é o nome dado às resinas termoplásticas produzidas pela pós-cloração de resina de PVC.

O processo de pós-cloração é realizado através de reações via radicais livres, tipicamente iniciadas pela aplicação de energia térmica ou ultravioleta. Em um processo típico, gás cloro é forçado a passar em contra-corrente com a lama de resina de PVC proveniente do reator de polimerização e, uma vez decomposto em radicais cloro, substitui parte dos átomos de hidrogênio presentes nas cadeias do PVC, aumentando o teor de cloro do polímero base de 56,7% para valores tipicamente entre 63% e 68%, podendo atingir até mesmo valores tão altos quanto 73,2%, o máximo teor de cloro teoricamente substituível no PVC.

O valor K da resina de CPVC obtida ao final do processo é função do valor K da resina de PVC utilizada como base.



O esquema mostra que dois tipos de unidades repetitivas de CPVC podem ser formadas, dependendo da posição do segundo átomo de cloro na mesma. A estrutura do tipo 1 - 1 é mais comumente encontrada que a do tipo 2 - 2, uma vez que o átomo de hidrogênio mais lábil, ou seja, mas facilmente subtraível da molécula, é exatamente aquele ligado ao átomo de carbono adjacente ao primeiro átomo de cloro que já se encontra na cadeia do PVC.

O principal efeito do aumento do teor de cloro nas cadeias do PVC é o aumento das forças de atração intermoleculares, promovendo assim aumento das propriedades térmicas, como por exemplo o ponto de amolecimento Vicat e a temperatura de distorção ao calor (HDT), bem como a resistência química a agentes diversos e a resistência ao fogo. A tabela 21 apresenta, de forma comparativa, propriedades de resinas de PVC versus resinas de CPVC.

Tabela 21 Comparativo de propriedades de resinas de PVC versus resinas de CPVC

Propriedade	PVC homopolímero	CPVC (típico)	CPVC (máximo teor de cloro teórico)
Teor de cloro (%)	56,8	63 - 68	73,2
Densidade (g/cm ³)	1,40	1,52 - 1,59	1,70
Temperatura de transição vítrea, T _g (°C)	80 - 84	99 - 123	175
Temperatura máxima de serviço em uso contínuo (°C)	65	90	-
Temperatura máxima de serviço em uso intermitente (°C)	80	110	-

Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC technology.

As principais aplicações do CPVC encontram-se em tubos e conexões para condução de água quente e fluidos industriais, chapas, tarugos e outros produtos para conformação de tanques, placas, elementos de dutos, filtros, válvulas e bombas, ou mesmo como aditivo em formulações de compostos de PVC, substituindo parte da resina convencional, visando melhoria de propriedades térmicas e resistência química.

Sua inércia química, particularmente frente à corrosão galvânica, aliada à resistência à temperatura, faz do CPVC um material bastante utilizado em sistemas de combate a incêndio, tais como aqueles utilizados na alimentação de *sprinklers*.

30. Noções de reologia

30.1. Definições

A palavra reologia (do grego “rheos”, que significa fluxo ou escoamento) foi criada por Bingham, e corresponde ao estudo do comportamento da matéria em função das deformações e das tensões atuantes sobre a mesma.

O estudo da reologia não é o objetivo principal desse livro, porém a definição de alguns termos se faz necessária para a compreensão de alguns aspectos a serem abordados mais adiante.

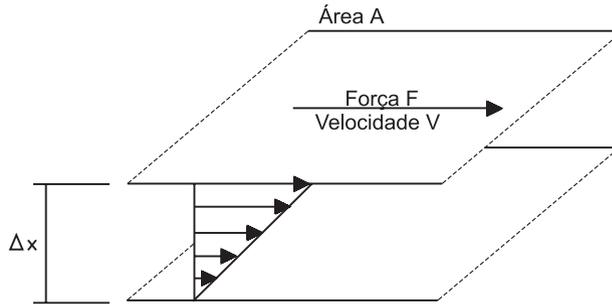
30.2. Parâmetros importantes em Reologia

Tensão de cisalhamento

Considere-se dois planos, como na figura 37. Ao se manter fixo o plano inferior e movimentar-se o plano superior, um corpo que esteja posicionado entre eles sofrerá um tipo de deformação conhecido como **cisalhamento**. A deformação por cisalhamento, em configurações de geometria muito mais complexa que a mostrada na figu-

ra 37, é comum em uma série de situações no processamento do PVC, tais como no interior do cilindro de uma extrusora por ação da rosca, entre os cilindros de uma calandra ou, ainda, na folga entre a faca e o suporte em um processo de espalmagem de plastisol.

Figura 37 Cisalhamento de um corpo entre dois planos paralelos



A tensão de cisalhamento (τ) corresponde à relação entre a força aplicada para deformar o corpo e a área de aplicação da mesma:

Equação 19

$$\tau = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{m^2} \text{ ou Pascal (Pa)} \right]$$

Taxa de cisalhamento

A aplicação de força de cisalhamento sobre um corpo pode provocar deformação no mesmo. Essa deformação é maior na região imediatamente adjacente à placa em movimento e igual a zero na região em contato com a placa imóvel, o que provoca um gradiente de deformação ao longo da folga entre as placas Δx , ou seja, diferentes deformações entre as camadas do corpo. Nessa situação simplificada, a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, expressão desse gradiente de deformações, pode ser calculada em função da velocidade de deslocamento da placa superior e da folga entre as placas:

Equação 20

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta V}{\Delta X} \left[s^{-1} \right]$$

Verifica-se que quanto maior o diferencial de velocidade ou menor a folga entre as superfícies em movimento, maior a taxa de cisalhamento imposta ao material.

30.3. Viscosidade e comportamento dos fluidos

Viscosidade é a medida da resistência de um líquido ao escoamento. Assim, uma substância é dita viscosa quando apresenta grande resistência ao escoamento. A viscosidade é dependente de uma série de fatores, tais como natureza do material, composição e temperatura.

A viscosidade aparente de uma substância (η) pode ser determinada a partir da relação entre a taxa de cisalhamento imposta à mesma ($\dot{\gamma}$) e a tensão de cisalhamento (τ) resultante pela resistência ao escoamento:

Equação 21

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ [Pa.s ou Poise]}$$

Na verdade, a viscosidade de qualquer substância depende diretamente da taxa de cisalhamento imposta, como expresso pela equação:

Equação 22

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$$

onde K é uma constante e n é conhecido como **índice de potências**. Quando $n=1$ a relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento é uma proporção simples direta e a substância é denominada **fluido newtoniano**. Nos fluidos newtonianos a viscosidade é constante ao longo de toda a faixa de taxa de cisalhamento considerada. Alguns fluidos simples como água, álcool e óleos apresentam esse tipo de comportamento. Plastissóis podem apresentar comportamento newtoniano em faixas restritas de taxa de cisalhamento.

Plastissóis e polímeros fundidos, na verdade, apresentam comportamento de escoamento não-newtoniano, devido à interação entre partículas (no caso de plastissóis) e moléculas (no caso de polímeros fundidos), podendo sofrer alterações em função da intensidade do cisalhamento imposto. Qualquer valor de n diferente da unidade na equação 22 descreve comportamentos nos quais a viscosidade passa a ser também uma função da taxa de cisalhamento.

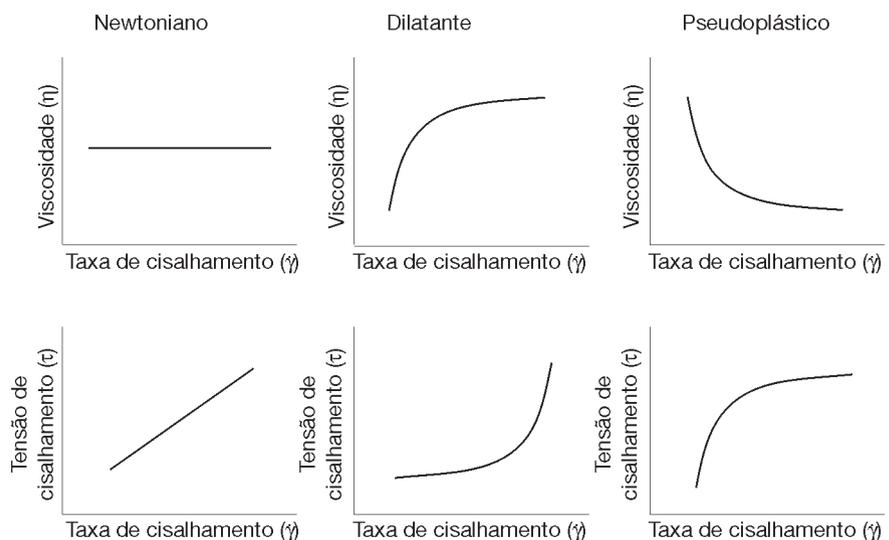
Quando $n<1$ a viscosidade passa a decrescer com o aumento da taxa de cisalhamento, gerando o chamado **comportamento pseudoplástico**. Em termos práticos, quanto maior o cisalhamento imposto ao fluido, menor a viscosidade exibida pelo mesmo, ou seja, maior sua fluidez. Esse comportamento ocorre em diversos tipos de plastissóis e é típico de polímeros fundidos, nos quais a imposição de maiores taxas de cisalhamento promove menor grau de interação (enrosocos) entre as macromoléculas.

Quando $n > 1$ a viscosidade passa a aumentar com o aumento da taxa de cisalhamento, gerando o chamado **comportamento dilatante**. O comportamento dilatante é oposto ao comportamento pseudoplástico: quanto maior o cisalhamento imposto ao fluido, maior sua resistência ao escoamento. Esse comportamento é também comum em plastissóis.

A distinção entre os diversos tipos de comportamento reológico dos plastissóis é função direta das características da resina de PVC utilizada em sua composição. Parâmetros como tamanho médio, distribuição de tamanho e forma das partículas determinam se a resina formará plastissóis com comportamento newtoniano, pseudoplástico ou dilatante. Em termos de uso do plastisol, a ocorrência de comportamento pseudoplástico é extremamente desejável em processos como a espalmagem, em que o aumento da velocidade da linha ou a redução da espessura da camada aplicada sobre o substrato aumenta a taxa de cisalhamento. Entretanto, o balanço entre esse comportamento e o comportamento dilatante deve ser considerado, já que a redução da viscosidade sob efeito de elevadas taxas de cisalhamento pode promover a penetração excessiva do plastisol por entre as tramas do tecido nesse mesmo processo.

A figura 38 mostra comparativamente os comportamentos de fluxo newtoniano, dilatante e pseudoplástico em termos da variação da tensão de cisalhamento e viscosidade em relação à variação da taxa de cisalhamento.

Figura 38 Ilustração dos comportamentos de fluido newtoniano, dilatante e pseudoplástico



Outro tipo de comportamento reológico apresentado por algumas substâncias como graxas e algumas pastas é o chamado comportamento de fluidos de Bingham. Nesse caso, não existe escoamento abaixo de um valor de tensão de cisalhamento mínimo, chamada tensão de cisalhamento crítica. Acima desse valor mínimo de tensão de cisalhamento, o fluido exibe comportamento de fluido newtoniano. A figura 39 mostra graficamente esse tipo de comportamento.

Figura 39 Comportamento de fluxo de fluidos de Bingham



Matematicamente, o comportamento dos fluidos de Bingham pode ser expresso pela seguinte equação:

Equação 23
$$\tau = \eta\dot{\gamma} + \tau_{Mínima}$$

A literatura cita que a indução desse tipo de comportamento em plastissóis pode ser interessante em processos nos quais a pasta é aplicada em superfícies verticais como, por exemplo, revestimento por imersão.

30.4. Comportamentos dependentes do tempo

Algumas substâncias, dentre as quais plastissóis, podem exibir comportamentos de variação da viscosidade em função do tempo, sob aplicação de tensão ou taxa de cisalhamento constante.

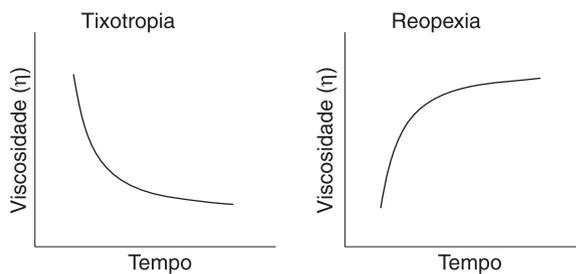
Uma substância cuja viscosidade decresce quando submetida a cisalhamento constante é denominada **tixotrópica**. Esse fenômeno é reversível, ou seja, quando a aplicação do cisalhamento é encerrada, a viscosidade da substância torna a aumentar. A aplicação prática desse comportamento é encontrada em pastas para aplicação por imersão ou espalhamento que, sob efeito de agitação ou cisalhamento, podem ser aplicadas em uma superfície e, sob repouso, não escorrem nem gotejam.

A **reopexia** é definida como o inverso da tixotropia, ou seja, é o fenômeno em que a viscosidade aumenta com a aplicação de

cisalhamento constante. Esse comportamento também é reversível. O fenômeno da reopexia não deve ser confundido com o fenômeno de envelhecimento de plastissóis: nesse último caso, parte do plastificante ou diluentes são absorvidos pelas partículas de resina de PVC durante o armazenamento, com conseqüente aumento da viscosidade da pasta, sendo esse fenômeno irreversível e extremamente indesejável.

A figura 40 mostra gráficos comparativos dos fenômenos de tixotropia e reopexia.

Figura 40 Comportamentos tixotrópico e reopéxico



Todo fluido tixotrópico apresenta também comportamento pseudoplástico, e todo fluido reopéxico apresenta comportamento dilatante. A relação inversa, entretanto, não é válida.

30.5. Efeito da concentração na viscosidade

A viscosidade de suspensões depende diretamente da viscosidade do meio de suspensão e da concentração de sólidos. Por experiência, sabe-se que a viscosidade de uma tinta pode ser reduzida pela adição de um solvente, ou seja, reduzindo-se sua concentração. Fisicamente, o aumento da concentração de uma suspensão promove o aumento do número de partículas dispersas, aumentando a probabilidade de ocorrência de colisões entre as mesmas, resultando em aumento da viscosidade da suspensão. Mesmo em suspensões bastante diluídas, nas quais colisões ocorrem em menor intensidade, observa-se aumento da viscosidade devido ao fenômeno de perturbação do escoamento do meio de dispersão pela presença das partículas em suspensão.

Einstein desenvolveu uma teoria assumindo esferas rígidas em suspensão, de tamanho grande quando comparadas com as moléculas do meio de dispersão e efeitos de inércia desprezíveis. Assumiu ainda que não ocorre escorregamento entre as esferas e

o meio de dispersão, e que a concentração do mesmo é tão baixa que o distúrbio causado por uma esfera em escoamento não afeta as esferas vizinhas. O resultado é a conhecida equação:

Equação 24

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Equação 25

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5V$$

ou

Equação 26a

$$\eta_{sp} = 1 - \eta_{rel}$$

Equação 26b

$$\eta_{sp} = 2,5V$$

onde V é a concentração volumétrica ou fração volumétrica das esferas em suspensão, η_{rel} é a viscosidade relativa e η_{sp} é a viscosidade específica. Essa equação é independente do tamanho das esferas desde que sejam muitas vezes menores que as dimensões do equipamento de medida da viscosidade. Esse modelo proposto por Einstein foi estendido a elipsóides, hastes, discos e esferas não rígidas, sendo importante por ser a base para muitas equações relativas ao comportamento de suspensões de partículas rígidas em líquidos.

Mooney, por sua vez, considerou a adição de esferas rígidas em um sistema de esferas em suspensão, com ocupação de espaços livres, resultando na seguinte equação:

Equação 27

$$\ln \eta_{rel} = \frac{2,5V}{1 - kV}$$

onde k é um fator de interação hidrodinâmico e V é a fração ou concentração volumétrica das esferas. Quando V tende a zero essa equação transforma-se na equação de Einstein já apresentada. Mooney encontrou o valor de 1,35 para k quando as esferas estão no seu empacotamento máximo, correspondente a um volume de ocupação igual a 74,1%.

Na prática, na avaliação da viscosidade de suspensões, nota-se que o comportamento dessas é bem descrito pela equação de Einstein somente em concentrações extremamente baixas (abaixo de 6%). Acima dessa concentração a viscosidade relativa afasta-se rapidamente da equação de Einstein e aproxima-se do valor descrito pela equação de Mooney. Acima de 10 a 20% de concentração volumétrica, a viscosidade relativa aumenta muito rapidamente, sendo necessário o desenvolvimento de modelos mais complexos para sua representação matemática.

Em suspensões comerciais existem ainda outras complicações, tais como formato das partículas distinto de esferas, distribuição de tamanho de partículas, solvatação das partículas pelo meio de dispersão, aglomeração das partículas e presença de cargas elétricas. Por esse motivo, na prática, realiza-se a avaliação viscosimétrica das suspensões como forma de caracterização das mesmas.

30.6. Viscosimetria de plastissóis e compostos de PVC

A viscosidade dos plastissóis sofre a influência de diversos fatores, como quantidade e viscosidade do plastificante utilizado, tamanho e distribuição de tamanho das partículas de resina e quantidade de cargas adicionadas. A avaliação da viscosidade depende da utilização de equipamentos que, por meio da aplicação de uma taxa de cisalhamento conhecida sobre o plastisol, permita o registro do valor de tensão de cisalhamento ou de qualquer outro parâmetro que permita seu cálculo. Dois tipos de equipamentos de geometria simples são amplamente utilizados na avaliação de plastissóis, permitindo a obtenção de uma série de informações importantes sobre o comportamento reológico: um deles é o chamado viscosímetro rotacional (Brookfield), e o outro é o chamado viscosímetro capilar (Severs).

O viscosímetro Brookfield avalia propriedades reológicas de plastissóis sob baixas taxas de cisalhamento, e consiste em uma haste (*spindle*) acoplada a um mecanismo capaz de promover sua rotação em velocidades reguláveis, com monitoramento constante do torque necessário ao movimento. Existem diferentes tipos de *spindles*, sendo sua escolha feita em função da faixa de viscosidade a ser avaliada. O ensaio normalmente consiste na avaliação do torque necessário para girar o *spindle* a velocidades crescentes, sendo que ao final os resultados de torque são convertidos em tensão de cisalhamento e os valores de velocidade de rotação são convertidos em taxa de cisalhamento, em função do *spindle* selecionado.

Os resultados obtidos com esse procedimento são úteis somente para aplicações em baixas taxas de cisalhamento. Uma prática comum que utiliza os resultados obtidos com o viscosímetro Brookfield consiste em encontrar a relação das viscosidades em duas velocidades diferentes, como, por exemplo, 2,5 e 20 rpm. O resultado dessa relação permite inferir de maneira grosseira o

tipo de comportamento do plastisol: se o valor da relação for maior que a unidade, isso significa que o plastisol apresentará comportamento pseudoplástico; se a relação for igual à unidade, o plastisol apresentará comportamento newtoniano; e, finalmente, se a relação for menor que a unidade, o plastisol apresentará comportamento dilatante.

O viscosímetro Severs, por sua vez, avalia o comportamento de plastissóis sob altas taxas de cisalhamento. Consiste em um tubo dotado de um orifício cujas dimensões de comprimento e diâmetro são conhecidas. O plastisol é depositado no tubo e forçado a passar por esse orifício pela aplicação de pressão de nitrogênio ou outro gás comprimido. Variando-se a pressão aplicada sobre o plastisol varia-se a quantidade de material extrudado pelo orifício, geralmente medida em quantidade de massa por tempo. A partir dos valores de pressão do gás é possível calcular a tensão de cisalhamento, e os valores de vazão de material permitem inferir a taxa de cisalhamento aplicada sobre o plastisol. A partir desses valores pode-se determinar a viscosidade aparente do plastisol em cada uma das situações de cisalhamento, obter a curva de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento e determinar o tipo de comportamento do material (pseudoplástico, newtoniano ou dilatante).

Preferencialmente os resultados de viscosimetria em viscosímetros Brookfield e Severs são apresentados em um mesmo gráfico, permitindo a avaliação do comportamento do plastisol em uma faixa ampla de cisalhamento, representando mais adequadamente as variações de processo para os quais a resina possa ser direcionada.

Viscosímetros mais modernos e sofisticados do tipo placas paralelas e cone-placa permitem a avaliação desses e outros parâmetros reológicos de plastissóis, porém são utilizados sempre em complementação aos resultados dos equipamentos mais simples e consagrados.

A avaliação reológica de compostos de PVC na forma de pó ou granulado é realizada em reômetros de torque do tipo Brabender ou Haake ou em reômetros capilares. Reômetros de torque são equipamentos versáteis, que permitem o acoplamento de uma série de dispositivos de mistura e extrusão em uma célula de medida de torque. Por meio desse ensaio é possível determinar o comportamento de gelificação e fusão do composto e, dependendo do dispositivo acoplado, pode-se inclusive obter curvas de tensão de cisalhamento ou viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento, permitindo análises de comportamento reológico do composto plastificado.

Maior detalhamento desses e de outros aspectos teóricos ligados à Reologia podem ser obtidas nas seguintes publicações:

- Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A. (2005). *Reologia de polímeros fundidos*. 2. ed. São Carlos: Editora da UFSCar.
- Dealy, J. M.; Wissbrun, K. F. (1990). *Melt rheology and its role in plastics processing*. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Han, C. D. (1976). *Rheology in polymer processing*. London: Academic Press.
- Manrich, S. (2005). *Processamento de termoplásticos. Rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes*. São Paulo: Artliber Editora.
- McKelvey, J. M. (1982). *Polymer processing*. New York: John Wiley.
- Middleman, S. (1977). *Fundamentals of polymer processing*. New York: McGraw-Hill.
- Navarro, R. F. (1997). *Fundamentos de reologia de polímeros*. Caxias do Sul: Editora da Universidade de Caxias do Sul.
- Pessan, L. A.; Manrich, S. (1987). *Reologia: Conceitos básicos*. São Carlos: Editora da UFSCar.
- Tadmor, Z.; Gogos, C. G. (1979). *Principles of polymer processing*. New York: John Wiley and Sons.

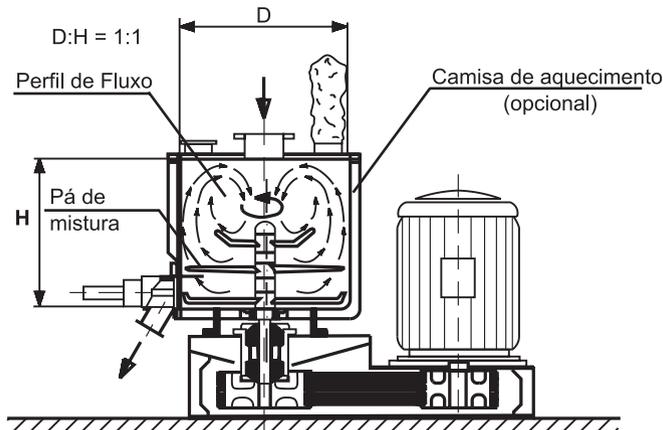
31. Preparação de misturas de resinas de PVC com aditivos

31.1. Compostos de PVC

Conforme discutido anteriormente, a utilização prática de resinas de PVC para a manufatura de produtos, salvo em situações extremamente especiais, demanda sua mistura com aditivos. A mistura da resina de PVC com os aditivos é normalmente realizada em misturadores intensivos do tipo bateadeira, também denominados turbomisturadores ou misturadores de alta velocidade.

Esses misturadores consistem basicamente em uma câmara cilíndrica em cujo fundo são instaladas pás de mistura, para as quais cada fabricante define uma geometria particular. As pás de mistura são movimentadas por motores elétricos potentes, capazes de fazê-las girar em altas velocidades, necessárias para efetiva agitação do sistema e mistura dos componentes. A câmara cilíndrica tem em seu topo uma tampa dotada de aberturas pelas quais os aditivos podem ser inseridos conforme a seqüência de mistura desejada. A figura 41 mostra um esquema de misturador intensivo.

Figura 41 Representação esquemática de um misturador intensivo utilizado na preparação de compostos de PVC



Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC Technology.

As paredes da câmara do misturador, bem como as pás de mistura e demais componentes metálicos que entram em contato com a resina devem ser cromados, para reduzir ao mínimo a tendência de adesão de ingredientes da formulação durante o processo de mistura.

As conseqüências da utilização dos misturadores intensivos para a preparação de compostos de PVC são:

- (a) excelente qualidade e homogeneidade da mistura;
- (b) os ciclos de mistura são normalmente curtos, com altas taxas de produção;
- (c) obtenção de misturas de excelente fluidez;
- (d) possibilidade de transporte pneumático da mistura sem segregação de componentes;
- (e) aumento da densidade aparente da mistura em relação aos componentes isolados, com possibilidade de aumento da produtividade dos equipamentos de processamento;
- (f) possibilidade de eliminação completa da umidade do composto.

O ciclo de mistura recomendado pode ser descrito em função do tipo de composto:

Compostos rígidos

Adição de todos os componentes da formulação no início e mistura em alta velocidade, até que a temperatura da massa atinja entre 120 e 130°C, condição essa necessária para que todos os componentes lubrificantes da formulação (estabilizantes térmicos e lubrificantes sólidos) sofram fusão, revestindo por completo as partículas de resina.

Compostos flexíveis

Adição da resina, lubrificantes sólidos e estabilizantes térmicos no início e mistura em alta velocidade, até que a temperatura da massa atinja entre 80 e 90°C. Nessa faixa de temperatura a resina tem sua porosidade completamente aberta, sendo receptiva à incorporação dos aditivos líquidos e plastificantes, que devem ser lentamente adicionados à mistura em velocidade reduzida. Uma vez que os líquidos são absorvidos pela resina, o que é indicado pela mudança na corrente do motor, a velocidade pode ser novamente aumentada; adicionam-se, então, as cargas minerais, e a mistura é descarregada quando a temperatura da massa atinge entre 110 e 120°C.

A incorporação das cargas minerais pode ser realizada no início da mistura, porém parte dos aditivos líquidos pode ser absorvida por elas, alterando características dos compostos, como por exemplo a dureza.

A temperatura de descarga deve ser cuidadosamente monitorada no caso de compostos flexíveis devido ao risco de pré-gelificação e formação de aglomerados no misturador, o que causaria perda de fluidez do composto.

Compostos rígidos e flexíveis com agentes de expansão na formulação

Esses compostos devem ser preparados seguindo os roteiros apresentados anteriormente, sendo a adição dos agentes de expansão realizada entre 2 e 3 minutos antes da descarga do composto, para evitar decomposição parcial dos mesmos e perda de eficiência.

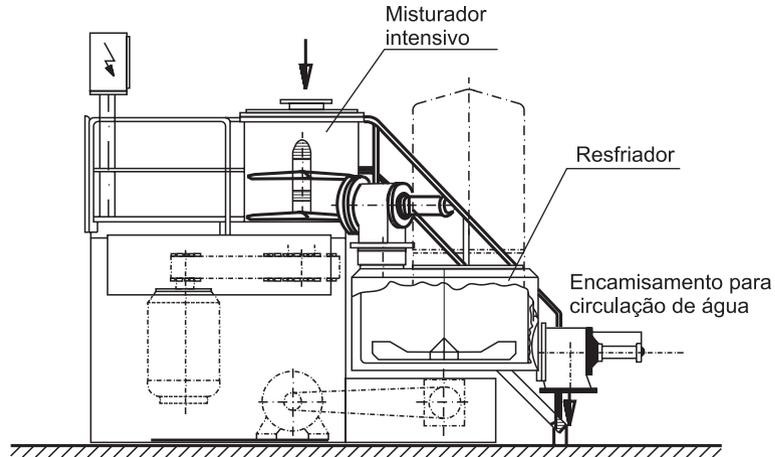
Essa mesma recomendação vale para outros aditivos que possam ser sensíveis ao contato prolongado com a temperatura, tais como pigmentos especiais, cargas de origem vegetal e biocidas.

Vale destacar que esses roteiros de mistura são recomendações baseadas na prática, sendo perfeitamente possível a utilização de metodologias ligeiramente diferentes, dependendo do tipo de composto, dos componentes utilizados na formulação e dos equipamentos disponíveis para a realização da mistura.

Na seqüência do processo de mistura, o composto deve ser resfriado rapidamente até temperaturas em torno de 40 a 50°C, de forma a evitar a formação de aglomerados de difícil manuseio posterior, bem como reduzir a tendência de degradação térmica do composto. O resfriamento é geralmente realizado em resfriadores verticais

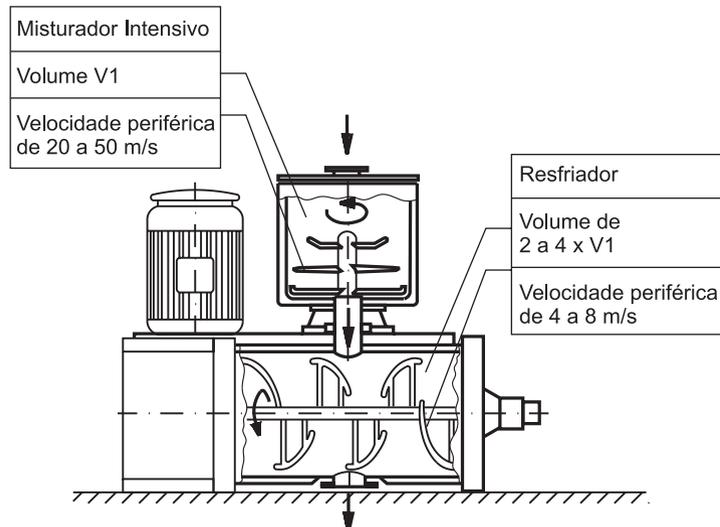
ou horizontais (tipo *Ribbon Blender*), sendo ambos encamisados para circulação de água para troca de calor mais eficiente entre o compostos e as paredes do resfriador. As figuras 42 e 43 mostram esquematicamente combinações de misturadores intensivos com esses dois tipos de resfriadores.

Figura 42 Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo/resfriador vertical



Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC Technology.

Figura 43 Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo/resfriador horizontal (tipo *Ribbon Blender*)



Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC Technology.

Ambos os tipos de resfriadores possuem, tais como os misturadores intensivos, todas as superfícies metálicas cromadas, para evitar aderência de componentes da formulação. Vale destacar ainda que tanto o misturador quanto o resfriador devem possuir partes de fácil acesso e desmontagem, de modo a facilitar a limpeza nas trocas de formulação e, assim, reduzir o tempo das paradas.

O composto assim produzido apresenta-se na forma de pó de fluxo livre, também denominado *dry blend*. Essa forma de apresentação do composto é adequada para uma série de processos de produção, tais como tubos, perfis rígidos, filmes e laminados extrudados ou calandrados.

Para aplicações de compostos flexíveis ou ainda algumas aplicações de compostos rígidos dá-se preferência à utilização dos compostos de PVC na forma granulada. Compostos granulados apresentam melhores características de alimentação em processos como injeção, ou ainda na extrusão de compostos flexíveis em extrusoras de rosca simples. A granulação do composto de PVC é realizada em extrusoras de rosca dupla, extrusoras planetárias ou ainda em misturadores contínuos, também denominados plastificadores.

31.2. Plastissóis, organossóis e outras dispersões de resinas de PVC

31.2.1. Classificação das dispersões de resinas de PVC

Plastissóis

Plastisol é a denominação dada às dispersões de resinas de PVC, obtidas pelos processos de polimerização em emulsão ou micro-suspensão, em líquidos orgânicos, notadamente plastificantes que, de acordo com a aplicação, podem ser formulados para se obter características como atoxicidade, resistência à água, óleos, fungos, dentre outras.

Plastissóis podem exibir um amplo comportamento reológico, dependendo das características da resina de PVC utilizada em sua formulação. Características como tamanho médio, distribuição de tamanho e formato das partículas determinam qual o tipo de comportamento reológico apresentado pelo plastisol.

Organossóis

Organosol é a denominação dada à dispersão de resinas de PVC em meio líquido orgânico, consistindo em uma mistura de plastificantes e solventes. Os solventes geralmente são utilizados na forma de misturas de solventes fracos e fortes, sendo denominados, respectivamente, diluentes e dispersantes.

Dispersantes são compostos polares que possuem forte atração pelas partículas de resina, ajudando em sua dispersão. Cetonas e ésteres de glicóis são dispersantes comumente utilizados em organossóis.

Diluentes são geralmente hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos, de natureza apolar, utilizados no balanço e modificação das características de molhamento e dissolução dos dispersantes, podendo também reduzir o custo e a viscosidade do meio líquido do organosol.

Existem muitas vantagens na utilização de organossóis em relação a resinas solubilizadas em solvente como meio de recobrimento de superfícies:

- (a) para uma mesma viscosidade, a concentração de sólidos do organosol é muito maior que a da resina dissolvida;
- (b) resinas de alto peso molecular podem ser utilizadas, uma vez que não se lida com viscosidade de soluções de polímeros em solventes;
- (c) o uso de solventes de menor custo é possível;
- (d) a taxa de evaporação do organosol é mais rápida devido à menor afinidade do solvente com o polímero.

O ponto de menor viscosidade de um organosol é alcançado com o balanço ideal entre diluentes e dispersantes. O excesso de dispersantes na mistura pode provocar solvatação parcial da resina, com conseqüente aumento da viscosidade, enquanto o excesso de diluentes provoca floculação da resina.

Os organossóis podem ser aplicados por vários métodos de recobrimento para formar filmes sobre substratos, seguidos de aquecimento para fusão da resina e evaporação dos solventes.

Rigissóis

Rigisol é a denominação dada a plastissóis de alto teor de resina e, conseqüentemente, alta dureza final, formulados especialmente para se conseguir baixa viscosidade no processamento. Alguns fatores são importantes para se conseguir esse resultado:

- (a) seleção do tipo de resina de PVC (emulsão ou micro-suspensão), bem como mistura com resinas *blending* para redução da viscosidade do sistema;

- (b) seleção de plastificantes que promovam baixa viscosidade do sistema e características tixotrópicas, de modo que seu teor possa ser reduzido ao mínimo. Alguns plastificantes do tipo éster alifático, para uso em baixas temperaturas, são apropriados para esse caso;
- (c) atenção especial à escolha dos estabilizantes e das cargas. Os estabilizantes devem ser preferencialmente líquidos, sem nenhum efeito espessante sobre os plastificantes, e a quantidade de carga não deve ser alta a ponto de comprometer a viscosidade do sistema;
- (d) o uso de redutores de viscosidade é recomendado. Diluentes podem ser utilizados como auxiliares de redução da viscosidade do sistema.

Plastigéis

Plastigéis podem ser definidos como compostos vinílicos de altíssima pseudoplasticidade, ou seja, plastissóis aos quais são adicionados agentes espessantes. Esses agentes formam uma estrutura que é facilmente quebrada por cisalhamento, sendo o material facilmente moldado na forma desejada, seja manualmente, aplicado na forma de *spray* ou por outro método de processamento.

São empregados principalmente na indústria automobilística em revestimentos protetores contra ruído e choques, e ainda como elemento de vedação.

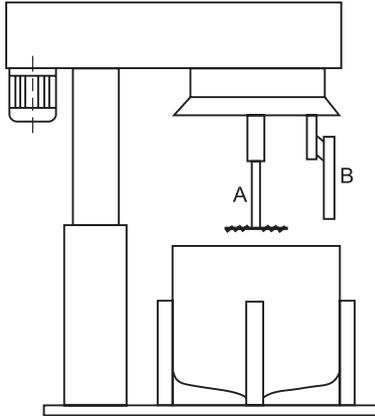
31.2.2. Mistura, homogeneização e desaeração

Uma série de tipos de misturadores são utilizados na preparação de pastas de PVC, baseando-se nos seguintes princípios:

- (a) **misturadores de alta velocidade:** possuem uma só hélice, que pode ser levantada e abaixada conforme a necessidade. Sua desvantagem principal é que convertem grande parte do cisalhamento aplicado na pasta em calor, o que pode provocar envelhecimento prematuro da pasta ou, até mesmo, pré-gelificação.
- (b) **misturadores de baixa velocidade, com movimento planetário ou com duplas pás em Z (ou sigma):** esses misturadores conseguem uma eficiente homogeneização da pasta sem provocar aquecimento excessivo. Necessitam de tempos de mistura maiores que os conseguidos com misturadores de alta velocidade. Os misturadores com movimento planetário permitem fabricar pastas medianamente viscosas, enquanto os misturadores de dupla pá em Z ou sigma são mais indicados para mistura de pastas de alta viscosidade.

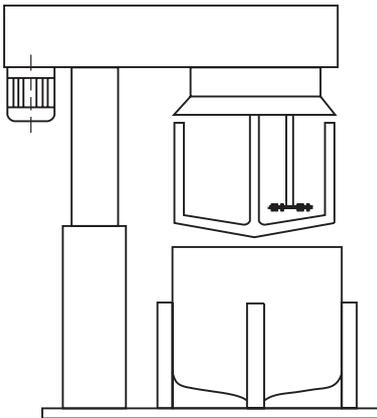
As figuras 44, 45 e 46 mostram esquematicamente esses três tipos de misturadores.

Figura 44 Representação esquemática de um misturador de alta velocidade: (a) disco de agitação, (b) aleta



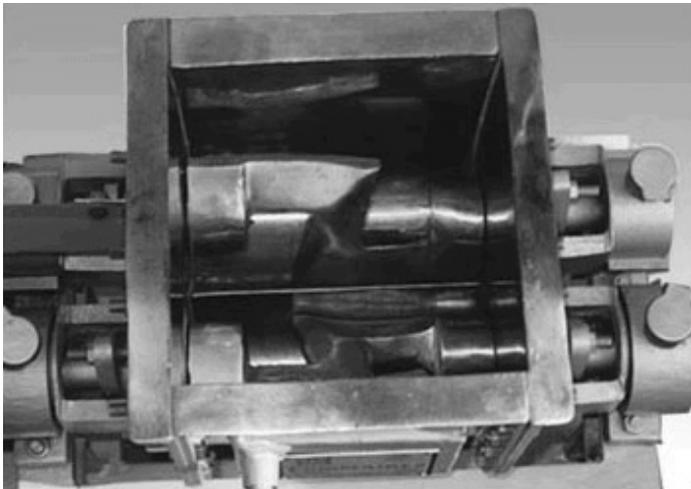
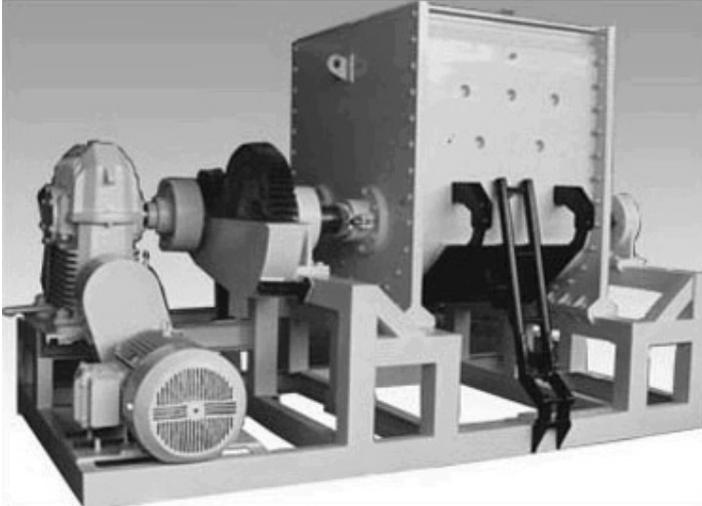
Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC Technology.

Figura 45 Representação esquemática de um misturador de baixa velocidade com movimento planetário



Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC Technology.

Figura 46 Exemplo de um misturador de baixa velocidade com duplas pás em Z ou sigma. A foto inferior mostra o detalhe da câmara de mistura e as pás



Os misturadores são normalmente equipados com vácuo, de modo a facilitar a desaeração da pasta e reduzir a ocorrência de defeitos nos produtos moldados. Tanto a cuba quanto as ferramentas de mistura devem ser preferencialmente de aço inoxidável ou cromadas, de modo a facilitar a limpeza nas trocas de formulação e evitar a degradação do PVC.

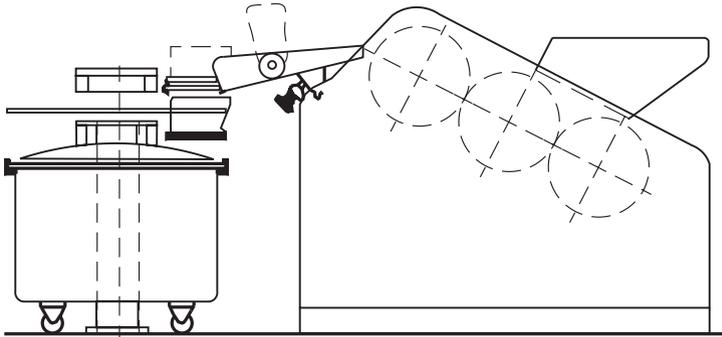
O procedimento recomendado para mistura dos componentes da pasta pode ser assim resumido:

- (a) os componentes líquidos da formulação, ou seja, plastificantes, estabilizantes e outros são colocados na cuba de mistura.
- (b) é aconselhável acrescentar os pigmentos e os agentes de expansão sob a forma de concentrado ou *masterbatch* (pasta homogênea constituída dos aditivos sólidos dispersos em plastificante), antes que os constituintes secos da formulação sejam incorporados à massa pelo movimento da hélice.
- (c) no caso de formulações com grande quantidade de plastificantes, é conveniente que os mesmos sejam adicionados em duas etapas: metade da quantidade total do plastificante em toda quantidade de resina constituinte da formulação no início da mistura, de modo a promover alto cisalhamento e boa homogeneização da pasta. Uma vez que a resina encontra-se bem dispersa, o restante do volume dos plastificantes é incorporado e homogeneizado na dispersão inicialmente formada.
- (d) a mistura é interrompida enquanto a pasta apresenta viscosidade relativamente baixa, em temperaturas da ordem de 40°C, uma vez que a aplicação de agitação por maiores períodos de tempo poderia aumentar excessivamente a temperatura da pasta, provocando solvatação prematura das partículas de PVC e aumento excessivo da viscosidade.

Pode ocorrer que a dispersão dos constituintes não seja suficiente, restando grumos na pasta. Se a viscosidade da mesma permitir, pode-se eliminá-los por meio de filtração a vácuo ou a pressão normal. É possível também reduzir os aglomerados presentes na pasta pela passagem da mesma em moinho de rolos.

Esse tipo de moinho pode ter dois ou três rolos, sendo que nesse último caso um gradiente de torque é formado pelas diferentes velocidades dos rolos. A distância entre os rolos diminui na saída, reduzindo os aglomerados da pasta por quebra. Os rolos podem ainda ser resfriados com água, para evitar sobreaquecimento da pasta por efeito do cisalhamento.

Figura 47 Representação esquemática de um moinho de três rolos



Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC Technology.

Alguns pigmentos tendem a formar aglomerados, como por exemplo alguns pigmentos orgânicos, particularmente os azuis e verdes de ftalocianina. Nesse caso, devem ser obrigatoriamente homogeneizados em moinho de três rolos, com a máxima redução de distância possível entre os rolos, de modo a garantir a quebra de todos os aglomerados do pigmento. Em alguns casos, pode ser até mesmo necessário passar a pasta duas vezes pelo moinho para conseguir o grau de dispersão e homogeneização necessários.

Durante a preparação do plastisol, grande quantidade de bolhas de ar ficam retidas, podendo causar porosidade no produto final ou mesmo prejudicar seu acabamento, suas propriedades mecânicas e sua transparência. Por esse motivo, na maioria dos casos faz-se necessária a desaeração da pasta. A retenção de ar depende das condições de mistura e da viscosidade do plastisol, além do tipo e teor de emulsificantes presentes na resina. A liberação das bolhas de ar depende das propriedades dinâmicas de tensão superficial da interface bolhas-pasta, sendo que a incorporação de pequenas quantidades de surfactantes não-iônicos na formulação, tais como alguns óleos de silicone, podem auxiliar o processo de desaeração.

Pastas de baixa viscosidade podem ter o ar removido deixando-se que fiquem em repouso por algum tempo e, eventualmente, promovendo-se pequena agitação antes de serem utilizadas. O método mais rápido e eficiente é, no entanto, submeter a pasta ao vácuo, simultânea ou posteriormente à mistura da mesma.

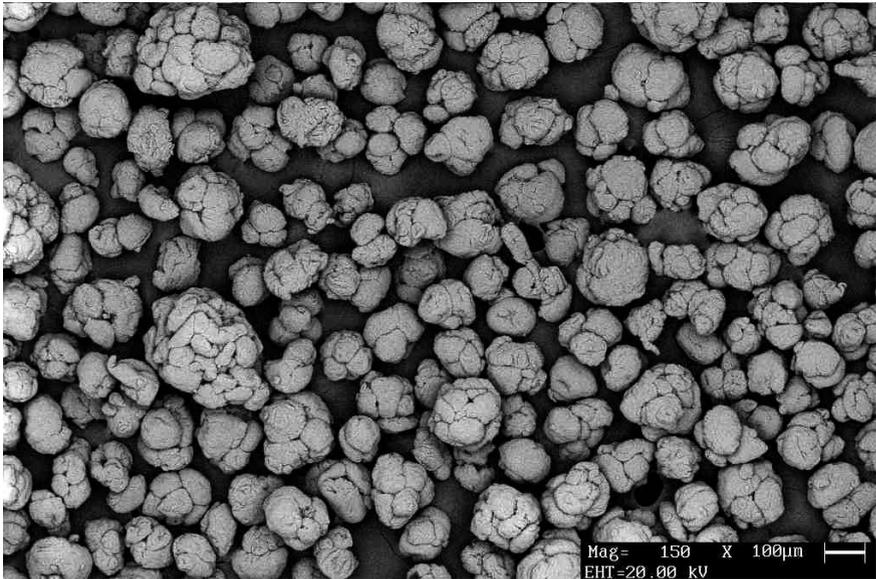
32. Gelificação e fusão de resinas de PVC

A conversão de compostos de PVC, tanto rígidos quanto flexíveis, em produtos finais moldados através de um processo de transformação depende de um fenômeno conhecido como gelificação (ou gelação) da resina de PVC. Tal como visto no capítulo 7, as resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão possuem uma estrutura de partículas bastante complexa – vide figura 10 para exemplo. Analisando de uma forma simplificada, as resinas de PVC são formadas por partículas primárias, com diâmetro da ordem de 1 μm , aglomeradas em grãos ou partículas secundárias com diâmetro normalmente na faixa de 50 a 200 μm .

Conforme visto no capítulo 31 a produção dos compostos de PVC consiste na mistura intensiva da resina de PVC com os diversos aditivos necessários à obtenção das propriedades finais desejadas. Independentemente do tipo de formulação, um composto de PVC deve: (a) ser homogêneo ao final do processo de mistura e resfriamento, e (b) ter os aditivos completamente incorporados aos grãos de resina de PVC. As figuras 48 e 49 apresentam imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura que ilustram o aspecto de uma resina de PVC obtida via polimerização por suspensão e um composto formulado com esta mesma resina. Observa-se que o aspecto granular da resina é mantido no caso do composto, e verifica-se que os diversos aditivos incorporados à resina encontram-se completamente aderidos à superfície dos grãos.

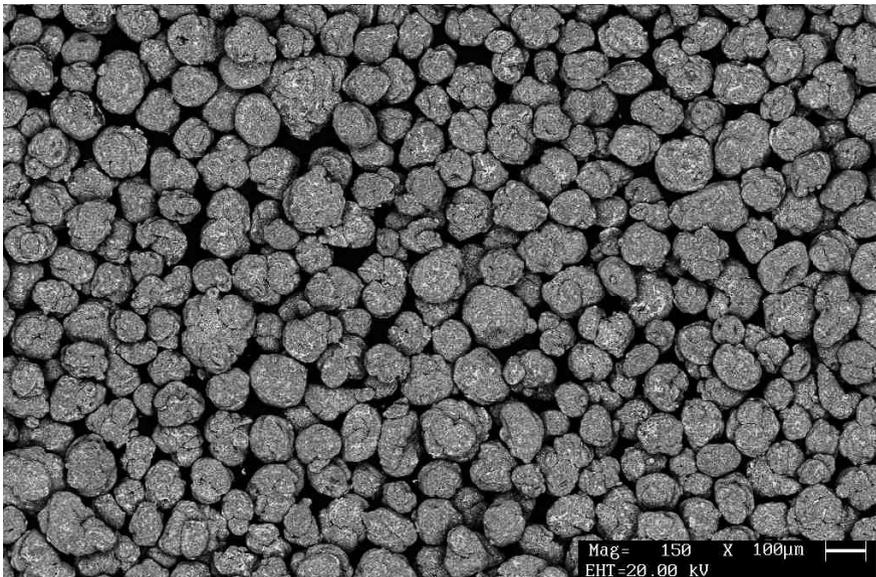
O processo de gelificação do composto de PVC é realizado através da aplicação de cisalhamento e temperatura, processo este conhecido por malaxação. Quando calor e cisalhamento são aplicados ao composto de PVC ocorrem tanto fluxo de partículas (fluxo particulado) quanto fluxo molecular deformacional. Estudos realizados por Barends e Folt tanto com resinas de emulsão quanto de suspensão mostram que resinas de PVC que sofreram moldagem a temperaturas inferiores a 180°C apresentam na morfologia final partículas de PVC com diâmetros da ordem de 1 a 2 μm , as quais correspondem a partículas primárias remanescentes da polimerização, uma vez que os grãos foram completamente destruídos durante o processamento. Entretanto, em temperaturas superiores a 200 - 210°C, observa-se que a viscosidade do fundido sofre alterações e efeitos viscoelásticos são observados, fornecendo um indicativo de que a estrutura das partículas primárias também foi destruída, alterando o mecanismo de fluxo de particulado para molecular deformacional (fluxo viscoso).

Figura 48 Micrografia eletrônica de varredura de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão. Aumento de 150x



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

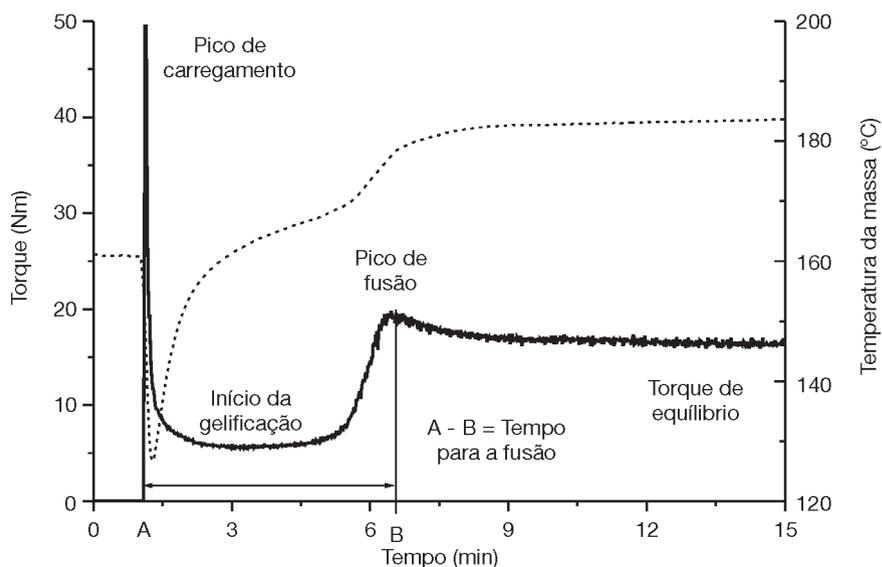
Figura 49 Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido. Observa-se o completo revestimento das partículas de resina de PVC com os aditivos incorporados ao composto. Aumento de 150x



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

A forma clássica de estudar-se o comportamento de gelificação e fusão de resinas e compostos de PVC é através da realização do ensaio de reometria de torque, o qual consiste no processamento controlado do material em uma câmara aquecida dotada de rotores de geometria adequada, girando de forma contra-rotacional. O equipamento monitora continuamente, ao longo do ensaio de processamento, parâmetros tais como o torque necessário para a movimentação dos rotores a uma velocidade fixa, a temperatura da massa no interior da câmara e a energia consumida. Ao final do ensaio a análise das curvas torque x tempo, energia x tempo e temperatura x tempo permite identificar parâmetros importantes do processamento do material, tais como o torque e o tempo necessário para a fusão do composto, além do torque de estabilização, indicativo direto da viscosidade do fundido. A figura 50 mostra uma curva ilustrativa para este tipo de ensaio.

Figura 50 Curva típica obtida em um ensaio de avaliação do perfil de gelificação e fusão de uma resina ou composto de PVC. A linha sólida denota o torque, enquanto que a linha pontilhada denota a temperatura da massa.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

O mecanismo de gelificação e fusão de resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão possui algumas fases bem definidas, as quais podem ser assim resumidas:

- (a) **Densificação do composto:** na fase inicial do processo de gelificação o composto de PVC, sob efeito do calor e do cisalha-

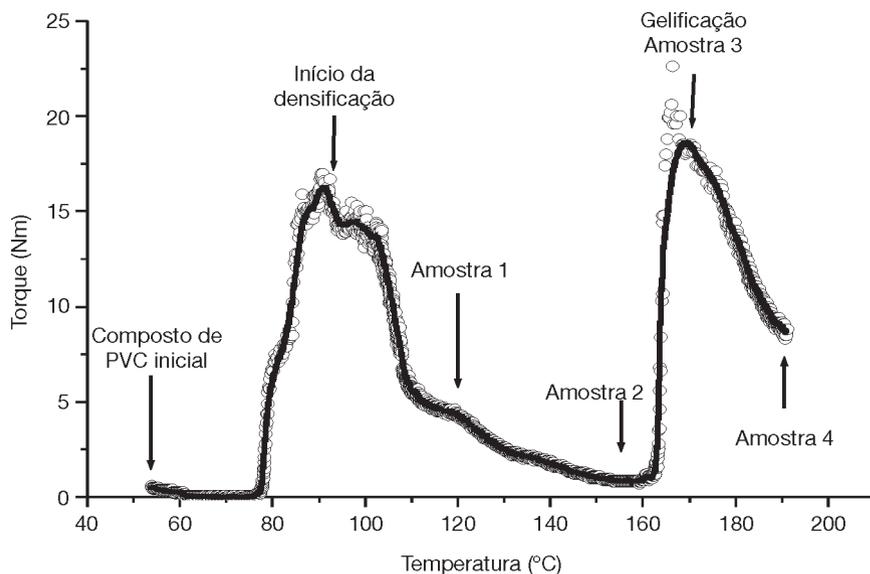
mento aplicado, sofre destruição progressiva dos grãos ou dos aglomerados particulados, e dispersão das partículas primárias. Este processo é dependente, além do calor e nível de cisalhamento, do nível de fricção externo (metal versus partícula) e interno (partícula versus partícula), distribuição de tamanho de partículas e nível de coesão das partículas primárias no interior dos grãos da resina de PVC.

- (b) Gelificação do composto: com a aplicação progressiva de cisalhamento sob calor as partículas primárias, agora completamente isoladas da estrutura dos grãos ou dos aglomerados particulados destruídos na fase anterior, sofrem um novo processo de densificação, formando um estado de gel homogêneo. Nesta situação as forças de interação entre as partículas são fracas, ou seja, a consolidação do composto na forma de um material coeso ainda não ocorreu, e o modo de fluxo predominante é o fluxo particulado, apesar de haver um pequeno grau de interdifusão de macromoléculas na superfície das partículas.
- (c) Fusão do composto: prosseguindo-se com a aplicação do cisalhamento sob calor as partículas primárias, em temperaturas tipicamente entre 180 e 210°C (dependentes do peso molecular da resina), serão também destruídas, dando lugar a um verdadeiro estado de polímero fundido. A partir deste ponto o modo de fluxo passa a ser puramente molecular deformacional ou viscoso. Os limites entre as partículas primárias são destruídos e promove-se um elevado grau de interdifusão de macromoléculas, o que faz com que o composto de PVC ganhe resistência do fundido (viscoelasticidade) e resistência mecânica quando moldado.
- (d) A continuação deste processo pode ainda levar à destruição da estrutura interna das partículas primárias, ou seja, fusão verdadeira dos domínios cristalinos (cristalitos) existentes na estrutura do PVC e descritos anteriormente no capítulo 7. A destruição destes domínios verdadeiramente cristalinos não é interessante, uma vez que sua permanência garante a existência de fortes ligações entre as cadeias de PVC, tendo efeito de reforço das propriedades mecânicas do composto, principalmente no caso de compostos flexíveis de PVC.
- (e) Finalmente, o composto de PVC degrada-se por conta do calor e cisalhamento aplicados.

A figura 51 mostra o resultado de um experimento realizado no Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos da Braskem. Neste experimento uma amostra de resina de PVC estabilizada com sal de chumbo, sem a adição de nenhum outro aditivo para evitar interferência no processo de gelificação e fusão, foi submetida ao cisalhamento dentro da câmara aquecida de um reômetro de torque. Verifica-se que,

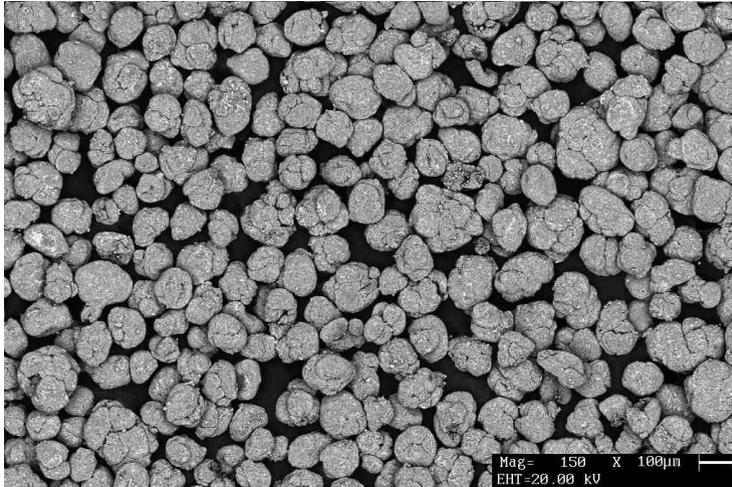
com o aumento da temperatura, ocorrem alterações no composto de PVC, evidenciadas pela alteração súbita no torque de mistura do reômetro. As indicações correspondem à retirada de amostras para a realização de micrografias eletrônicas de varredura. A diferença entre este ensaio e o ensaio descrito anteriormente neste capítulo é o fato de que a temperatura da câmara foi progressivamente elevada, permitindo a retirada de amostras para caracterização via microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da estrutura das partículas. Este ensaio permitiu verificar as diferentes fases do processo de gelificação e fusão, conforme mostrado nas figuras 52 a 55, referentes a amostras retiradas em momentos distintos deste processo. Na figura 52 observa-se que as partículas de PVC ainda permanecem inteiras, porém aderidas umas às outras devido à compactação provocada pelo equipamento de mistura. A figura 53, por sua vez, mostra que as partículas de PVC estão sofrendo o processo de quebra, evidenciado pela estrutura cisalhada dos grãos e liberação das partículas primárias do interior dos grãos de PVC. Já a figura 54 apresenta partículas primárias do interior dos grãos de PVC que ainda podem ser distinguidas em meio à massa fundida, evidenciando um grau de plastificação do composto ainda pobre. Finalmente, na figura 55, observa-se que as partículas primárias do interior dos grãos de PVC não podem mais ser distinguidas em meio à massa fundida, evidenciando um bom grau de plastificação do composto.

Figura 51 Resultado do experimento conduzido no Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos da Braskem S/A.



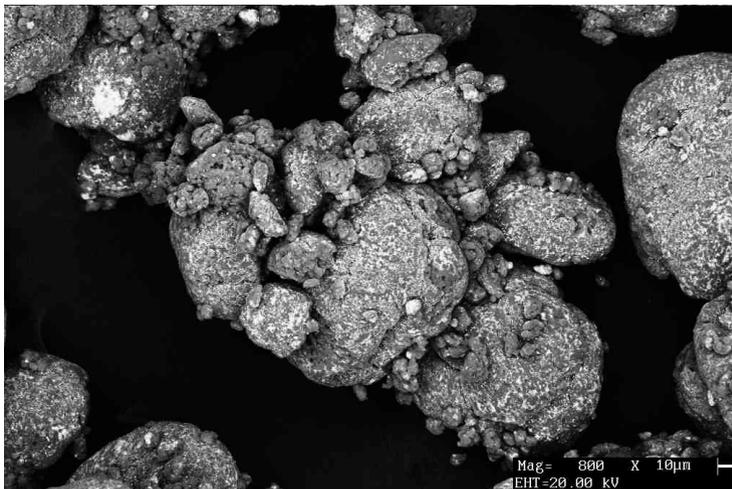
Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Figura 52 Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC que passou pela etapa de densificação durante a fase inicial do processo de gelificação (Amostra 1). Aumento de 150x



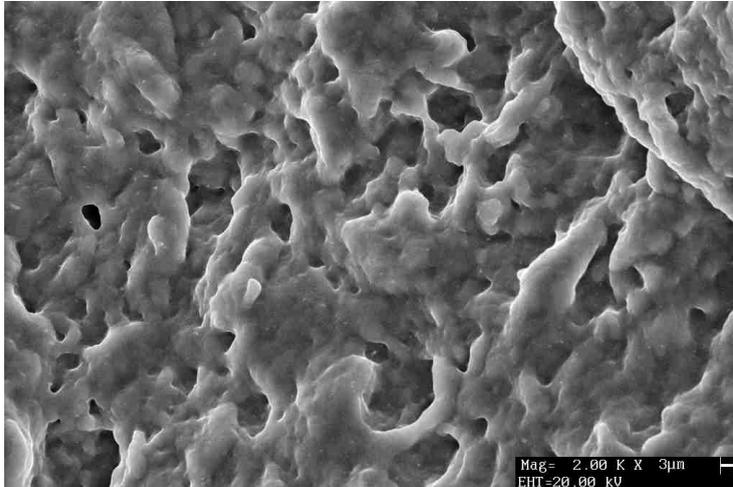
Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Figura 53 Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido no início do processo de gelificação (Amostra 2). Aumento de 800x



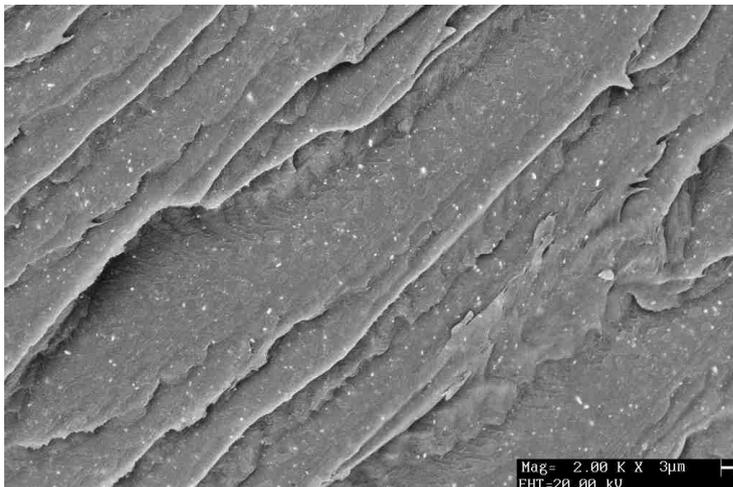
Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Figura 54 Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido gelificado e no início do processo de fusão das partículas primárias (Amostra 3). Aumento de 2.000x



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Figura 55 Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido completamente fundido (Amostra 4). Aumento de 2.000x



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Resumidamente, o processo de gelificação e fusão de resinas de PVC pode ser descrito pela destruição progressiva dos grãos ou dos aglomerados de partículas primárias da resina com consequente liberação das mesmas, seguido da destruição de um gel destas partículas primárias resultando na sua fusão através da interdifusão de macromoléculas.

O grau de gelificação de um composto de PVC, ou seja, o nível de destruição das partículas primárias, pode ser determinado através de uma série de técnicas experimentais. A principal técnica utilizada, e talvez a mais simples, consiste na imersão de uma amostra do produto final em um solvente adequado, como por exemplo cloreto de metileno, o que provoca o inchamento do composto de PVC. Se o material apresenta nível elevado de gelificação, este inchamento será uniforme. Entretanto, se o nível de gelificação é reduzido, a imersão do composto de PVC no solvente provocará a separação das partículas primárias que estão somente sinterizadas, fazendo com que o material sofra ataque ou desintegração. O ataque pode variar entre leve a bastante severo, com destruição total da amostra no caso de gelificação excessivamente deficiente. Este método, apesar de não apresentar precisão na determinação do grau de gelificação, permite um bom acompanhamento do processo produtivo, sendo amplamente utilizado na indústria de transformação do PVC.

Outras técnicas mais sofisticadas que podem ser utilizadas para a determinação do grau de gelificação do PVC são a calorimetria diferencial de varredura (DSC ou calorimetria diferencial exploratória) e diversas técnicas de avaliação reológica. Entretanto, estas técnicas, além de complexas, necessitam de uma série de amostras-padrão para determinação dos limites de gelificação entre zero e 100%, motivo pelo qual são pouco utilizadas.

O grau de gelificação possui relação direta com o desempenho mecânico do produto final em PVC. Produtos com grau de gelificação deficiente apresentam propriedades mecânicas pobres. Por outro lado, compostos de PVC com elevado grau de gelificação apresentam também propriedades mecânicas pobres. Isto se deve ao fato de que a fratura do PVC ocorre por um processo de cavitação, ou seja, dissipação da energia de fratura através de um complexo mecanismo de fratura baseado na deformação plástica do polímero.

Durante o processo de fratura de um composto de PVC o esforço aplicado provoca a formação de pequenos vazios estruturais entre as partículas primárias remanescentes do processo de gelificação e fusão. Estes pequenos vazios estruturais ajudam a dissipar as tensões, porém, se o nível de gelificação é excessivamente baixo, as tensões podem ser suficientes para separar as partículas pri-

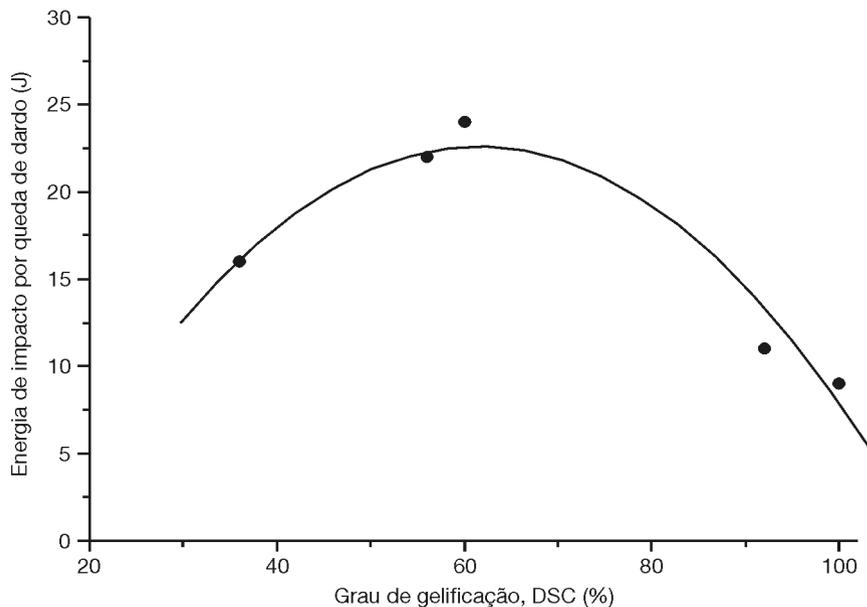
márias, uma vez que a ligação entre as mesmas é fraca, fazendo com que o material sofra a fratura com facilidade.

Um nível adequado de gelificação de compostos de PVC situa-se entre 60 e 80%. Nesta situação, as partículas primárias apresentam um elevado grau de coesão, com forças de ligação extremamente fortes, porém persistem na estrutura interna do composto os pequenos vazios estruturais que atuam como aliviadores das tensões. Porém, neste caso, ao contrário da situação anterior, as forças de ligação entre as partículas primárias resistem à tensão aplicada, elevando a resistência mecânica do material.

Em um caso extremo, ou seja, quando se atinge 100% de gelificação, forma-se uma matriz vítrea de PVC sem vazios estruturais. Neste caso, o mecanismo de alívio das tensões não ocorre e o material rompe-se de forma frágil devido à concentração de tensões e propagação facilitada da fratura.

A figura 56 apresenta resultados reais de um experimento conduzido em tubos de PVC produzidos com diferentes graus de gelificação. Observa-se através dos resultados os efeitos descritos acima na resistência ao impacto por queda de dardo.

Figura 56 Relação entre a resistência ao impacto por queda de dardo e o grau de gelificação, obtido por DSC, de amostras de tubos de PVC rígido



Extraído de Moghri, M. et al. (2003). Effect of processing parameters on fusion and mechanical properties of a twin-screw extruded rigid PVC pipe.

32.1. Efeito da formulação e das condições de processamento no processo de gelificação e fusão de resinas de PVC

A presença de diferentes tipos e quantidades de aditivos em um composto de PVC influencia diretamente seu comportamento de gelificação e fusão. O mesmo pode-se dizer a respeito das condições de processamento, tais como temperaturas e níveis de cisalhamento. Um estudo desenvolvido no Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos da Braskem, realizado em reômetro de torque e partindo-se de uma formulação referência comumente utilizada na extrusão de tubos rígidos de PVC, permitiu observar a influência de alterações na formulação e nas condições de processamento no perfil de gelificação do composto.

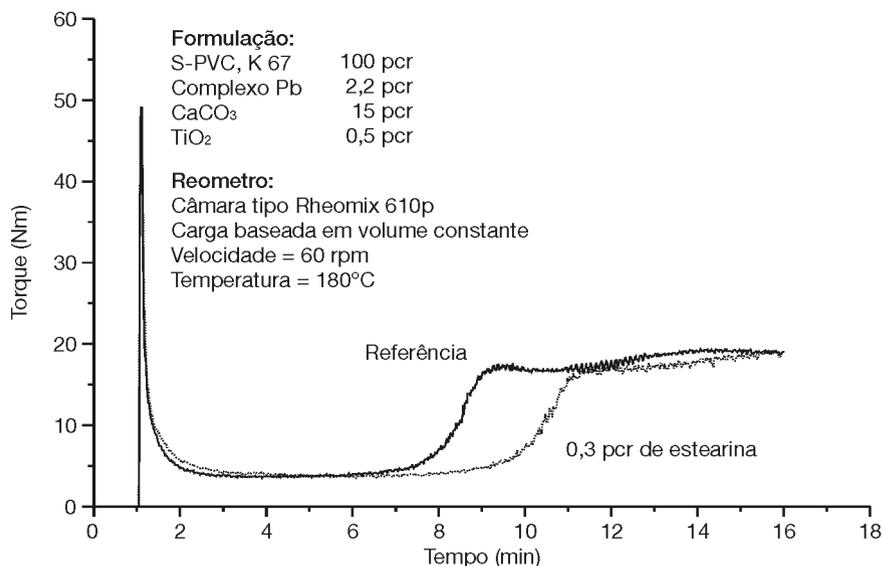
32.1.1. Efeito da formulação no processo de gelificação do composto de PVC

Presença de lubrificantes externos e internos

Conforme apresentado no capítulo 14 os lubrificantes externos e internos apresentam efeitos antagonísticos nas formulações de PVC em relação à gelificação. Lubrificantes externos reduzem o atrito entre as partículas de PVC e o equipamento de processamento, provocando uma redução no nível de cisalhamento imposto ao composto pela redução da fricção entre as partículas e o metal e entre as próprias partículas. Esta redução no nível de cisalhamento retarda o processo de gelificação, uma vez que menos energia é transferida ao composto. Lubrificantes internos, por sua vez, interagem com as moléculas do PVC, trazendo um efeito de *pseudoplastificação*, ou seja, atenuando as forças de atração entre as cadeias do polímero. Por conta disso, o processo de gelificação é facilitado, ou seja, é acelerado.

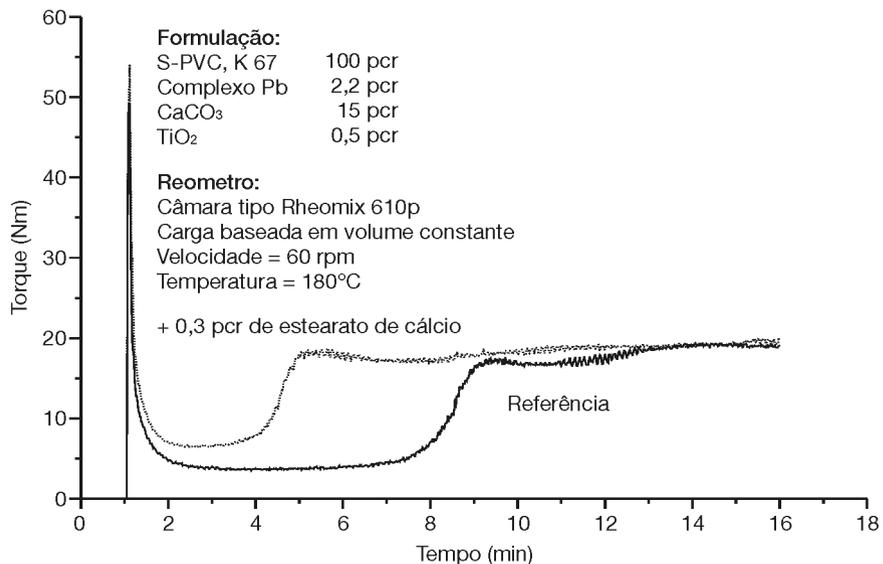
As figuras 57 e 58 mostram estes efeitos no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC referência. Verifica-se na figura 57 que a incorporação de um lubrificante externo (estearina) provoca retardamento do processo de gelificação, enquanto que, na figura 58, a incorporação de igual quantidade de um lubrificante interno (estearato de cálcio) promove a aceleração do processo de gelificação.

Figura 57 Efeito da incorporação de um lubrificante externo no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Figura 58 Efeito da incorporação de um lubrificante interno no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido



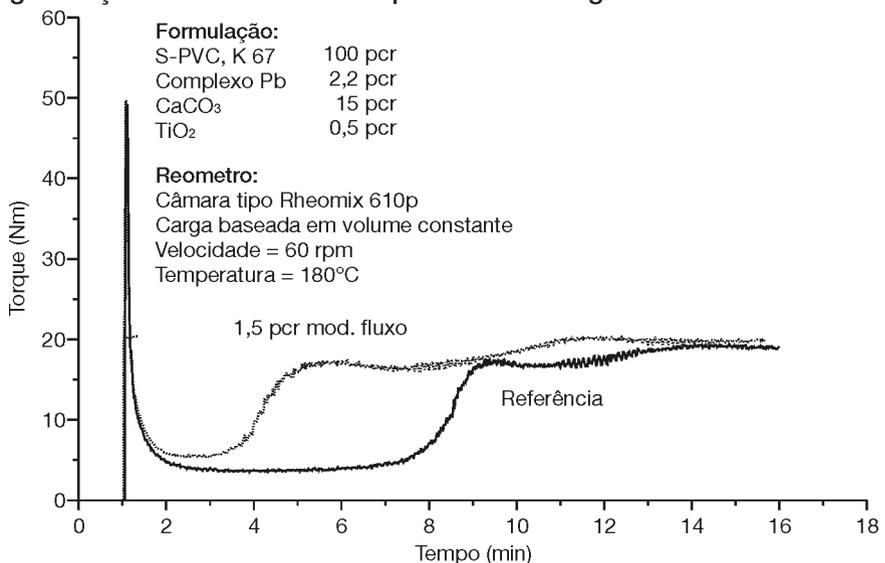
Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Presença de modificadores de fluxo

Os modificadores de fluxo (apresentados no Capítulo 16) ou auxiliares de processamento são incorporados aos compostos de PVC rígido com o intuito de acelerar o processo de gelificação e fusão do mesmo. Os modificadores de fluxo possuem uma temperatura de plastificação inferior à do PVC, sofrendo fusão logo no início do processamento do composto, aumentando a eficiência da transferência de tensões de cisalhamento para as partículas de PVC. Por este motivo, fazem com que o composto de PVC como um todo se gelifique mais rapidamente.

A figura 59 mostra este efeito no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC referência. Verifica-se que a incorporação de um modificador de fluxo promove a aceleração do processo de gelificação.

Figura 59 Efeito da incorporação de um modificador de fluxo no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Presença de cargas minerais

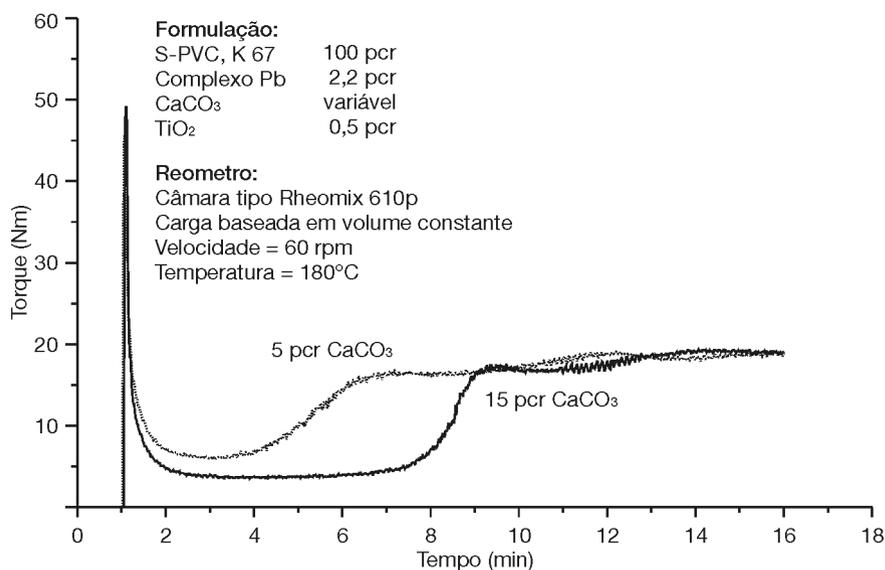
Cargas em geral, (apresentadas no Capítulo 15), são compostos orgânicos (ex. pó de madeira) ou inorgânicos (ex. carbonato de cálcio) que são adicionados aos compostos de PVC com o intuito principal de redução de custo da formulação. Cargas, em teores controlados de incorporação, podem ainda acrescentar proprieda-

des importantes aos compostos de PVC tais como rigidez e resistência mecânica.

As cargas, por serem materiais inertes de uma maneira geral, não sofrem alterações significativas durante o processamento do composto de PVC. Em quantidades limitadas as cargas auxiliam no processamento dos compostos de PVC, através do aumento do cisalhamento das partículas. Entretanto, quando em maiores quantidades, agem como elementos de afastamento das partículas de PVC, dificultando o processo de fusão e consolidação do composto. Conforme explicado anteriormente neste capítulo, o processo de gelificação e fusão dos compostos de PVC ocorre em duas etapas: uma primeira etapa na qual as partículas densificadas sofrem um processo de quebra, seguida de uma segunda etapa na qual as partículas primárias dos grãos de PVC fundem-se. É exatamente nesta segunda etapa que a presença da carga mineral em maior quantidade dificulta o contato entre as partículas primárias, afastando-as umas das outras, retardando assim o processo de fusão do composto.

A figura 60 mostra o efeito do teor de carbonato de cálcio no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC referência. Verifica-se que, com o aumento do teor de carga, ocorre um retardamento do processo de gelificação, exatamente devido ao fenômeno descrito acima.

Figura 60 Efeito do teor de carga mineral no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Peso molecular (valor K) da resina de PVC

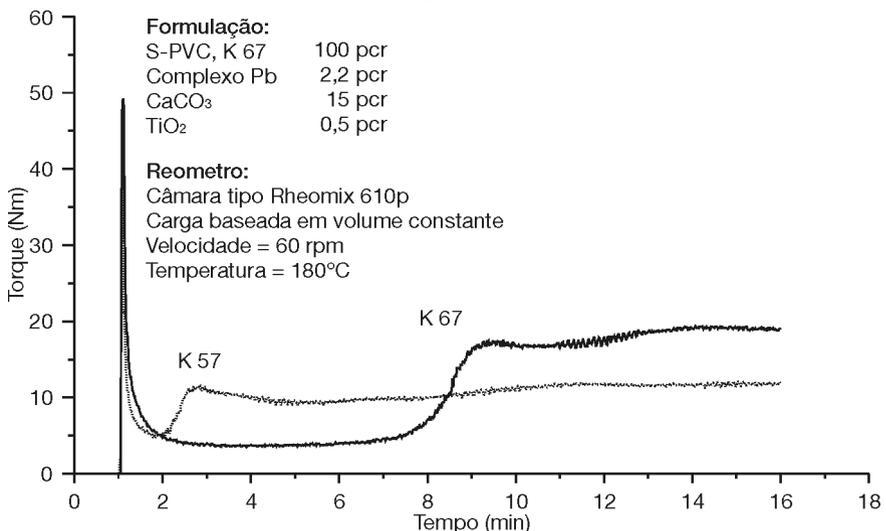
Conforme foi apresentado no capítulo 10 o peso molecular médio de uma resina de PVC é determinado indiretamente através da avaliação viscosimétrica do polímero, resultando em uma grandeza conhecida como valor K. Quanto maior o valor K da resina, maior é seu peso molecular.

Desta forma, é esperado que resinas de menor valor K, devido à maior mobilidade de suas moléculas, sejam mais fáceis de gelificar que resinas de maior valor K, cujas moléculas apresentam menor mobilidade. Isto se deve ao fato de que, na etapa de fusão das partículas, a estrutura original dos grãos ou dos aglomerados particulados de PVC será mais facilmente destruída a estrutura original dos grãos de PVC quanto menor for seu peso molecular (ou valor K).

De maneira equivalente é esperado que, quanto maior o valor K de uma resina de PVC, maior será a viscosidade do fundido, uma vez que maiores moléculas provocam maior número de “enrosocos” (*entanglement*) das moléculas, resultando em maior dificuldade de fluxo do fundido.

A figura 61 mostra o efeito do valor K da resina de PVC no processo de gelificação de um composto de PVC. Verifica-se que a resina de menor valor K sofre o processo de gelificação mais rapidamente que a resina de maior valor K. Nota-se ainda que a viscosidade do fundido, denotada pelo torque indicado no equipamento de mistura, aumenta com o aumento do valor K da resina, conforme explicação anterior.

Figura 61 Efeito do valor K da resina de PVC no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

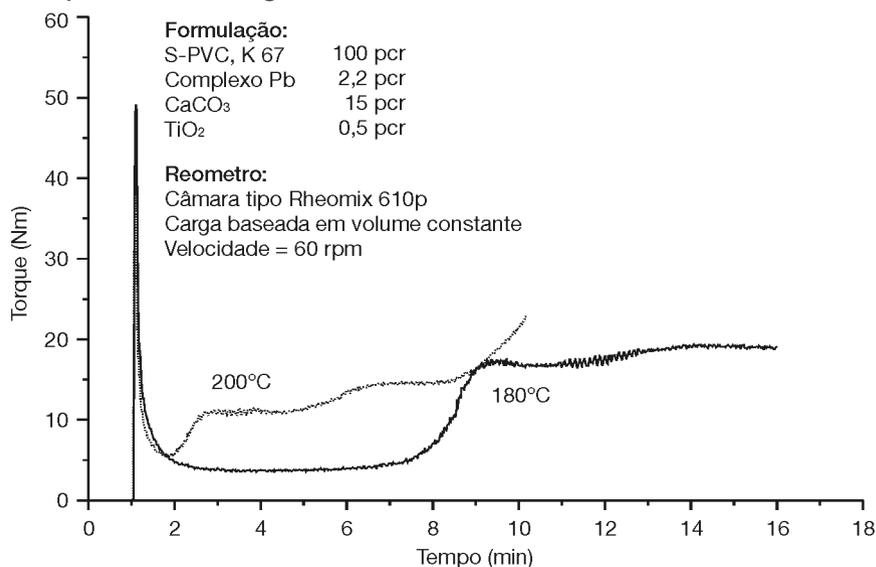
32.1.2. Efeito das condições de processamento no processo de gelificação do composto de PVC

Temperatura de processamento

Maiores temperaturas de processamento aceleram o processo de gelificação e fusão do composto de PVC. Este processo é facilmente compreendido quando se considera que, quanto maior a temperatura, maior a quantidade de energia fornecida ao composto de PVC, fazendo com que mais rapidamente ocorram as transições entre os estados de composto em pó, fluxo particulado e fusão das partículas primárias.

A figura 62 mostra o efeito da temperatura no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC referência. Verifica-se que o aumento da temperatura acelera o processo de gelificação do composto de PVC e reduz a viscosidade do fundido.

Figura 62 Efeito da temperatura no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Nível de cisalhamento

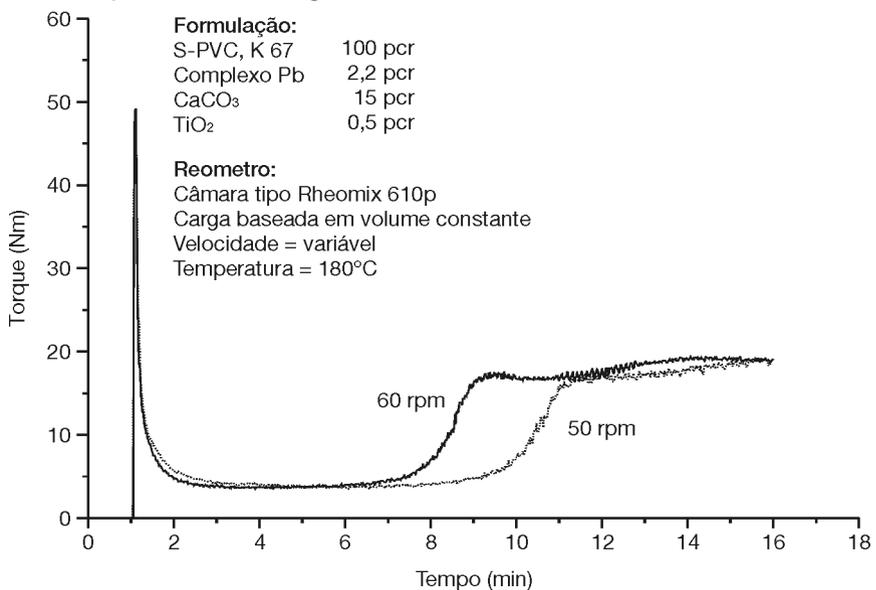
Níveis de cisalhamento mais elevados aceleram o processo de gelificação e fusão do composto de PVC. Este fenômeno é facilmente compreendido quando se considera que, quanto maior a

taxa de cisalhamento, maior é o trabalho termo-mecânico sofrido pelos aglomerados particulados no composto de PVC, fazendo com que mais rapidamente ocorram as transições entre os estados de composto em pó, fluxo granular e fusão das partículas primárias, tal como no caso do efeito da temperatura.

Níveis de cisalhamento mais elevados podem ser atingidos, por exemplo, aumentando-se a velocidade de rotação da rosca em uma extrusora.

A figura 63 mostra o efeito do nível de cisalhamento no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC referência. Verifica-se que o aumento da velocidade dos rotores, ou seja, do nível de cisalhamento dentro de uma câmara de mistura, acelera o processo de gelificação do composto de PVC.

Figura 63 Efeito do nível de cisalhamento no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Taxa de preenchimento da rosca

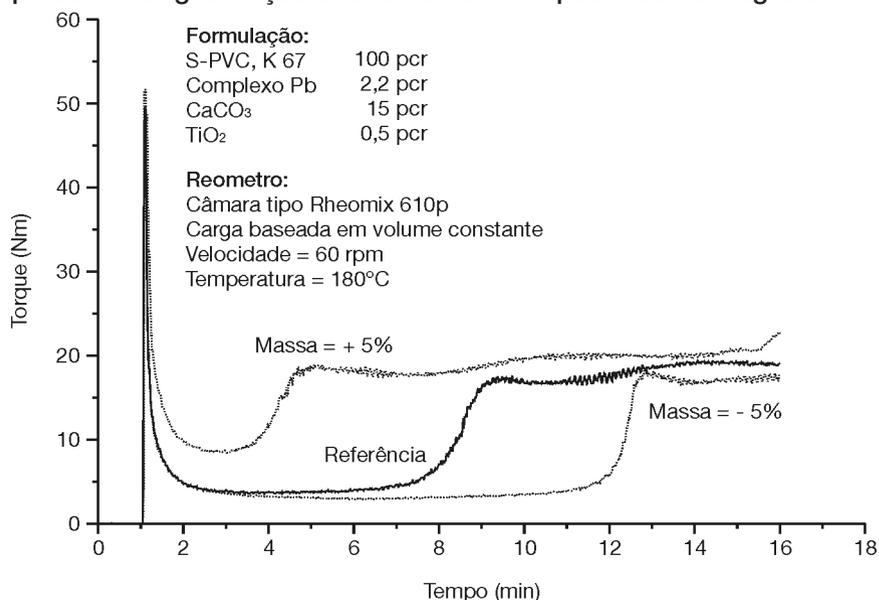
A taxa de preenchimento da rosca em uma extrusora é um dos parâmetros de processo que podem ser facilmente ajustados quando se utiliza um dosador na alimentação de material na extrusora.

Quando a rosca de uma extrusora opera em condições de baixa dosagem, ou seja “vazia”, o menor nível de aglomeração das partículas de PVC faz com que a eficiência na transferência das tensões de cisalhamento para o composto seja menor, resultando em um processo de gelificação mais lento.

De maneira análoga, a operação de uma extrusora em condições de ocupação plena da rosca na seção de alimentação (rosca “cheia”) faz com que a elevada taxa de preenchimento do volume disponível promova um nível de transferência de tensões de cisalhamento para o composto de PVC bastante eficiente, resultando em um processo de gelificação acelerado.

A figura 64 mostra o efeito do preenchimento da rosca no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC referência. Verifica-se que o aumento da massa carregada em uma câmara de mistura, simulando uma condição de operação com rosca mais ocupada, acelera o processo de gelificação do composto de PVC. De maneira oposta, a redução da massa carregada em uma câmara de mistura, simulando uma condição de operação com rosca menos ocupada, retarda o processo de gelificação do composto de PVC.

Figura 64 Efeito do nível de preenchimento do volume da câmara de mistura no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

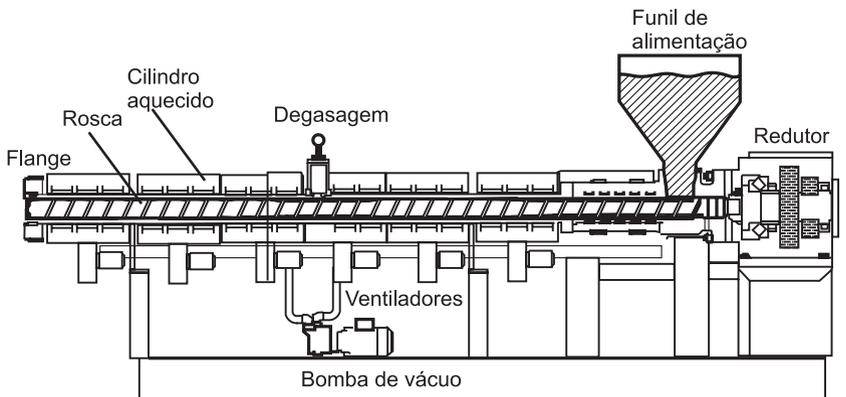
33. Moldagem por extrusão

O processo de moldagem por extrusão é uma das técnicas de processamento mais úteis e das mais utilizadas para converter compostos de PVC em produtos comerciais. Considera-se que entre 45 e 50% de todos os produtos de PVC são obtidos por meio do processo de moldagem por extrusão. A capacidade do PVC de aceitar várias modificações por meio da incorporação de aditivos permite seu uso numa ampla diversidade de produtos, dentre os quais filmes para embalagens, fios e cabos elétricos, chapas, perfis diversos e tubos.

O processo de extrusão consiste basicamente em forçar a passagem do material por dentro de um cilindro aquecido de maneira controlada, por meio da ação bombeadora de uma ou duas roscas sem fim, que promovem o cisalhamento e homogeneização do material, bem como sua plastificação. Na saída do cilindro o material é comprimido contra uma matriz de perfil desejado, a qual dá formato ao produto, podendo o mesmo em seguida ser calibrado, resfriado, cortado ou enrolado.

Os principais componentes 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, matriz, carcaça, painel de comando, resistências de aquecimento, ventiladores de resfriamento e bomba de vácuo. A figura 48 mostra, esquematicamente, os principais componentes de uma extrusora.

Figura 65 Representação esquemática de uma extrusora



Quanto ao comportamento reológico do composto de PVC no processo de extrusão, pode-se considerar como aspectos relevantes:

Compostos de PVC rígido

O PVC rígido apresenta alta viscosidade quando no estado fundido, fazendo necessários cuidados especiais no projeto da extrusora, uma vez que seu processamento se dá sob regime de alto torque em motores elétricos, roscas, eixos e acoplamentos. A alta viscosidade do fundido também impõe maiores pressões ao processo, tornando necessário projeto adequado do cilindro, matrizes e seus acoplamentos. A correta estabilização e lubrificação do composto de PVC é particularmente importante no caso de compostos de PVC rígido em função da severidade das condições de processamento, de modo a garantir sua integridade ao longo de todo o processo, bem como na vida útil do produto. Temperaturas típicas de processamento de compostos rígidos de PVC variam na faixa de 150 a 220°C.

Compostos de PVC flexível

Compostos de PVC flexível, em função da incorporação de plastificantes, apresentam menor viscosidade quando no estado fundido em comparação com compostos rígidos. Em função disso, as extrusoras projetadas para trabalhar com compostos rígidos de PVC são suficientes para o processamento de compostos flexíveis. As temperaturas típicas de processamento de compostos flexíveis são também menores que no caso de compostos rígidos: variam na faixa de 120 a 200°C.

Outro fator importante a ser considerado na extrusão de compostos de PVC relaciona-se à forma de alimentação do composto. Quando o composto é alimentado na forma de *dry blend*, deve-se levar em conta que o mesmo deve sofrer todo o processo de gelificação e fusão ao longo do cilindro antes da conformação na matriz. Por esse motivo, a extrusora deve ter capacidade de transferir grande quantidade de energia mecânica ao composto, possibilitando alto grau de gelificação, plastificação e homogeneização da massa polimérica. A capacidade de transferência de energia mecânica da rosca para o material plástico depende da geometria da rosca (perfil de filete, distância entre filetes, folga entre a rosca e o cilindro, grau de interpenetração quando no caso de extrusoras de rosca dupla) e comprimento da rosca, normalmente expressa pela razão L/D (comprimento/diâmetro). Extrusoras monorrosca (ou de rosca simples) para PVC possuem razão L/D normalmente na faixa de 16:1 até 36:1, tipicamente entre 22:1 e 26:1. Já extrusoras de rosca dupla apresentam normalmente razão L/D menor, em função da melhor capacidade de

transferência de energia, sendo tipicamente na mesma faixa das extrusoras monorroscas. Porém, melhorias tecnológicas em perfil de rosca têm permitido extrusoras com até 30% maior capacidade de plastificação por meio de razões L/D de até 28:1.

No caso de alimentação da extrusora com composto de PVC granulado, pode-se considerar que grande parte do trabalho de gelificação e plastificação do mesmo ocorre em uma etapa prévia de extrusão. Desse modo, o composto de PVC granulado já se apresenta relativamente pronto para ser conformado em uma etapa de extrusão posterior, a qual necessita de menos trabalho mecânico de transferência de energia mecânica. A extrusora, nesse caso, é em geral monorroscas, de menor razão L/D (por exemplo, 16:1), uma vez que permite menor consumo de energia comparativamente às extrusoras de maior capacidade de plastificação.

Independentemente do tipo de extrusora escolhida, recomenda-se a utilização de ligas de aço específicas e tratamento químico de cromação nas superfícies metálicas de roscas, cilindros e matrizes para uso em contato com o composto de PVC fundido, como forma de proteção contra a corrosão.

33.1. Extrusoras de rosca simples ou monorroscas

Extrusoras monorroscas são mais simples que extrusoras de rosca dupla, tanto do ponto de vista construtivo quanto em relação à sua operação. Em termos de geometria, as roscas podem ser divididas em roscas de um estágio e roscas de dois estágios. A rosca de um estágio pode ser considerada clássica e é geralmente dividida em três zonas:

- **zona de alimentação**, na qual o material é transportado do funil de alimentação para dentro do cilindro da extrusora. Essa zona corresponde a aproximadamente 20 a 25% do comprimento total da rosca e é caracterizada pela pouca compressão do material, ou seja, a região entre a rosca e o cilindro apresenta altura suficiente para permitir a alimentação constante do material. Ao longo da região de alimentação o composto é progressivamente aquecido, mas não é desejável o início de sua plastificação, uma vez que isso dificultaria a continuidade da alimentação da extrusora;
- **zona de compressão**, correspondente a aproximadamente 40 a 50% do comprimento total da rosca, sendo caracterizada pela progressiva redução da profundidade do canal (região entre a rosca e o cilindro). Nessa região da rosca o composto sofre todo o processo de plastificação e homogeneização;
- **zona de dosagem**, na qual o composto completamente fundido e homogeneizado é preparado para alimentar a matriz. A zona de

dosagem é caracterizada pela altura constante da região entre a rosca e o cilindro, agindo como um dispositivo de bombeamento do composto fundido para a matriz.

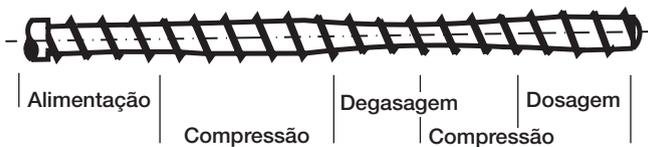
As zonas da rosca são inter-relacionadas, ou seja, um projeto deficiente de qualquer das zonas muito provavelmente irá influenciar a eficiência da rosca inteira. Uma rosca típica de um estágio é mostrada na figura 66.

Figura 66 Rosca de um estágio



No caso de compostos cuja extrusão faz necessária a eliminação de voláteis, utilizam-se roscas de dois estágios. A rosca de dois estágios apresenta, normalmente em uma posição entre 50 e 70% de seu comprimento, uma seção de grande redução de compressão do material, conseguida por meio de aumento da profundidade do canal. Essa redução na compressão do material provoca a eliminação dos gases dissolvidos em meio à massa fundida. Na posição correspondente, o cilindro apresenta abertura (porta de degasagem) para saída dos gases, por meio de vácuo ou simplesmente à pressão atmosférica. Como seu próprio nome indica, o perfil da rosca é dividido em dois estágios, sendo um anterior à seção de degasagem (alimentação e compressão) e um posterior à mesma (nova compressão e dosagem).

Figura 67 Rosca de dois estágios



Telas-filtro são utilizadas na extrusora monorroscas, ao final do cilindro e antes da matriz, com três funções básicas:

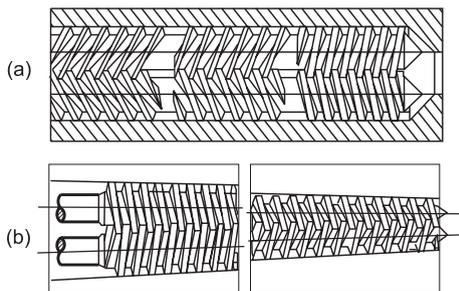
- (a) oferecer resistência ao fluxo de material, o qual é responsável pelo cisalhamento, plastificação e homogeneização do composto no interior do cilindro. Plastificação e homogeneização adequadas do composto somente são conseguidos mediante resistência ao fluxo do mesmo ao longo do cilindro, fazendo com que a rosca transfira energia mecânica ao material;
- (b) filtrar partículas contaminantes e mal plastificadas de material, as quais geram defeitos no produto extrudado;

- (c) mudar o perfil de fluxo espiral do composto fundido que, em função da memória elástica do material, pode provocar defeitos de acabamento no produto extrudado bem como provocar empenamento no mesmo.

33.2. Extrusoras de rosca dupla

Extrusoras de rosca dupla podem ser divididas em **paralelas**, nas quais as roscas apresentam o mesmo diâmetro ao longo de todo o seu comprimento, e **cônicas**, nas quais as roscas possuem diâmetro progressivamente reduzido ao longo de seu comprimento. Com relação ao acionamento das roscas, as extrusoras paralelas podem ter roscas de acionamento contra-rotacional, ou seja, roscas de movimento de giro oposto (mais adequadas ao processamento do PVC), ou roscas de acionamento co-rotacional, nas quais o movimento de giro das roscas se dá no mesmo sentido (menos indicadas ao processamento do PVC devido à sua sensibilidade ao excessivo cisalhamento). Extrusoras cônicas apresentam roscas de movimento contra-rotacional. A figura 68 mostra, esquematicamente, os dois tipos de extrusoras de rosca dupla.

Figura 68 Tipos de extrusoras de rosca dupla: (a) paralela; (b) cônica



As extrusoras de rosca dupla, apesar do maior custo, apresentam uma série de vantagens em relação às extrusoras de rosca simples, as quais podem ser assim listadas:

- (a) maior eficiência na gelificação, plastificação e homogeneização do composto, em função da geometria de rosca mais elaborada, que permite a inclusão de uma série de elementos de mistura e cisalhamento ao longo de seu comprimento. Na prática, menores temperaturas de processamento podem ser utilizadas, ou seja, formulações mais econômicas podem ser elaboradas pela redução da necessidade de estabilizantes térmicos e lubrificantes no composto;

- (b) maior eficiência no transporte de massa, ou seja, menor variação da vazão de composto na matriz, com efeitos benéficos na precisão dimensional do produto final;
- (c) maior produtividade em função da possibilidade de operação em condições de processamento mais severas que as permitidas com as extrusoras de rosca simples;
- (d) menor consumo de energia em função da maior eficiência de transferência de energia mecânica.

33.3. Extrusoras planetárias

São extrusoras de alta eficiência de plastificação, utilizadas principalmente em processos nos quais se deseja um produto final isento de pontos infundidos ou mal gelificados, tais como laminados rígidos e semi-rígidos.

No aspecto construção, a extrusora planetária consiste basicamente em uma extrusora monorosca que, ao final da mesma, possui uma seção formada por um núcleo constituído da própria rosca principal circundado por múltiplas roscas de pequeno diâmetro ao longo de seu perímetro. Em função desse tipo de construção, a área de contato entre o composto de PVC fundido e o equipamento é aumentada em muitas vezes, o que aumenta, por consequência, a eficiência de troca de calor e cisalhamento. A figura 69 mostra esquematicamente uma extrusora planetária.

Figura 69 Representação esquemática de uma extrusora planetária

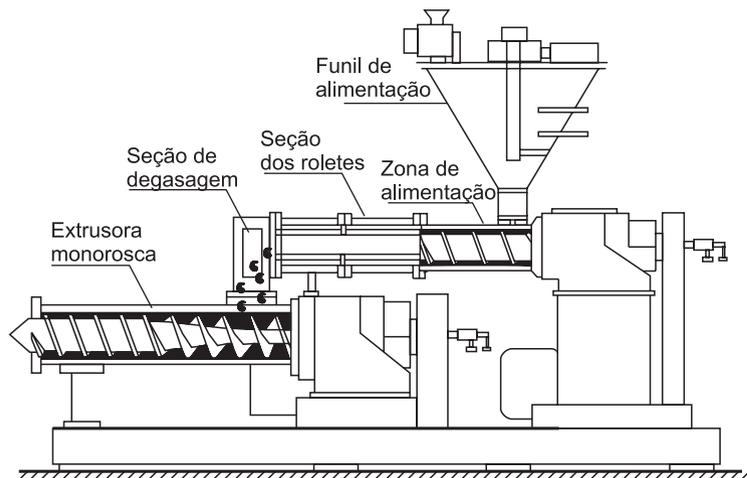
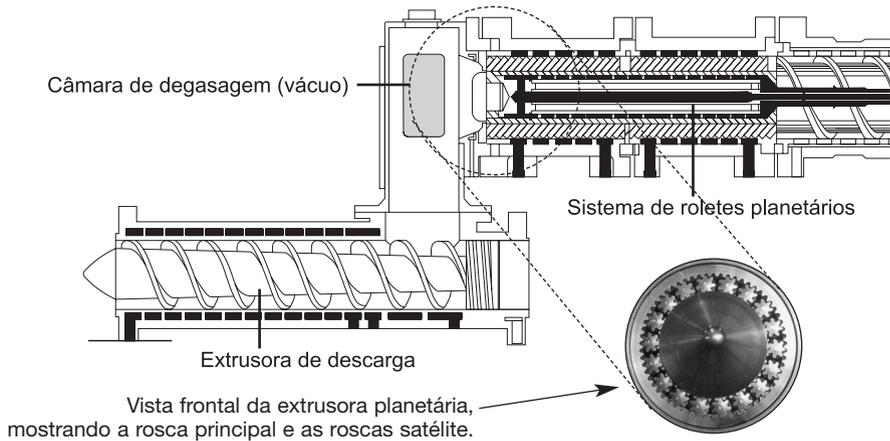


Figura 70 Maior detalhamento das seções de extrusão de uma extrusora planetária



33.4. Principais processos de fabricação de produtos de PVC baseados em extrusão

33.4.1. Extrusão de tubos rígidos de PVC

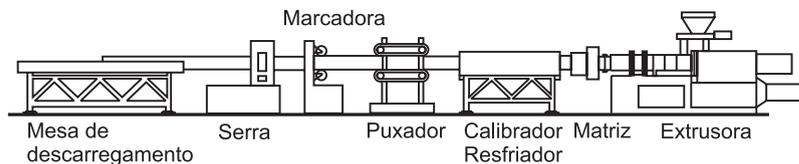
A produção de tubos rígidos de PVC normalmente é feita por meio da utilização de extrusoras de rosca dupla, a partir do composto na forma de *dry blend*. No passado utilizavam-se extrusoras de rosca simples, principalmente em tubos de menores diâmetros, porém essa tecnologia hoje apresenta pouca competitividade em relação à extrusão com rosca dupla, que pode atingir produtividade da ordem de 1.000 kg/h.

O processo de produção de tubos rígidos de PVC inicia-se na extrusora, responsável pela gelificação, plastificação e homogeneização do composto originalmente na forma de pó. Uma vez fundido, o composto alimenta a matriz, responsável pela conformação do material na forma do produto final. À saída da matriz encontra-se um calibrador a vácuo, o qual resfria o material fundido e dá dimensões ao produto final. Para linhas de maior produtividade ou em tubos de maiores espessuras é comum a utilização de água gelada no resfriamento do calibrador, de modo a conseguir maiores taxas de remoção de calor. Na seqüência do calibrador propriamente dito, dentro da própria câmara de vácuo, o tubo passa por uma série de jatos de água para resfriamento adicional. Nas linhas de alta produtividade ou na produção de tubos de maiores espessuras podem ainda ser incorporadas banheiras adicionais de resfriamento. À frente da linha encontram-se o puxador e o dispositivo de corte e recepção das barras cortadas.

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

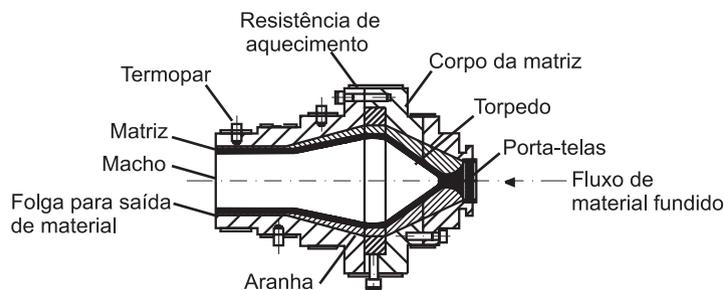
A figura 71 mostra esquematicamente o processo de extrusão de tubos de PVC.

Figura 71 Processo de extrusão de tubos de PVC



Com relação à matriz vale comentar que a mesma deve ser projetada para suportar altas pressões, principalmente nas máquinas de maior produtividade. O projeto deve ainda levar em conta a ausência de “pontos mortos” ou pontos de estagnação, ou seja, pontos de pouca ou nenhuma velocidade de fluxo do composto no interior da matriz. Devido à sensibilidade inerente do PVC à temperatura, o mesmo pode sofrer degradação nesses pontos de retenção, causando problemas de marcas nos tubos e fazendo com que o processo tenha de ser interrompido com maior frequência para abertura e limpeza do ferramental, com impacto direto nos custos de produção devido à perda de horas produtivas e descarte de material devido à necessidade de novos ajustes na partida do equipamento. A figura 72 mostra esquematicamente uma matriz típica para extrusão de tubos de PVC. Observam-se os principais componentes da matriz: flange de acoplamento à extrusora, torpedo, aranha (ou cruzeta), macho e matriz, responsáveis pela conformação do composto fundido no formato do tubo.

Figura 72 Representação esquemática de uma matriz típica para extrusão de tubos de PVC



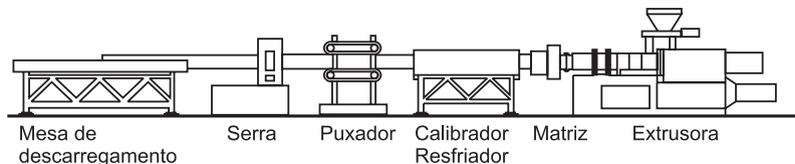
33.4.2. Extrusão de perfis rígidos de PVC

Perfis rígidos de PVC têm uma ampla variedade de aplicações, com destaque para revestimentos de parede, forros, divisórias, perfis para confecção de esquadrias, eletrocalhas, dentre outros.

A produção desses perfis se dá por meio da extrusão do composto rígido fundido por uma matriz, utilizando-se extrusoras de rosca simples ou dupla, dependendo da produtividade requerida. Extrusoras de rosca simples são normalmente alimentadas com composto na forma granulada, enquanto extrusoras de rosca dupla fazem uso, em geral, de compostos na forma de pó.

O produto extrudado, ainda aquecido, é então resfriado na passagem por um calibrador a vácuo, o qual ajusta as dimensões do produto final. Dependendo da espessura do perfil produzido ou dos requisitos de produtividade, calibradores adicionais podem ser incorporados à linha de extrusão, bem como banheiras de resfriamento que podem até mesmo utilizar água gelada. O perfil então resfriado é puxado, cortado e embalado. A figura 73 mostra esquematicamente esse processo.

Figura 73 Representação esquemática do processo de extrusão de perfis rígidos de PVC



Determinados perfis rígidos de PVC, tais como eletrocalhas, podem necessitar de etapas intermediárias de estampagem de furos e encaixes por meio de dispositivos de acionamento eletropneumático, os quais são incorporados à linha de extrusão em posições anteriores ou posteriores ao puxador.

33.4.3. Extrusão de chapas de PVC

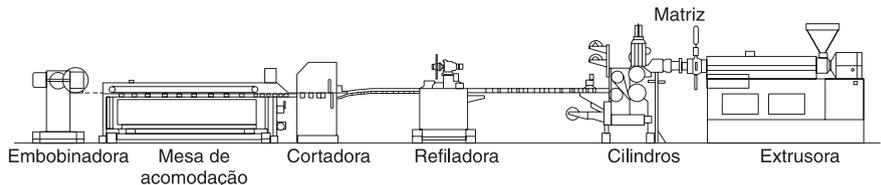
O processo de extrusão de chapas de PVC é simples: uma matriz plana (*flat die*) de largura e espessura adequadas às dimensões finais da chapa é alimentada por uma extrusora, que tanto pode ser de rosca simples quanto de rosca dupla, dependendo dos requisitos de produtividade do processo.

O composto de PVC aquecido e fundido é então resfriado para adquirir sua espessura final. Chapas de pequena espessura são

normalmente resfriadas por meio do contato com rolos, enquanto chapas de maiores espessuras podem tanto ser resfriadas mediante contato com rolos quanto por meio de calibradores a vácuo.

Chapas finas podem ser refiladas para ajuste da largura e continuamente embobinadas. Já as chapas de maior espessura e, conseqüentemente, rigidez, são puxadas, cortadas por serra ou guilhotina em comprimentos pré-determinados e empilhadas. A figura 74 mostra esquematicamente o processo de extrusão de chapas de PVC.

Figura 74 Processo de extrusão de chapas de PVC



33.4.4. Extrusão de perfis e chapas de PVC rígido expandido

Perfis e chapas de PVC rígido expandido podem ser produzidos por meio de duas tecnologias principais:

- (a) **processo de expansão livre:** nesse processo, o composto de PVC fundido é expandido imediatamente após a saída da matriz, antes da entrada do calibrador a vácuo (no caso de perfis e alguns tipos de chapa) ou da passagem pelos cilindros de resfriamento (no caso de chapas). Esse processo não difere muito do processo de extrusão de perfis e chapas convencionais, a não ser pela necessidade de maior capacidade de troca de calor no calibrador. O produto resultante apresenta acabamento superficial razoável e relativamente liso, uma vez que a expansão do produto se dá de dentro para fora, com incidência de bolhas na superfície do mesmo.
- (b) **processo Celuka ou expansão interna:** nesse processo o composto de PVC fundido é expandido ainda dentro da matriz, especialmente desenhada para que o processo de expansão ocorra na direção do miolo do produto. O produto assim expandido entra então no calibrador a vácuo, também de maior capacidade de troca de calor em relação ao processo de produção de produtos de PVC compactos. Como a expansão ocorre da superfície para o miolo, o acabamento do perfil ou da chapa assim obtida é liso e brilhante, uma vez que uma fina camada superficial compacta é conseguida. Essa camada compacta na superfície também aumenta a resistência mecânica superficial do produto, principalmente ao risco.

As figuras 75 e 76 mostram esquematicamente esses dois processos de produção de perfis e chapas de PVC rígido expandido. Observa-se grande diferença no perfil de densidade ao longo da seção transversal da amostra, notadamente com relação às densidades da camada compacta e do núcleo do produto extrudado.

Figura 75 Representação esquemática do processo de produção de perfis de PVC rígido expandido por meio de expansão livre: (a) matriz, (b) calibrador

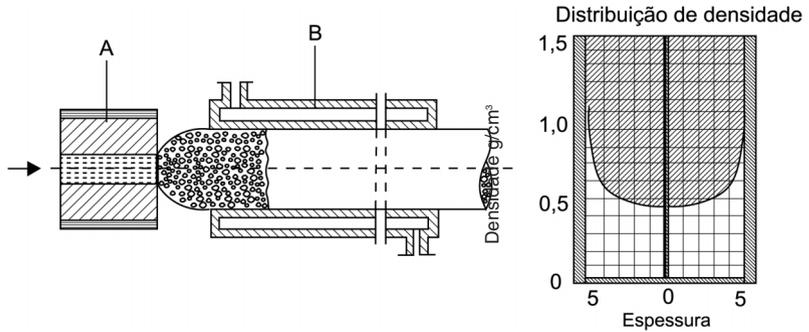
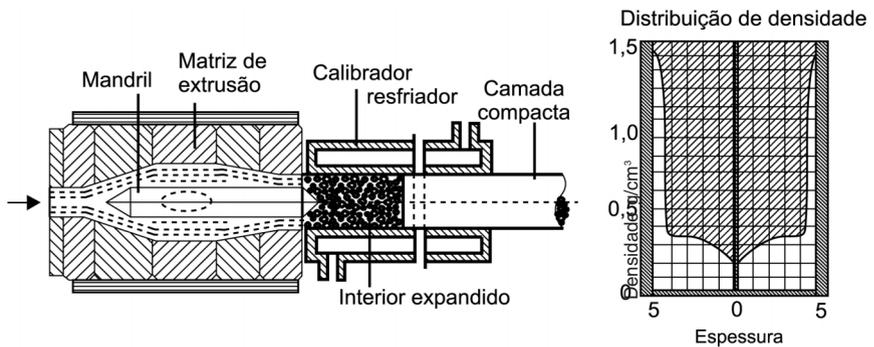


Figura 76 Representação esquemática do processo de produção de perfis de PVC rígido expandido pelo processo Celuka



33.4.5. Extrusão de mangueiras e perfis flexíveis de PVC

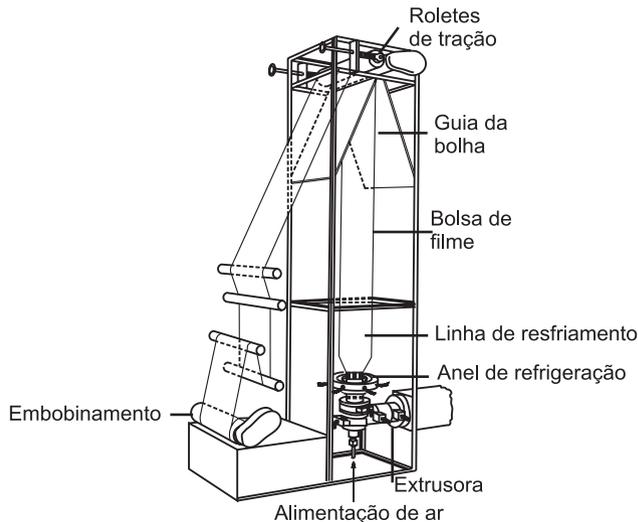
O processo de fabricação de mangueiras e perfis flexíveis de PVC difere significativamente do processo de produção de perfis rígidos de PVC. O composto é normalmente alimentado em extrusoras de rosca simples na forma granulada e extrudado através da matriz. O material é então resfriado por meio da passagem por um banho de água, sem a utilização de calibradores. Uma vez resfriado, o produto é cortado em dimensões predefinidas, ou ainda embobinado.

33.4.6. Extrusão de filmes

Filmes ou películas de PVC podem ser obtidos tanto por processo balão (filme soprado) quanto mediante matrizes planas.

Filmes rígidos e semi-rígidos extremamente delgados, com espessuras até mesmo inferiores a 20 μm , são obtidos por processo balão. Uma extrusora, normalmente monorroscas, alimenta uma matriz tubular cujo anel de saída tem abertura bastante delgada. O tubo fino assim extrudado sofre então expansão por meio de ar confinado na forma de uma bolha, com conseqüente redução de sua espessura e aumento da largura. O resfriamento da película se dá por meio de sopro de ar imediatamente após a saída da matriz, bem como por contato com o ar confinado no interior da bolha. A película então é fechada por meio de rolos pressores e tracionadores e embobinada sob tensão constante. A figura 77 mostra esquematicamente o processo de extrusão de filme pelo processo balão, com orientação vertical do mesmo, apesar de ser possível sua orientação horizontal.

Figura 77 Processo de produção de filmes de PVC pelo processo balão



Adaptado de Blass, A. (1988). Processamento de polímeros.

A resistência mecânica da película é função direta da orientação molecular no sentido longitudinal (conseguida por meio do tracionamento do filme) e no sentido transversal (conseguida por meio do estiramento no sentido do diâmetro).

Filmes mais espessos de PVC rígido e flexível podem também ser obtidos por meio de extrusão em matriz plana (*flat die*). De modo semelhante à extrusão de chapas, uma extrusora alimenta uma

matriz plana delgada. O filme de PVC assim obtido é resfriado pelo contato com cilindros resfriados, refilado para garantir largura constante e embobinado. Laminados de PVC suportados em tecidos ou outros substratos podem ser obtidos por meio desse processo, por intermédio da incorporação do substrato ao filme de PVC logo na saída da matriz e antes da passagem por rolos pressores para garantir adesão entre as camadas.

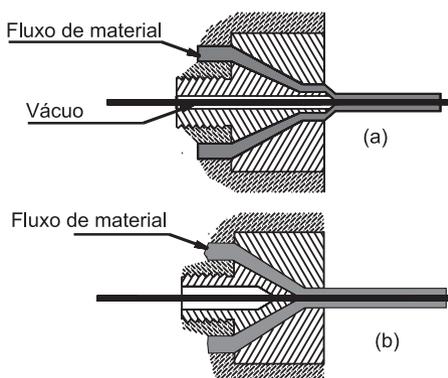
33.4.7. Extrusão de isolamento de fios e cabos elétricos

Fios e cabos elétricos podem ser isolados com compostos flexíveis de PVC extrudados através de matrizes transversais à linha de extrusão. O composto granulado é alimentado em extrusoras de rosca simples que alimentam a matriz, especialmente desenhada para poder receber o fio ou cabo a ser recoberto por seu interior. Uma vez aplicada a camada de composto de PVC, o fio ou cabo elétrico é resfriado pela passagem por uma série de banheiras e embobinado em comprimentos predeterminados.

Para certificação da integridade do isolamento, as linhas de recobrimento de fios e cabos elétricos incorporam ainda o chamado teste de faísca. Nesse teste, o fio ou cabo passa por dentro de uma bobina de alta capacidade que induz alta corrente em uma pequena seção do produto: no caso de falha no isolamento, a corrente escapa pela mesma, provocando uma faísca detectada pelo equipamento e acionando um alarme para ao operador da linha, que segrega a bobina defeituosa.

A figura 78 mostra uma matriz típica de extrusão de isolamento de fios e cabos elétricos.

Figura 78 Matrizes de recobrimento de fios e cabos elétricos: (a) matriz tipo tubular; (b) matriz de alta pressão



34. Moldagem por injeção

O processo de moldagem por injeção é uma técnica de moldagem do PVC que consiste basicamente em forçar, através de uma rosca-pistão, a entrada do composto fundido para o interior da cavidade de um molde. Após o resfriamento da peça, a mesma é extraída e um novo ciclo de moldagem ocorre. Produtos típicos de PVC obtidos por meio de moldagem por injeção são conexões, alguns acabamentos de perfis, solados de calçados e peças técnicas diversas.

No caso do PVC dois aspectos são de especial importância: plastificação e preenchimento do molde. Isso porque o PVC apresenta tendência a se decompor quando exposto às temperaturas de fusão por períodos de tempo relativamente longos e também devido à alta viscosidade do fundido, o que exige equipamentos que permitam a aplicação de pressões de operação superiores às normalmente exigidas por outros termoplásticos.

Do ponto de vista tecnológico, o comportamento de fluxo de resinas puras apresenta pouco interesse, já que a resina de PVC só é processável quando composta com aditivos. A utilização de resinas de menor peso molecular, ou seja, menor valor K, tende a reduzir a viscosidade do fundido. Aumentos de temperatura também reduzem a viscosidade do fundido, porém são limitados em função da estabilidade térmica do composto e do tempo de residência do material fundido na máquina.

Aditivos que melhoram a processabilidade do composto tais como lubrificantes internos e plastificantes geralmente reduzem a viscosidade do fundido e diminuem a temperatura de fusão; auxiliares de processamento, por sua vez, trazem benefícios por aumentar a resistência do fundido. Lubrificantes externos podem proporcionar ganhos de fluxo, mas tendem a prejudicar a fusão do composto e, quando utilizados em excesso, podem gerar defeitos superficiais no moldado. Cargas, pigmentos, retardantes de chama e supressores de fumaça são na maioria sólidos que, quando utilizados em altas concentrações, sempre aumentam a viscosidade do fundido.

Compostos flexíveis de PVC apresentam sempre menores dificuldades de moldagem em relação aos compostos rígidos, em função da presença de plastificantes, os quais reduzem a temperatura de processamento e a viscosidade do fundido.

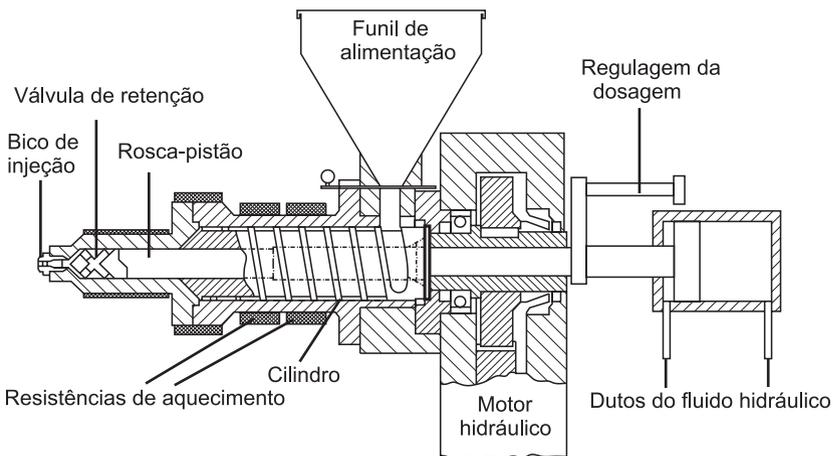
Peças técnicas com grande área de moldagem, tais como gabinetes de eletrodomésticos e aparelhos eletrônicos podem ser molda-

das a partir de compostos de PVC rígido especialmente formulados para essas aplicações. Em geral esses compostos são formulados a partir da mistura de resinas de PVC de alta fluidez, com valor K da ordem de 50, em mistura com resinas de PVC convencionais. Para compensar a baixa resistência ao impacto inerente a essas formulações em função da resina de menor peso molecular, são necessárias grandes quantidades de modificadores de impacto e auxiliares de processamento. Ganhos em fluidez também são maximizados pela utilização de lubrificação interna adicional, sempre tomando as devidas precauções para não reduzir excessivamente a temperatura de amolecimento diante do calor do composto.

34.1. Equipamentos e processo

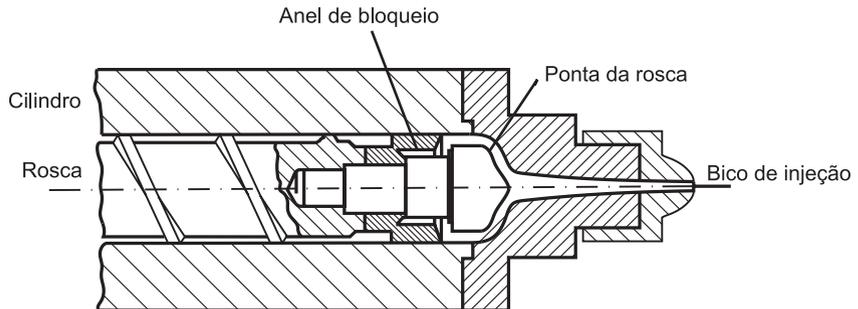
A injeção de produtos de PVC faz uso de equipamentos convencionais de moldagem do tipo rosca-pistão. Esses equipamentos possuem, dentro do cilindro de plastificação, uma rosca sem fim semelhante à descrita e utilizada no processo de extrusão com rosca única. A diferença básica entre os processos é que, no caso da injeção, a rosca possui em seu final um anel de bloqueio que permite a passagem do composto fundido no momento da dosagem e impede seu refluxo no momento da aplicação da pressão de injeção. A figura 79 mostra o esquema de um conjunto de injeção.

Figura 79 Representação esquemática de um conjunto de injeção do tipo rosca-pistão



Adaptado de Blass, A. (1988). Processamento de polímeros.

Figura 80 Detalhe do anel de bloqueio

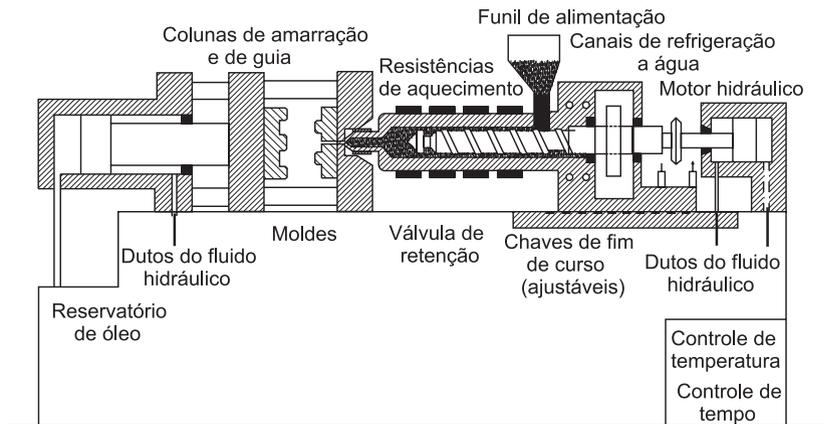


No passado era comum a utilização de injetoras a pistão que, devido à baixa eficiência de plastificação do composto, caíram progressivamente em desuso com o desenvolvimento das máquinas dotadas de sistema rosca-pistão. Esse sistema é extremamente eficiente para a plastificação do composto, uma vez que a rosca exerce forte ação cisalhante sobre o mesmo, permitindo eficiente plastificação e homogeneização da massa antes da injeção do composto fundido para o interior da cavidade do molde.

O acionamento da rotação da rosca é feito por meio de motores elétricos ou hidráulicos. Já o movimento linear necessário para a injeção do composto fundido para a cavidade do molde é conseguido normalmente por meio de atuadores hidráulicos, porém existem no mercado injetoras de acionamento totalmente elétrico, sendo essas últimas normalmente utilizadas em ambientes assépticos para injeção de peças técnicas ou hospitalares, nos quais não se pode tolerar a presença do fluido hidráulico por se tratar de um contaminante eventual.

Produtos como conexões e uma série de peças técnicas rígidas e flexíveis são moldados em injetoras convencionais, dotadas de uma unidade de fechamento do molde (prensa), com acionamento hidráulico ou elétrico, na qual faz-se a montagem do molde, e de uma unidade de injeção. Parâmetros importantes para a seleção de uma máquina injetora são a força de fechamento do molde, que pode variar na faixa de 30 a mais de 1.000 toneladas, a área útil entre placas (correspondente ao máximo tamanho de molde que pode ser montado na máquina), a capacidade de injeção em volume de composto e a capacidade de plastificação do conjunto injetor. A figura 81 mostra esquematicamente uma injetora convencional.

Figura 81 Representação esquemática de uma injetora convencional



Adaptado de Blass, A. (1988). Processamento de polímeros.

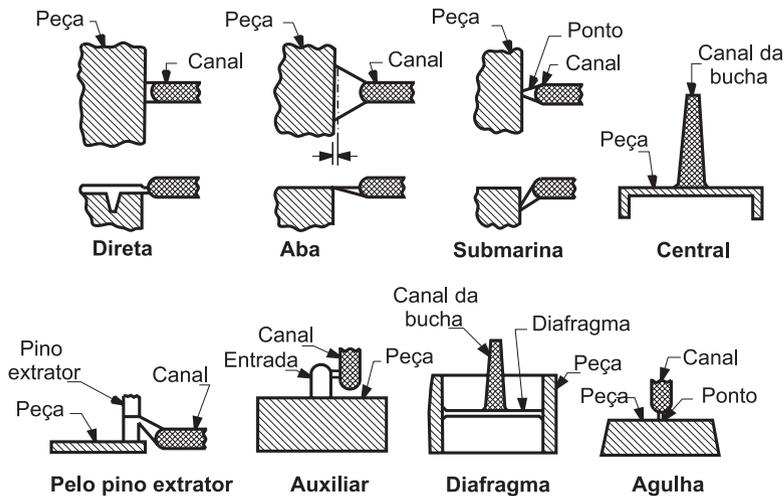
O processo de moldagem por injeção pode ser descrito simplificada-mente em seis etapas, que constituem o chamado ciclo de injeção:

- (a) fechamento do molde: o ciclo de moldagem é iniciado pelo fechamento e travamento do molde, necessário para suportar a altíssima pressão no interior da cavidade no momento da injeção.
- (b) dosagem: plastificação e homogeneização do composto no cilindro de injeção, conseguidas por meio do movimento de rotação da rosca recíproca e de aquecimento do cilindro por resistências elétricas. Parâmetros importantes na etapa de dosagem são a temperatura do cilindro, a velocidade de rotação da rosca e a contrapressão da rosca. Maiores velocidades de rotação da rosca promovem maior cisalhamento e homogeneização do composto, porém com maior solicitação térmica, o que pode comprometer a estabilidade do mesmo. O mesmo vale para a contrapressão da rosca, que nada mais é do que a pressão exercida na traseira da rosca de modo a dificultar seu recuo no momento da dosagem. Quanto maior a contrapressão, maior o cisalhamento e homogeneização do composto, bem como maior a solicitação térmica do mesmo.
- (c) injeção: como o próprio nome indica, trata-se da injeção do composto fundido para o interior da cavidade (ou cavidades) do molde por meio do movimento linear de avanço da rosca recíproca e bloqueio do contrafluxo pela ação do anel de bloqueio. Parâmetros importantes nessa etapa são a pressão e a velocidade de injeção, sendo que ambas podem ser escalonadas para promover o preenchimento uniforme das cavidades.

Outro aspecto importante diretamente relacionado à etapa de injeção refere-se aos canais de injeção e aos pontos de injeção das cavidades do molde. É através dos canais de injeção que o

composto fundido chega às cavidades do molde, sendo que o ponto de entrada do composto é conhecido como ponto de injeção. Os canais de injeção devem ser dimensionados de forma a permitir o fluxo do composto fundido com a mínima perda de pressão. Os pontos de injeção, por sua vez, devem ser dimensionados e posicionados de modo a permitir o preenchimento uniforme da cavidade, com a menor incidência possível de defeitos superficiais. Pontos de injeção extremamente restritos podem provocar excessivo cisalhamento do composto, podendo acarretar até mesmo degradação térmica por causa do aquecimento induzido pelo atrito. A figura 82 mostra diversos tipos de pontos de injeção utilizados na moldagem do PVC.

Figura 82 Principais tipos de pontos de injeção utilizados na moldagem do PVC



Adaptado de Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (editores). (1986). Encyclopedia of PVC.

- (d) recalque: finalizado o preenchimento das cavidades, a pressão nas mesmas é mantida até a solidificação completa dos pontos de injeção. Essa manutenção da pressão nas cavidades é conhecida como recalque, e se destina a compensar a contração da peça moldada durante seu resfriamento, evitando a ocorrência de defeitos de moldagem como os chamados “rechupes” e outras imperfeições, bem como perda de parâmetros dimensionais. Uma regra básica define que a dosagem deve incluir um volume entre 5 e 10% maior que o necessário para o completo preenchimento do molde, de modo a permitir a aplicação de pressão pela rosca sobre a massa uma vez preenchida a cavidade, sendo essa pressão normalmente cerca de 75% do valor da pressão de injeção.

- (e) resfriamento: finalizada a etapa de recalque, a peça é mantida no molde fechado para complementação de sua solidificação. Paralelamente à etapa de resfriamento sem aplicação de pressão na cavidade, o processo inicia um novo ciclo de dosagem de composto para a próxima injeção. O resfriamento prossegue até que a peça moldada apresente resistência mecânica suficiente para poder ser retirada do molde sem sofrer deformações ou perda de parâmetros dimensionais.
- (f) extração: encerrada a etapa de resfriamento o molde é aberto e a peça extraída por ação de extratores mecânicos ou, mais comumente, hidráulicos ou elétricos. Alguns produtos podem ser extraídos com o auxílio de ar comprimido ou pela simples interferência do operador da máquina injetora.

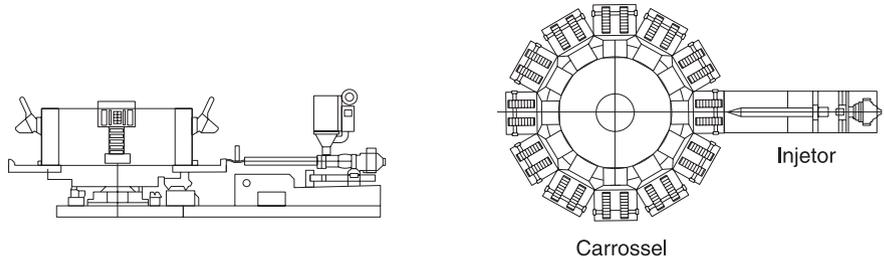
O ciclo de moldagem é então reiniciado por um novo fechamento do molde e etapas posteriores.

Com relação ao molde de injeção vale comentar que cada peça a ser moldada requer características específicas de projeto das cavidades, canais e pontos de injeção, posicionamento de pinos extratores, utilização de placas adicionais, machos e gavetas (principalmente no caso de conexões). Normalmente os moldes são resfriados pela passagem de água por serpentinas usinadas nas placas. Com relação ao material de confecção dos moldes, dá-se preferência pela utilização de aço nas placas de montagem e aços-liga nas placas das cavidades, muitas vezes cromadas para maior durabilidade. Para produtos de baixa escala de produção utiliza-se eventualmente o alumínio e suas ligas para a confecção dos moldes pelo menor custo do metal e de sua usinagem.

Calçados moldados em composto de PVC flexível expandido normalmente são injetados em máquinas rotativas, nas quais um ou mais conjuntos de injeção injetam continuamente material em moldes dispostos em um carrossel. Esse processo de injeção demanda tempos de resfriamento normalmente demorados em função do grande volume das peças moldadas que, para não limitar a capacidade de injeção do processo e conseqüentemente sua produtividade, fazem da rotação dos moldes uma alternativa para melhor aproveitamento da capacidade da máquina. O carrossel possui normalmente entre quatro e dezesseis porta-moldes que alternadamente são posicionados em frente ao conjunto de injeção para preenchimento da cavidade. Uma vez preenchido o molde, o carrossel substitui a estação em frente ao conjunto de injeção e o molde preenchido passa por todo seu ciclo de resfriamento e extração da peça moldada, até o posicionamento para um novo ciclo de injeção. Equipamentos desse tipo podem ainda

incluir mais de um conjunto de injeção em outras posições do carrossel, permitindo a injeção de peças formadas por mais de um tipo de composto ou até mesmo de material, ou seja, peças de múltiplas cores e durezas. A figura 83 mostra esquematicamente uma máquina injetora rotativa.

Figura 83 Representação esquemática de uma injetora rotativa



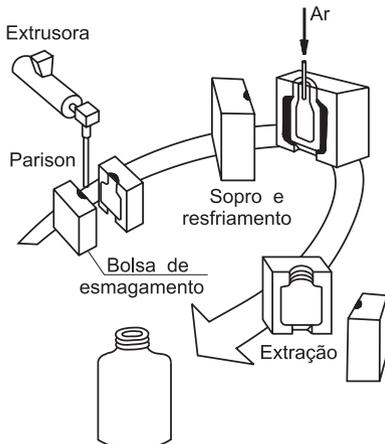
35. Sopros

Compostos de PVC rígido podem ser moldados pelo processo de sopro na forma de uma infinidade de produtos ocossagrados, tais como garrafas e frascos de embalagens. Nessas aplicações o PVC normalmente faz uso de suas excelentes características de transparência, brilho e resistência mecânica. Os processos de moldagem de produtos ocoss por sopro podem ser distintos em processos derivados da extrusão ou da injeção.

35.1. Moldagem por extrusão-sopro

O princípio geral de moldagem por extrusão-sopro consiste em extrudar verticalmente o composto de PVC fundido na forma de um tubo ou mangueira chamado *parison*, expandindo-o no interior de um molde ocoss bipartido por meio da injeção de ar comprimido e forçando-o a assumir o formato interior do molde. Uma vez resfriado o produto é extraído do molde e tem início um novo ciclo de moldagem. A figura 84 mostra esquematicamente o processo de moldagem por extrusão-sopro.

Figura 84 Representação esquemática do processo de moldagem por extrusão-sopro, incluindo: tomada do *parison* pelo molde, sopro e extração



Adaptado de Blass, A. (1988). Processamento de polímeros.

Uma ampla variedade de máquinas extrusoras-sopradoras encontra-se disponível no mercado, sendo que as principais variáveis de projeto encontram-se na quantidade de tubos extrudados simultaneamente ou no número de placas porta-moldes. Normalmente as extrusoras são de rosca simples, com desenhos específicos para trabalhar com composto tanto na forma de pó (*dry blend*) quanto na forma granulada. As matrizes podem ser simples ou múltiplas, capazes de extrudar simultaneamente diversos *parisons*, e diferem das matrizes de extrusão de tubos unicamente pelo fato de extrudarem o produto em um ângulo de 90° em relação à direção da extrusora.

Nos processos mais comuns a extrusão do *parison* é contínua, ou seja, a extrusora opera constantemente plastificando e homogeneizando o composto, que é continuamente extrudado através da matriz. Entretanto, existem equipamentos dotados de acumulador ao final da extrusora e antes da matriz, sendo esse continuamente alimentado com composto fundido. O *parison* é formado pela atuação de um pistão hidráulico que força a extrusão do composto através da matriz somente no momento da tomada do mesmo pelo molde. A técnica de acumuladores permite a moldagem de peças muito volumosas, nas quais a extremidade inferior do *parison* poderia sofrer excessivo resfriamento devido ao tempo de permanência em contato com o ar ambiente, ou ainda em peças nas quais o peso do *parison* poderia promover afinamento excessivo da parede do *parison* devido à elasticidade do composto fundido.

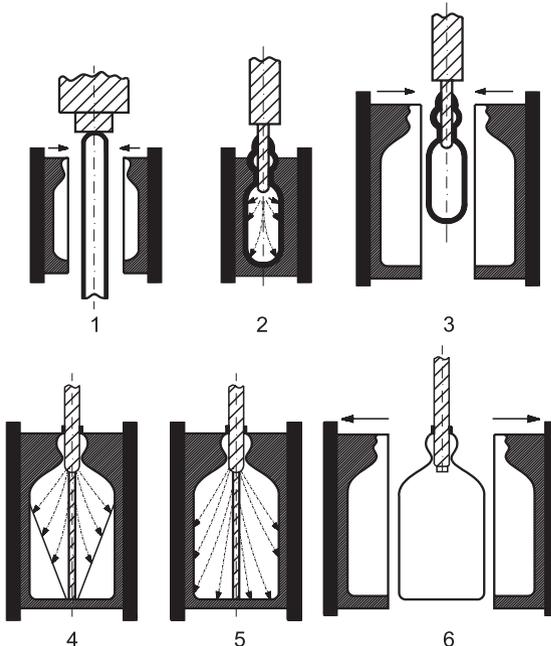
Equipamentos completos de moldagem por extrusão-sopro incluem ainda a possibilidade de programação da espessura do *parison*. Frascos com paredes de espessura uniforme podem ser moldados por meio da variação da espessura da parede do *parison*, fazendo-o mais espesso nos pontos em que maior estiramento é necessário para a formação de seções de maior diâmetro final do frasco. Por outro lado, nas seções de menor diâmetro final do frasco, o *parison* tem sua espessura de parede reduzida. Esse recurso pode também ser utilizado para promover maior quantidade de material em seções críticas do frasco, como por exemplo nos pontos de alça ou nos gargalos, principalmente nos casos de frascos para envase a quente. A programação da espessura do *parison* é conseguida por meio da instalação de atuadores servo-hidráulicos no macho da matriz de extrusão que, por meio de movimentos no sentido vertical, restringem variavelmente a saída de material e conseqüentemente a espessura da parede do *parison*.

Frascos de maior resistência mecânica podem ser obtidos pelo processo de moldagem a sopro com estiramento, também conhecido como sopro biorientado. Nesse processo consegue-se maior grau de orientação molecular no sentido longitudinal do frasco, o que permite frascos de menores espessuras de parede sem perda excessiva da resistência mecânica.

As principais propriedades melhoradas com a orientação biaxial do frasco são o aumento da resistência ao impacto, aumento da resistência à pressão interna de ruptura, aumento da resistência à compressão e deformação por carregamento, aumento da rigidez, aumento da transparência e redução da permeabilidade a gases e vapores. A possibilidade de redução da espessura de parede permite redução de custo do produto moldado e obtenção de ciclos de moldagem mais curtos, uma vez que menores quantidades de material necessitam ser resfriadas durante o processo de conformação.

O processo de moldagem a sopro com estiramento consiste em duas etapas: na primeira etapa um frasco de dimensões menores que as do produto final é obtido pelo processo de sopro convencional e desmoldado ainda quente. Esse frasco, conhecido como pré-forma, é inserido em um molde com as dimensões finais do produto e estirado pela ação de um bico de sopro extensível. A biorientação é obtida no sentido radial do frasco pelo estiramento do diâmetro do *parison* e no sentido longitudinal pelo efeito do estiramento realizado pelo bico de sopro extensível. A figura 85 mostra esquematicamente esse processo.

Figura 85 Representação esquemática do processo de moldagem a sopro com estiramento (biorientação): (1) tomada do *parison* pelo molde inicial; (2) sopro da pré-forma; (3) extração da pré-forma; (4) estiramento; (5) sopro do frasco final; (6) extração



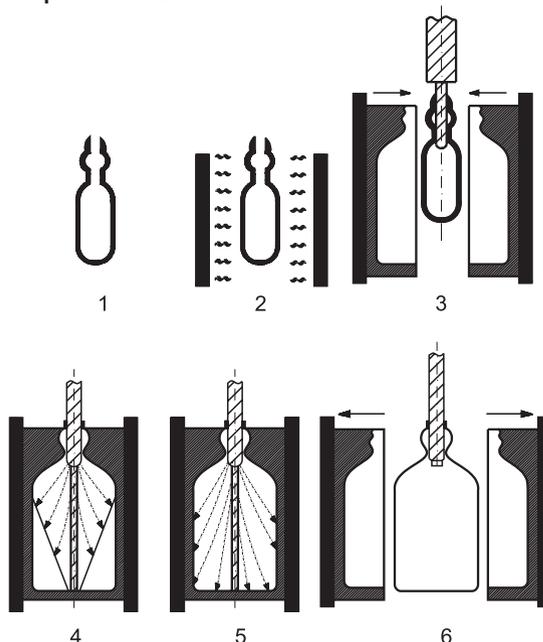
35.2. Moldagem por injeção-sopro

Nesse processo uma pré-forma é moldada por injeção e posteriormente soprada, com ou sem a utilização do recurso de estiramento. Existem equipamentos que sopram o frasco imediatamente após a injeção da pré-forma, conhecidos como equipamentos de estágio único, porém é possível também realizar a injeção das pré-formas em injetoras convencionais e armazená-las para posterior sopro do frasco.

Em comparação com a moldagem por extrusão-sopro, as vantagens do processo por injeção são a melhor qualidade do produto final, peso constante do frasco moldado e maior precisão dimensional, principalmente na região do gargalo. As desvantagens principais são o maior custo em função da necessidade de moldes de injeção, limitações de desenho do frasco em função da capacidade de estiramento e dificuldades de produção de frascos com alças.

A figura 86 mostra esquematicamente o processo de moldagem por injeção-sopro com estiramento.

Figura 86 Representação esquemática do processo de moldagem por injeção-sopro com estiramento: (1) pré-forma injetada; (2) aquecimento da pré-forma (necessário nos processos descontínuos); (3) alimentação no molde; (4) estiramento seguido de (5) sopro do frasco; (6) extração do produto final



36. Calandragem

O processo de calandragem consiste na alimentação do PVC, previamente fundido, entre dois cilindros de alimentação que o comprimem para a formação de um filme ou chapa de espessura desejada, obtida por meio da passagem posterior do composto pela abertura de uma seqüência de cilindros. A espessura do filme é controlada pela abertura dos rolos finais da calandra, e seu acabamento superficial é determinado pelo acabamento da superfície do último cilindro de passagem, podendo variar desde o extremamente brilhante até o fosco, ou ainda gofrado em uma variedade de texturas. O filme, após deixar a calandra, pode simplesmente ser resfriado, embobinado ou cortado no tamanho desejado, ou ainda laminado enquanto quente sobre uma base contínua de papel ou tecido.

As principais vantagens do processo de calandragem para obtenção de laminados em relação à extrusão através de matriz plana são a maior produtividade, excelente controle de espessura (permitindo inclusive sua automação) e possibilidade de produção contínua por períodos de tempo mais prolongados sem a necessidade de parada da linha para limpeza. Essas vantagens são as maiores responsáveis pelo fato de a maioria dos laminados de PVC serem produzidos por calandragem, apesar da maior necessidade de investimento de capital em equipamentos e menor flexibilidade de operação para pequenas produções.

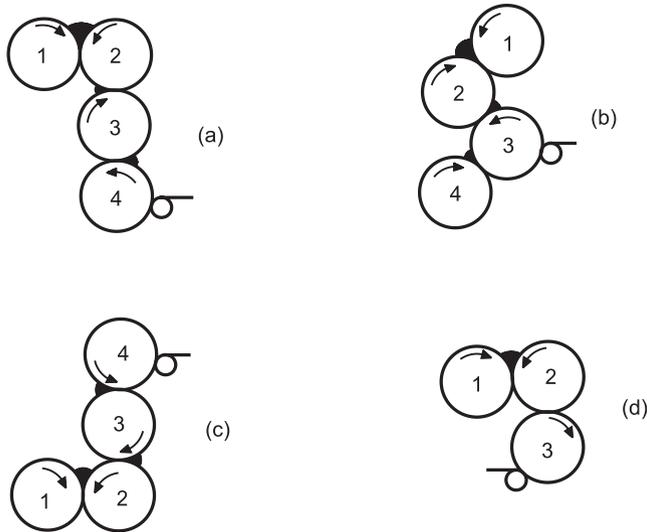
36.1. A calandra

A calandra compreende um arranjo de cilindros, também conhecidos por rolos, montados sobre blocos suportados por estruturas laterais equipadas com guias para os rolos, engrenagem de ajuste fino da abertura e sistema de aquecimento.

As calandras utilizadas para produção de laminados de PVC são geralmente dotadas de quatro rolos. Embora não haja nenhuma razão para limitar o número de rolos a quatro além de custo, ocupação de espaço e complexidade estrutural, calandras de cinco rolos não são comuns, sendo utilizadas apenas para propósitos

especiais, como na produção de alguns tipos de laminados rígidos finos em que a abertura extra permite melhoria significativa do acabamento superficial. A figura 87 mostra esquematicamente os quatro tipos principais de arranjos de cilindros utilizados na produção de laminados de PVC.

Figura 87 Arranjos de cilindros comumente utilizados para produção de laminados de PVC: (a) "L" invertido; (b) "Z" inclinado; (c) "L"; (d) modelo de impressão de três rolos



As vantagens das configurações em "L" são a boa relação custo/benefício, boa visibilidade e acessibilidade de todos os rolos da estrutura, boa rigidez estrutural imposta pela superposição vertical de três dos quatro rolos, boa amplitude da volta total do material em torno dos rolos (acima de 540° dependendo do posicionamento do rolo de impressão) e possibilidade de corrigir a espessura nas duas margens do laminado.

Outro fator importante no desenho da calandra é o sistema de compensação da espessura na região central de cada rolo. Por efeito da flexão causada pela pressão do composto fundido, os rolos tendem a abrir levemente em sua porção intermediária, levando a aumento da espessura do laminado nessa região em comparação com as extremidades. Para compensar essa flexão foram concebidos três sistemas, sendo: (a) rolos com maior diâmetro no centro; (b) leve cruzamento dos rolos, o que aumenta a abertura nas extremidades; e (c) aplicação de momento fletor contrário nas extremidades dos rolos.

36.2. O processo de pré-calandragem

A resina de PVC é misturada aos demais aditivos utilizados na formulação do composto por meio de misturadores intensivos. Como em todo processo de moldagem do PVC, a pré-mistura é de extrema importância para garantir um composto homogêneo e livre de imperfeições, como pontos infundidos e aglomerados de aditivos, os quais podem causar defeitos no laminado.

A plastificação do composto pode ser conseguida por meio de uma série de equipamentos: misturadores contínuos, extrusoras planetárias ou ainda misturadores internos do tipo Banbury. As vantagens dos misturadores internos são sua maior capacidade de transferência de calor e os reduzidos custos de manutenção de rotina. Apresentam ainda alta capacidade de cisalhamento do composto, permitindo eficiente gelificação, plastificação e homogeneização da massa plastificada.

No caso de misturadores internos há ainda a necessidade da utilização de cilindros malaxadores imediatamente em sua saída, os quais recebem a carga de composto fundido, dosando-o na forma de um tarugo ou tubete de seção cilíndrica ou chata em uma extrusora curta dotada de filtros do tipo tela. Esses filtros se destinam à retenção de contaminantes que eventualmente possam existir no meio da massa fundida, os quais poderiam danificar o acabamento dos cilindros da calandra. Da extrusora sai um tubete pronto para alimentar a calandra.

O elemento final de uma linha típica de pré-calandragem é a correia transportadora, responsável por levar o tubete de material fundido até os rolos iniciais da calandra. Essa correia é normalmente montada sobre um pivô giratório, permitindo a alimentação uniforme dos rolos da calandra ao longo de todo o seu comprimento. Para manutenção da temperatura da massa plastificada, o tubete deve apresentar a menor área específica possível, ou seja, deve ser preferencialmente de seção cilíndrica, ou ainda ser aquecido por algum meio (por exemplo radiação do tipo infravermelho) se transportado por distâncias maiores que 2 metros. A correia transportadora pode ainda incorporar detetores de metais como elementos adicionais de proteção da integridade dos cilindros da calandra.

36.3. O processo de calandragem

Uma vez que o composto de PVC é alimentado na calandra já totalmente gelificado e fundido, a única função desta é conformá-lo na forma de um laminado de espessura uniforme e definida. A conformação é obtida gradualmente pela passagem consecutiva por diversas aberturas entre rolos. Duas condições de operação atuam na passagem do material pelos rolos, determinando assim seu caminho: a aderência do composto à superfície dos rolos e o diferencial de velocidades entre rolos na abertura.

A menos que lubrificado em excesso, um composto de PVC fundido adere naturalmente à superfície aquecida dos rolos, sendo que a aderência diminui com a melhoria da qualidade do acabamento superficial do rolo e aumenta com a elevação da temperatura. Além do mais, o composto fundido sofre aderência sempre ao rolo de maior velocidade, quando passado pela abertura de dois rolos de mesma qualidade de acabamento. Portanto, para que o processo flua normalmente, expulsando o composto laminado da calandra, tanto a temperatura quanto a velocidade dos rolos devem aumentar ao longo da linha. Vale destacar que o efeito do acabamento superficial dos rolos é mais significativo que os efeitos da temperatura e da diferença de velocidade.

As diferenças de temperatura para um par de aberturas consecutivas geralmente são bastante pequenas, sendo da ordem de 10°C no máximo. A faixa de temperatura de trabalho da linha varia geralmente entre 150 e 190°C.

Apesar de o processo de calandragem apresentar baixo cisalhamento, deve-se atentar para a formulação do composto, especialmente no tocante à estabilização térmica e lubrificação, uma vez que a energia mecânica transferida no processo pode provocar aumento substancial de temperatura da massa. Esse aumento de temperatura deve ser compensado no ajuste das temperaturas dos rolos, de modo a evitar degradação térmica do material.

36.4. Linhas de pós-calandragem

Rolos extratores e estiramento pós-calandra

O laminado ainda quente é retirado do último rolo da calandra por rolos extratores. No passado era comum a utilização de apenas um desses rolos, porém linhas modernas contemplam uma série deles, sendo a temperatura controlada, garantindo bom controle da espessura do laminado e resfriamento gradual. A temperatura do laminado pode também ser mantida em valores predeterminados, caso a impressão seja realizada na própria linha, em seqüência.

A velocidade dos rolos extratores também pode ser regulada de forma que o laminado emergente da calandra seja estirado, atingindo uma espessura predeterminada. Do ponto de vista operacional, essa redução da espessura por meio de estiramento permite maior flexibilidade do processo, possibilitando aberturas de rolos maiores e menor consumo de energia da linha.

O estiramento do laminado não deve, entretanto, causar redução demasiada da largura, ou ainda provocar orientação uniaxial excessiva do produto acabado. Além desses aspectos, a espessura do produto final deve ser mantida uniforme.

Impressão

Embora essa operação possa ser feita em linhas separadas, a impressão do laminado pode também ser realizada em linha. Uma unidade típica de impressão consiste em um cilindro resfriado, gravado com o padrão de impressão desejado, e um rolo de sustentação do laminado, geralmente de diâmetro substancialmente superior, coberto com borracha sintética para dar resiliência ao conjunto. A qualidade do acabamento da impressão melhora quanto menor a temperatura do rolo de impressão ou quanto maior a pressão exercida na passagem pelos rolos. Os pares de rolos da unidade de impressão são guiados positivamente, sendo a guia independente das demais etapas da linha, mas perfeitamente sincronizada para evitar o estiramento a frio do laminado.

Gravação (*embossing*)

A operação de gravação em relevo do laminado pode ocorrer tanto na própria calandra como em unidades distintas, instaladas na própria linha de calandragem, quanto separadamente.

No caso de gravação na própria calandra em geral o terceiro rolo é texturizado com o acabamento que se deseja transferir para o laminado ainda quente. Este processo é o normalmente utilizado na texturização de laminados rígidos e semi-rígidos, podendo também ser aplicado no caso de laminados flexíveis.

Já no caso de unidades de gravação distintas o processo é realizado através da pressão do laminado por um cilindro texturizado contra um rolo coberto com borracha sintética. A qualidade do efeito transferido ao laminado, neste caso, é função direta do pré-aquecimento do mesmo e da pressão aplicada pelos rolos. Este processo é aplicado em laminados flexíveis, em função da menor temperatura necessária para o seu amolecimento previamente à etapa de gravação.

Resfriamento

O resfriamento do laminado é realizado pela passagem do mesmo em contato com uma série de rolos resfriados pela passagem de água ou outro fluido de troca térmica em seu interior. Os rolos possuem temperatura decrescente, de modo a promover o resfriamento progressivo do laminado, evitando assim o congelamento de tensões internas que podem prejudicar o desempenho mecânico do laminado, principalmente no caso de formulações rígidas.

Medição e controle de espessura do laminado

O monitoramento da espessura do laminado é uma etapa necessária para o controle da produção. O monitoramento é normalmente realizado por meio da medição em linha, em equipamentos que operam por emissão de radiação gama. Esses equipamentos determinam continuamente a quantidade de energia absorvida pelo laminado em movimento, medindo a massa por unidade de área do laminado. Desde que a densidade seja constante (determinada pela formulação do composto), a espessura e sua variação são diretamente determinadas a partir da absorção de energia. Os medidores de espessura são integrados completamente a sistemas de compilação de dados, fornecendo gráficos e parâmetros de controle da produção, permitindo o monitoramento completo da linha e até mesmo o auto-ajuste da abertura dos rolos e da taxa de estiramento, limitando a variação do processo e melhorando sua eficiência.

Corte de aparas

As bordas do laminado são aparadas para eliminar as desigualdades que normalmente surgem na calandragem. O corte é normalmente feito no final da linha de calandragem, após o resfriamento do laminado, apesar de existir a possibilidade de ser realizado com

o laminado ainda quente. Esse último procedimento é vantajoso em função de as aparas retornarem ao processo ainda quentes, diretamente para a abertura dos rolos da calandra ou para o malaxador.

As aparas cortadas a frio também podem ser reaproveitadas no processo, por meio da adição ao composto em proporções limitadas pelos requisitos de qualidade do laminado final.

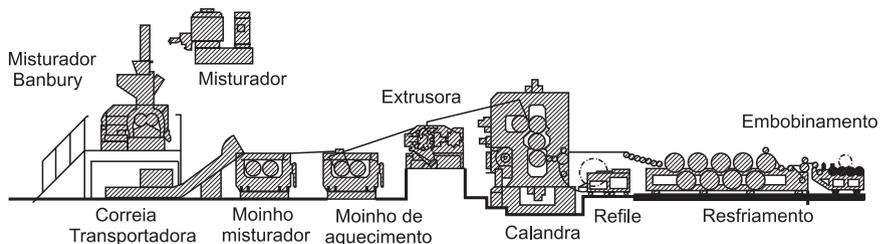
Embobinamento

A grande maioria dos laminados calandrados é embobinada em rolos para subsequente armazenamento, manuseio em operações de pós-calandragem como impressão e laminação, ou ainda para transporte. O laminado pode ocasionalmente ser cortado longitudinalmente (refilado) em linha antes do embobinamento, quando larguras menores são desejadas.

O arranjo mais comum de uma unidade de embobinamento consiste em um tubo central, de madeira ou papelão, montado em um mandril sincronizado com a velocidade de produção, de forma a evitar a introdução de tensões no laminado resfriado.

A figura 88 mostra esquematicamente uma linha completa de calandragem.

Figura 88 Representação esquemática de uma linha completa de calandragem de laminados de PVC



36.5. Linhas especiais

Calandragem de pisos

Compostos para pisos altamente carregados com cargas minerais são difíceis de processar em função do alto módulo elástico, alta dureza e baixo teor de resina contida na formulação. Além do mais, a espessura final desejada pode ser excessivamente elevada (superior a 5 mm). Por essas razões, pisos vinílicos são calandrados em uma seqüência de duas ou três calandras de dois rolos, com arranjo vertical ou inclinado, podendo as etapas de preparação do composto e plastificação ser iguais aos de uma linha típica de calandragem.

Compostos para pisos flexíveis, por outro lado, podem ser processados em linhas convencionais de três rolos ou de quatro rolos com pequenas modificações.

Outra alternativa para a produção de pisos vinílicos multicamada é a laminação de camadas produzidas com formulações variadas: camadas altamente carregadas podem receber o acabamento de uma camada de formulação mais nobre, resultando em pisos com excelente acabamento e resistência à abrasão e custo competitivo.

Laminação via calandragem

Filmes de PVC calandrados podem ser laminados em linha sobre outros materiais como tecidos, papéis, filmes e telas de reforço, dentre outros.

Normalmente são necessários equipamentos extras para desenrolar o substrato e introduzi-lo na abertura dos rolos para laminação na calandra e, especialmente no caso de materiais fibrosos como tecidos e papel, equipamentos para secagem e preaquecimento do substrato são normalmente necessários.

Os arranjos no processo devem ainda considerar a necessidade de aplicação de adesivos ou aditivos de tratamento do substrato para melhor integridade e resistência mecânica do produto final.

37. Espalmagem

37.1. Generalidades

O processo de espalmagem pode ser considerado o mais importante para o mercado de pastas de PVC, e consiste em deposição de plastisol diretamente sobre um substrato, normalmente tecido ou papel, ou sobre um meio de suporte da pasta, que nesse caso pode ser um papel siliconado decorado em relevo. O plastisol sofre em seguida o processo de fusão em um forno, formando uma camada resistente sobre o suporte. Alguns exemplos de produtos obtidos por esse processo são lonas, papéis de parede, pisos, couro sintético para vestuário, indústria calçadista e revestimento de móveis, correias transportadoras e alguns tipos de fitas adesivas, dentre outros.

Os principais fatores de influência nesse processo são:

- (a) tipo do substrato: tecido, papel, manta, dentre outros;
- (b) composição do substrato: fibras naturais (algodão, por exemplo) ou sintéticas (poliamida, polipropileno, poliéster, dentre outras);
- (c) propriedades físicas do substrato: espessura, peso (gramatura), rugosidade superficial, resistência ao calor e a solventes, tensão de ruptura quando seco e úmido, capacidade de absorção da pasta;

- (d) largura do substrato;
- (e) viscosidade da pasta;
- (f) composição da pasta;
- (g) tamanho e configuração da distância entre o substrato e o elemento que irá promover a espalmagem (faca ou cilindro);
- (h) arranjo e perfil do elemento de espalmagem;
- (i) tensão aplicada ao substrato.

O plastisol ideal para utilização em processos de espalmagem deve, preferencialmente, apresentar baixa viscosidade sob altas taxas de cisalhamento, de modo a permitir seu espalhamento uniforme sobre o substrato. Formulações de pastas com comportamento reológico do tipo pseudoplástico são particularmente adequadas ao processo de espalmagem, uma vez que apresentam alta viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento, permitindo eficiente transferência de energia no processo de mistura, e baixa viscosidade na aplicação, sob altas taxas de cisalhamento. Pastas de comportamento dilatante, ao contrário, provocam espalhamento irregular sobre o substrato, em função do aumento de viscosidade nas altas taxas de cisalhamento durante o processo.

A configuração e o ajuste adequados dos fatores citados anteriormente permitem o controle das principais características do produto final, que são:

- (a) espessura da camada de pasta aplicada;
- (b) grau de penetração da pasta no substrato;
- (c) características superficiais como brilho, uniformidade, capacidade de impressão, dentre outras.

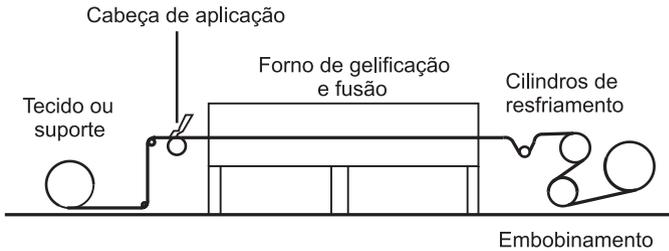
37.2. Equipamentos básicos de espalmagem

Um processo típico e simplificado de espalmagem direta necessita de:

- uma seção de aplicação de pasta, consistindo em um dispositivo de deposição (sistema de facas ou cilindros, também conhecido como cabeça ou cabeçote de aplicação);
- um forno de gelificação e fusão da pasta;
- uma unidade de resfriamento.

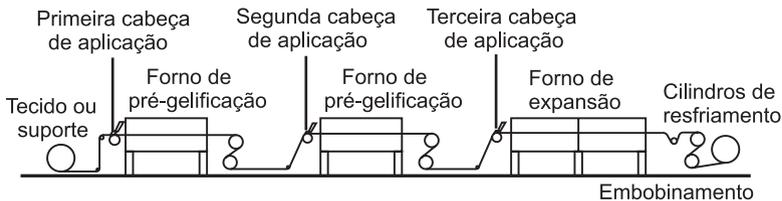
Essa configuração, dotada ainda de dispositivos para desembobinar e tensionar o substrato, além de reservatório para pasta e sistema de embobinamento do espalmado, constituem um sistema simples de espalmagem. A figura 89 mostra esquematicamente um sistema simples de espalmagem.

Figura 89 Representação esquemática de uma linha simples de espalmagem



A linha de produção pode englobar mais de uma unidade de espalmagem (incluindo espalmadeiras dupla face, em alguns casos), com os respectivos fornos de gelificação e estações de resfriamento apropriadas. Em adição a esses equipamentos podem ser acoplados cilindros para gravação em relevo e aplicadores de verniz em linha, porém essas operações de decoração e acabamento podem ser realizadas posteriormente, em unidades separadas. A figura 90 mostra um sistema de espalmagem em três camadas, na qual se observa a presença de três sistemas de aplicação de pasta e três fornos de gelificação/fusão.

Figura 90 Representação esquemática de uma linha de três cabeças de espalmagem



Outros sistemas presentes nas linhas de espalmagem mais modernas são os controladores de tensão e direção do substrato e compensadores e medidores de espessura em linha, os quais podem promover o ajuste automático do processo, quando conectados a um controlador na estação de espalmagem.

A largura de alguns substratos típicos varia entre 1 metro, como no caso de papéis de parede ou tecidos de gramatura mais pesada, e 5 metros, como no caso de lonas e pisos.

A temperatura dos fornos deve ser controlada levando-se em conta a intensidade e distribuição de calor para promover a fusão uniforme da pasta. A configuração em zonas de temperatura com controle separado proporciona excelentes resultados, particular-

mente no caso de espalmados com camada expandida, sendo possível melhor controle do processo de ativação dos agentes expansores e desenvolvimento da estrutura celular. Em organosóis é realizado normalmente um preaquecimento em baixa temperatura para prevenir o enrugamento da camada aplicada e evitar o aprisionamento dos solventes volatilizados, o que provocaria furos e outros defeitos no produto final.

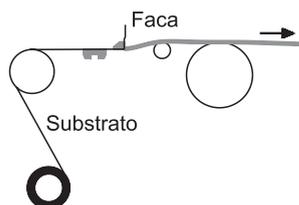
37.3. Espalmagem por faca

O arranjo mais comum nesse caso consiste em uma lâmina posicionada em linha, sendo a pasta adicionada ou bombeada a partir de um reservatório sobre o substrato que, em movimento, promove a formação de uma massa diante da faca, que espalha a pasta ao longo do substrato. Dependendo das propriedades do substrato e das características requeridas do espalmado, a consistência da pasta a ser utilizada pode variar desde um líquido pouco viscoso até uma pasta relativamente viscosa. O perfil e a configuração (vertical ou inclinada) da faca, além da distância entre o substrato e a mesma, determinam a espessura do espalmado, sendo definidos caso a caso. A velocidade de espalmagem depende desses mesmos fatores, podendo variar entre 5 e 30 m/min.

Com relação à disposição da faca em relação ao substrato, existem basicamente quatro alternativas:

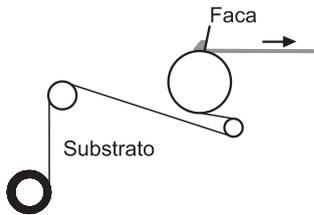
- (a) **faca suspensa:** é o arranjo mais simples, consistindo em uma faca posicionada e apoiada sobre o substrato, que deve ser fortemente tensionado.

Figura 91 Espalmagem por meio de faca suspensa



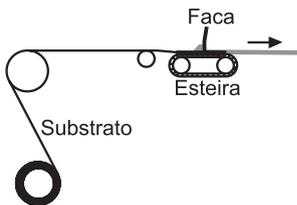
- (b) **faca apoiada sobre cilindro:** o substrato é sustentado sob a faca por um cilindro de apoio. Este pode ser constituído ou revestido de borracha, sendo a espessura da camada de pasta aplicada controlada pela pressão da faca sobre o cilindro.

Figura 92 Espalmagem por meio de faca apoiada sobre cilindro



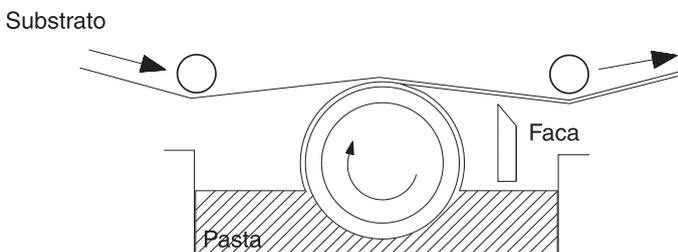
(c) **faca apoiada sobre esteira:** esse arranjo é utilizado quando o substrato é extremamente frágil, sendo a função da esteira apoiar o substrato e direcioná-lo contra a faca.

Figura 93 Espalmagem por meio de faca apoiada sobre esteira



(d) **faca invertida:** esse arranjo é similar ao de faca suspensa, sendo que a faca é posicionada abaixo do substrato.

Figura 94 Espalmagem por meio de faca invertida



Para o arranjo do tipo faca apoiada sobre cilindro, o cilindro de suporte pode ser feito de borracha ou aço. Há uma relação direta entre a configuração da faca e a espessura do espalmado; assim, esse fator ajuda na configuração e controle da operação de espalmagem. Com o arranjo de faca sobre a esteira, temos uma situação que exige mais cuidado, pois a tensão da esteira de borracha e sua velocidade possuem um efeito considerável sobre o espalmado. Considerações similares são feitas com relação à tensão do substrato e sua velocidade de avanço no arranjo de facas suspensas, em que a ausência de

um suporte sob a faca cria complicações adicionais, já que a tensão gerada no tecido pela pressão da faca é relativamente alta e varia com maior intensidade do que no sistema de faca sobre a esteira. Em tecidos relativamente finos e extensíveis isso pode resultar em penetração excessiva da pasta e peso excessivo do espalmado, bem como variações indesejadas dessas características.

Os principais perfis de faca utilizados no processo de espalmagem são apresentados na figura 95, sendo que a tabela 22 relaciona esses perfis às situações de aplicação mais adequadas.

Figura 95 Perfis de faca mais utilizados no processo de espalmagem de pastas de PVC

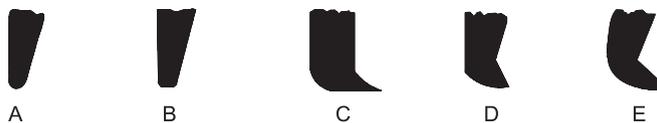


Tabela 22 Correlação entre os perfis de faca apresentados na figura 78 e as situações de utilização dos mesmos

Perfil da faca	Substrato e modo de deposição do espalmado	Configuração da faca	Espessura e/ou gramatura do espalmado	Observações
A	Tecidos: faca suspensa ou sobre cilindro de borracha ou esteira.	Vertical	Leve	
B	Tecido pesado: sobre esteira. Papel: sobre cilindro de metal.	Vertical ou inclinada até 3°.	Leve	
C	Papel: sobre cilindro de metal.	Geralmente vertical.	Adequado para diferentes faixas de gramatura, de acordo com a viscosidade da pasta.	Apropriado para espalmagem em alta velocidade, com bom acabamento superficial.
D	Tecidos: sobre cilindro de borracha ou esteira.	Pode ser inclinada até 4°.	Pesado e/ou de alta penetração.	
E	Tecidos: sobre cilindro de borracha ou esteira.	Pode ser inclinada até 4°.	Pesado (adequado para pastas pesadas e espessas).	Bom acabamento superficial.

Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC technology.

Os efeitos provocados pela escolha ou configuração incorreta de parâmetros básicos do processo, como o perfil e o posicionamento das facas, tensão e velocidade do substrato, além da reologia da pasta, são relativamente previsíveis. No processo, as manifestações desses problemas são facilmente detectáveis. Os proble-

mas resultantes são desvios na espessura do espalmado, na gramatura e no grau de penetração da pasta no substrato. A magnitude desses defeitos depende do grau de afastamento da configuração ótima do processo. Por exemplo, uma pasta altamente dilatante irá fluir e se espalhar de maneira insuficiente, de modo que algumas áreas do substrato não receberão uma camada suficiente de material. Esse problema é agravado especialmente se o perfil e a configuração da faca não forem adequados.

Outras falhas podem também ocorrer no processo, nem sempre originadas por problemas nos parâmetros de processo:

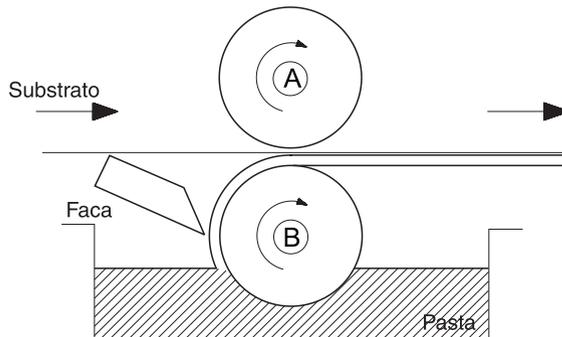
- **riscos:** são linhas causadas principalmente pelo arraste de partículas sob a faca. Podem consistir em partículas grossas ou agregadas de pigmentos, cargas ou até mesmo de resina que restaram do processo de mistura da pasta; podem ser aglomerados de resina formados na região de maior cisalhamento sob a faca, especialmente em pastas de alta viscosidade, sob altas taxas de cisalhamento; em algumas composições a compatibilidade dos constituintes pode ser afetada por condições de alto cisalhamento sobre a faca, a um ponto em que separação e aglomeração podem ocorrer, sendo esse problema prevenido pela utilização de formulações adequadas às condições de processo. A primeira providência a ser tomada nesse tipo de problema é a moagem da pasta, sendo em geral prevenido pelo uso de componentes de boa qualidade, especialmente resinas, pigmentos e cargas, bem como pela boa mistura da pasta, para garantir excelente homogeneização.
- **bolhas:** podem ocorrer tanto na superfície quanto no interior de camadas compactas do espalmado. A causa imediata desse problema é o acúmulo local de pasta na faca e o escorregamento periódico desse acúmulo, mas o motivo de formação do acúmulo não é totalmente conhecido. Acredita-se que esteja associado, de alguma maneira, à alta pressão à qual a pasta é submetida sob a faca, à reologia da pasta ou à turbulência excessiva da pasta sob a faca, o que pode ocasionalmente causar aprisionamento de ar.

Duas outras falhas conhecidas que podem ocorrer em qualquer processo de espalmagem são furos e cavidades. A causa mais comum desses problemas é a excessiva evaporação de substâncias voláteis presentes na formulação da pasta quando a mesma é submetida a calor no processo de fusão, causando a expansão da camada de plastisol. Outras causas podem ser umidade no substrato ou em algum constituinte da formulação (por exemplo na resina ou em alguma carga), ou ainda, apesar de pouco comum, umidade adquirida pela pasta durante ou após sua preparação. Em organossóis, furos e cavidades podem ainda ser causados pela evaporação muito rápida do solvente.

37.4. Espalmagem por cilindro

Nesse processo de espalmagem forma-se uma camada uniforme de pasta na superfície de um cilindro, chamado de cilindro de transferência, a partir do qual a pasta é transferida para o substrato na linha de contato entre o mesmo e outro cilindro, normalmente feito ou recoberto de borracha. A figura 96 mostra esquematicamente o processo de espalmagem por meio de cilindro de transferência.

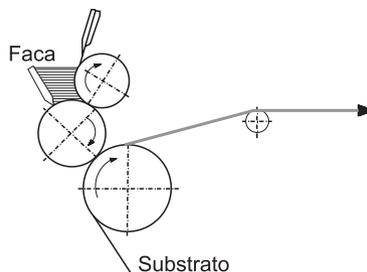
Figura 96 Representação esquemática do processo de espalmagem por meio de cilindro de transferência



No arranjo prático mais simples, o cilindro de transferência é alimentado diretamente a partir de um reservatório, no qual o cilindro está parcialmente imerso, sendo que o excesso de material é removido por uma faca, resultando em uma camada uniforme de pasta a ser transferida ao substrato.

O sistema de espalmagem por meio de cilindro de transferência mais comum para a aplicação de pastas de PVC é conhecido como cilindro reverso. Nesse arranjo, a pasta é depositada entre um cilindro dosador e um cilindro aplicador. Em seguida, é transportada e espalhada sobre o substrato, entre o cilindro aplicador e um cilindro de contrapressão.

Figura 97 Representação esquemática do processo de espalmagem por cilindro reverso



A principal vantagem desse arranjo é o ótimo controle da gramatura e da espessura, bem como a uniformidade do espalmado, conseqüência direta do fato de que uma camada do material espalmado é precisamente preformada entre o cilindro aplicador e o cilindro dosador, antes da transferência ao substrato. A quantidade de material que é realmente transferida pode ser precisamente ajustada pela configuração da distância entre o cilindro aplicador e os outros cilindros.

Nesse processo, a natureza do substrato é uma condição menos crítica para a qualidade e para as características do espalmado do que na espalmagem por facas.

37.5. Espalmagem por transferência (espalmagem reversa)

O princípio do método de espalmagem por transferência é a produção de uma camada de pasta em uma superfície lisa ou em um suporte contínuo, que pode incorporar um agente antiaderente para facilitar o desprendimento do espalmado, e posterior laminação do substrato sobre a camada de pasta espalmada. O suporte temporário pode ser de aço inoxidável ou, mais usualmente, constituído de papel impregnado com um agente antiaderente baseado em silicone. A espalmagem por transferência possui a vantagem de produzir laminados com excelente acabamento superficial. Versões modernas desse processo possuem dispositivos para o controle preciso das características do laminado, sendo indicadas para a produção de espalmados multicamadas de excelente qualidade. O processo também é particularmente útil quando o substrato utilizado é frágil ou facilmente distorcível, tais como malhas entrelaçadas.

O processo de produção do chamado **couro sintético** é um exemplo de espalmagem por transferência, em que o produto final é um tecido que carrega uma camada intermediária espalmada expandida e uma película espalmada compacta, chamada de camada *top*. Nesse processo, a pasta formulada para a camada *top* é espalhada na superfície do papel siliconado com acabamento superficial que imita o couro. Essa camada pode ser gelificada antes da aplicação seguinte, sendo o próximo passo o espalhamento de uma segunda camada de pasta cuja formulação contém agentes de expansão. Ambas as camadas devem ser pré-gelificadas (conjuntamente ou separadamente) antes da lamina-

ção do tecido, sendo todo o conjunto submetido à aplicação de calor para completa fusão das camadas de pasta, expansão da camada intermediária e adesão completa do substrato. Em outra variante, faz-se a fusão das pastas antes da aplicação do tecido. A adesão do mesmo às camadas de pasta é feita pela aplicação de uma terceira camada fina de pasta sobre a qual será fixado o tecido pela ação de calor.

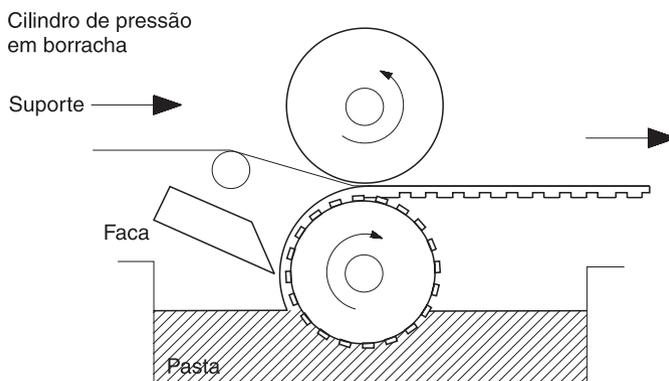
37.6. Decoração superficial e acabamento de espalmados

O acabamento superficial de muitos produtos obtidos pelo processo de espalmagem de pastas de PVC pode ser obtido por meio de processos de gravação, impressão ou serigrafia.

A principal ferramenta de gravação é o chamado cilindro gravado, que consiste em um cilindro com acabamento superficial em relevo, utilizado durante a espalmagem. Normalmente, utiliza-se o cilindro gravado como cilindro de transferência em um processo de espalmagem direta por cilindros.

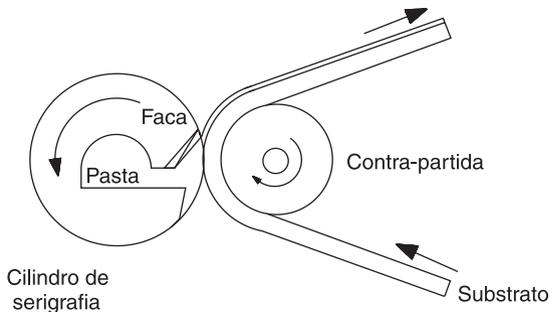
Tanto a impressão quanto a gravação em relevo podem ser desenvolvidas como operações à parte, após a espalmagem. Em alguns produtos, como pisos e materiais decorativos, a camada intermediária do laminado pode ser impressa e protegida por uma película transparente aplicada após a impressão.

Figura 98 Cilindro de gravação



A serigrafia é um processo semelhante à impressão, sendo o acabamento do espalmado obtido pela utilização de um cilindro de serigrafia. Esse cilindro é, basicamente, uma tela em relevo, sendo a pasta aplicada no centro do mesmo e empurrada de dentro para fora por um dispositivo similar a uma faca, de modo a atravessar a tela e dar o acabamento no material.

Figura 99 Cilindro de serigrafia



Um revestimento fino de verniz é normalmente aplicado em espalmados de PVC, especialmente naqueles com altos teores de plastificantes. A película de verniz se presta às seguintes funções:

- prevenção da migração de plastificantes, o que causa oleosidade na superfície;
- aumento da resistência à abrasão e às manchas;
- aumento ou redução do brilho da superfície, dependendo da formulação do verniz;
- modificação da cor da superfície;
- conferir efeitos decorativos especiais.

Vernizes comerciais são normalmente diluídos em solventes ou resinas acrílicas, geralmente em conjunto com copolímeros contendo cloreto de vinila para conferir maior compatibilidade com o substrato. Estabilizantes térmicos e protetores contra a radiação UV podem ser incorporados à formulação do verniz para proteger o laminado espalmado.

37.7. Testes e ensaios em laminados espalmados

Os testes mais comuns para a caracterização de um produto espalmado são:

- gramatura (peso do espalmado por unidade de área);
- tensão de ruptura;
- resistência à fadiga;
- adesão da camada de pasta ao substrato;
- resistência à abrasão;
- propriedades a baixas temperaturas;
- permeabilidade à água e ao ar;
- teor de materiais voláteis;
- efeitos da exposição ao intemperismo e envelhecimento;
- outros testes pertinentes a cada aplicação.

38. Moldagem rotacional

Moldagem rotacional ou rotomoldagem é a técnica utilizada para a moldagem de peças ocas tais como bolas e partes de bonecas. Dentre as principais vantagens oferecidas por esse processo, valem ser destacadas:

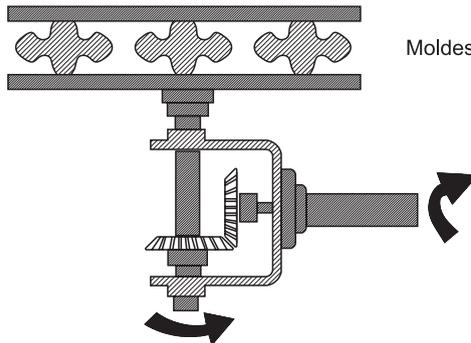
- obtenção de artigos com paredes de espessura uniforme e alto detalhamento superficial;
- controle preciso do peso das peças moldadas;
- baixo grau de contaminação do plastisol durante o processo;
- baixa perda de material no processamento, com pouca ou nenhuma geração de aparas;
- baixo custo.

O princípio da moldagem rotacional é simples: um molde aberto é preenchido com uma quantidade dosada de plastisol, sendo que essa operação de carga pode ser realizada manualmente ou pela utilização de dosadores automáticos. A espessura final da peça depende diretamente da quantidade de plastisol dosada. O molde é então fechado e fixado a um sistema rotativo dentro de um forno, cujo sistema de aquecimento pode ser elétrico, a gás ou a óleo, sendo que o meio de aquecimento normalmente é o ar. O molde é rotacionado em dois eixos preferencialmente perpendiculares, o que garante que a pasta se espalhe de maneira uniforme em toda sua superfície interior. Deve-se tomar cuidado especial com os sentidos de revolução do molde, que devem ser perpendiculares entre si, especialmente se a peça a ser fabricada tiver formato esférico. Caso contrário, podem ocorrer variações significativas na espessura da parede do produto.

Com o aquecimento, a pasta é gelificada e fundida e, após o término do ciclo de aquecimento, o molde é resfriado. O resfriamento pode ocorrer tanto de modo estático em banhos de resfriamento fora do forno como sob rotação, o que visa impedir o escorrimo de plastisol não gelificado e a contração da peça. Ao atingir a temperatura aproximada de 50°C, o molde é aberto e a peça é então retirada do mesmo.

O ciclo de produção de uma peça rotomoldada depende diretamente de seu peso e formato, sendo, normalmente, de aproximadamente 15 minutos. Valores típicos de rotação dos moldes são em torno de 5 a 15 rpm, sendo que a relação entre a rotação dos eixos varia entre 1:1 a 1:4, sendo definida caso a caso, em função das características do produto moldado.

Figura 100 Representação esquemática do processo de moldagem rotacional



Os moldes são normalmente produzidos por meio de eletrodeposição de ligas metálicas de cobre e níquel sobre modelos do produto, ou ainda fundidos ou usinados em ligas de alumínio. Todas essas ligas apresentam excelente condutividade térmica, de modo a garantir rápida e eficiente transferência de calor do forno para o plastisol no interior do molde durante o processo de fusão, e ainda permitir seu rápido resfriamento, para evitar distorções na espessura das paredes do produto final.

Uma outra versão do processo de moldagem rotacional utiliza moldes de paredes duplas, sendo o aquecimento realizado pela circulação de óleo aquecido por entre as mesmas. Esse processo possui a vantagem de ser mais rápido e econômico pois, dessa maneira, o calor é transferido mais eficientemente. O banho de resfriamento é substituído por óleo com um controle de temperaturas muito preciso, de modo a conseguir excelente controle do encolhimento da peça.

Alguns artigos rotomoldados, tais como bolas, são inflados logo na saída do molde, de maneira a aproveitar a alta flexibilidade do composto de PVC para grande expansão do produto final.

Peças rotomoldadas são, em determinadas aplicações, tratadas com um verniz para melhor acabamento superficial. Os vernizes nesse caso são essencialmente os mesmos usados no revestimento de laminados espalmados de PVC.

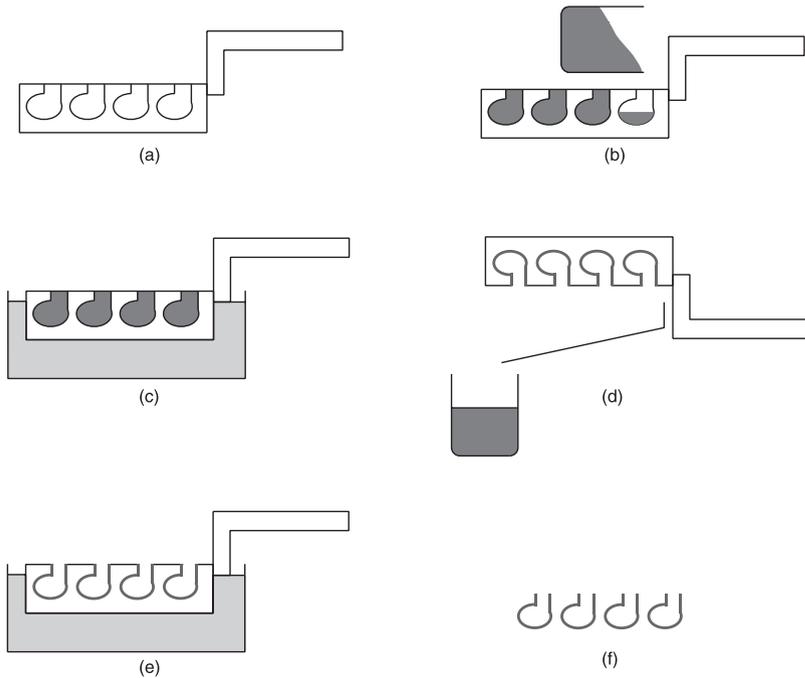
39. *Slush moulding*

O processo de *slush moulding* é utilizado para a fabricação de peças ocas abertas em uma das extremidades, competindo em alguns casos com o processo de moldagem rotacional. Caracteriza-se ainda pelo fato de que, na maioria dos casos, todas as operações são desenvolvidas manualmente, quase que artesanalmente, apesar de existirem equipamentos bastante automatizados para produção de peças mais complexas. Diversos produtos são fabricados por essa técnica, podendo ser destacados brinquedos e alguns tipos de calçados e botas.

O princípio do *slush moulding* é a adição de plastisol em um molde aberto em uma de suas extremidades, sendo o mesmo, em seguida, submetido a aquecimento. Os moldes abertos são obtidos por eletrodeposição de níquel, cobre e ligas desses metais, ou ainda usinados em alumínio. A gelificação e fusão do plastisol é normalmente alcançada pela imersão do molde em um banho de aquecimento ou por meio de fornos, sendo importante lembrar que somente a parte do molde que contém a forma da peça é submetida ao calor para que o material adjacente à parede do molde seja o primeiro a ser gelificado. A faixa de temperatura típica para banhos de aquecimento em processos de *slush moulding* é de 170 a 230°C. Após o tempo de formação da parede do produto final, retira-se o excesso de plastisol, ficando em seu interior uma camada de pasta gelificada nas paredes do molde. Os parâmetros de controle da espessura dessa camada são: o tempo de aquecimento do molde, a temperatura do forno ou do banho de aquecimento, as propriedades térmicas do molde (condutividade térmica) e as características reológicas do plastisol.

Retirado o excesso de plastisol não gelificado, um tratamento térmico final promove a completa fusão do mesmo, sendo o molde em seguida resfriado por banho de resfriamento ou jateamento de ar, até que a temperatura da peça atinja a faixa entre 35 e 50°C. Nessa faixa de temperatura a peça está solidificada, mas flexível o suficiente para ser retirada do molde sem sofrer nenhum dano estrutural. A peça também pode ser retirada do molde pela utilização de jato de ar comprimido ou aplicação de vácuo na abertura do molde, dependendo da complexidade geométrica da mesma.

Figura 101 Representação esquemática do processo de *slush moulding*: (a) molde vazio; (b) preenchimento do molde com a pasta; (c) gelificação em banho de aquecimento; (d) retirada do excesso de pasta não gelificada; (e) retorno ao banho de aquecimento para fusão da pasta; (f) peças moldadas extraídas do molde



Em uma variante desse processo, o molde é preaquecido até cerca de 170°C , por um tempo que depende do tamanho e da espessura do mesmo. Em seguida, o plastisol é adicionado e permanece no molde por 1 a 2 minutos, sendo após esse tempo o molde invertido para escoamento da pasta não gelificada. A camada gelificada formada é então fundida aquecendo-se o molde em um forno, sendo então o mesmo resfriado ao final do processo de fusão para retirada da peça.

Industrialmente, um sistema que combina esses dois processos é também muito utilizado. Nesse caso, ocorre o preenchimento do molde, ainda frio, e a retirada imediata do plastisol, restando uma fina camada de pasta na parede do molde. O molde é então colocado em um forno, onde a pasta é pré-gelificada por um curto período de tempo, em temperaturas entre 170 e 220°C . Ao sair do forno, o molde é preenchido com mais plastisol e esvaziado quase que imediatamente e, uma vez que o mesmo permanece consideravelmente quente, forma-se uma camada de espessura razoável quase que instantaneamente

sobre a camada anteriormente formada. A espessura dessa camada é determinada pela temperatura do molde, pelo tempo de residência da pasta no molde e pelas características reológicas da pasta. As duas camadas de plastisol são então fundidas em forno, sendo o molde resfriado e a peça extraída como descrito anteriormente.

No processo de *slush moulding*, variações moderadas nas características da pasta e nas condições de processo não são críticas, mas recomenda-se que, uma vez que as condições adequadas sejam definidas, as mesmas devem ser seguidas à risca. Deve-se ter especial atenção com a reutilização de aparas geradas no processo, sendo essa a principal causa de ocorrência de bolhas de ar e de eventuais contaminações no produto final. Deve-se também ter cuidado para que durante a etapa de resfriamento não se deixe entrar água no interior do molde, o que pode provocar furos nas peças. Recomenda-se ainda que a pasta reaproveitada seja peneirada e que o tanque de recuperação de pasta seja desaerado, de preferência sob vácuo, para evitar defeitos no produto final.

40. Imersão

40.1. Imersão a quente

O princípio desse método é a imersão de um molde (ou de um objeto que se deseja revestir), previamente aquecido, em uma pasta, sendo o mesmo retirado logo em seguida. Aguarda-se um determinado tempo para que o excesso de plastisol esorra e aquece-se a camada aderida ao molde para fusão da mesma. Exemplos de produtos revestidos por esse processo são cabos de ferramentas e frascos de vidro.

O equipamento básico para esse processo consiste em um forno com circulação de ar e um tanque de imersão dotado de sistema de mistura de baixa velocidade. A agitação da pasta no tanque, necessária para manter a uniformidade da mesma, não previne o surgimento de aglomerados ou do aumento da viscosidade causado pela contínua imersão dos moldes aquecidos, sendo, portanto, necessário o monitoramento constante do estado da pasta.

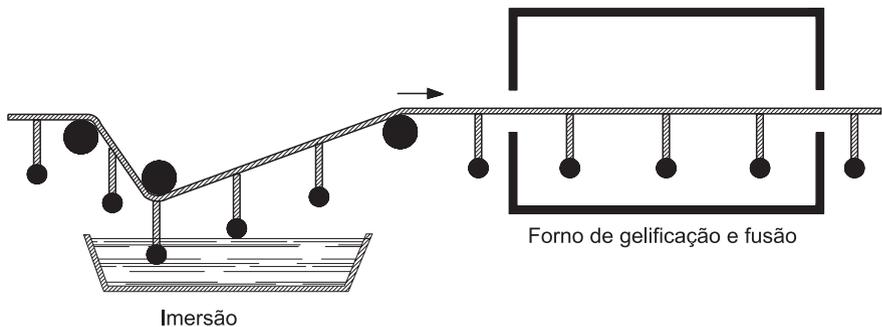
O processo é iniciado com o aquecimento do molde no forno, a uma temperatura por volta de 90 a 130°C, sendo que, dependendo da espessura do molde, essa operação pode demorar entre 5 e 10

minutos. O molde é então mergulhado na pasta durante tempo suficiente para a formação da camada de espessura desejada, sendo o tempo necessário para isso normalmente em torno de 1 a 2 minutos. A velocidade com que o molde é colocado e retirado da pasta são fatores importantes de processo, sendo que, se o molde é retirado muito rapidamente, o revestimento perde qualidade. Como regra geral recomenda-se que o molde seja retirado do banho na mesma velocidade com que a pasta escorre do mesmo.

Geralmente são formadas na parte inferior da peça, por onde o plastisol escoou, pequenas marcas de pingos que podem ser removidas antes da fusão final. A eliminação dessas marcas pode ser feita invertendo-se a posição do molde ou por um sistema de raspagem. A tixotropia da pasta é fundamental para a não formação de gotas após a imersão da peça.

Artigos de espessura abaixo de 3 mm não são adequados para esse tipo de processo, devido à dificuldade de se conseguir gelificação uniforme da pasta na superfície do molde. Por razões similares, é difícil obter-se peças de boa qualidade a partir de bordas afiadas.

Figura 102 Representação esquemática do processo de moldagem por imersão a quente



40.2. Imersão a frio

Nesse processo o molde é mergulhado frio na pasta. A vantagem é que a viscosidade e as condições gerais da pasta no tanque de imersão permanecem estáveis e não há acúmulo de pontos gelificados e de partículas, apesar de, em alguns casos, a peça final não possuir qualidade tão boa como no caso da obtida por imersão a quente.

A imersão a frio é importante na produção de luvas de PVC. Essas são feitas estirando tecidos entrelaçados sobre os moldes, que são produzidos usualmente em alumínio. Os moldes, com a parte dos dedos virada para baixo, são mergulhados no plastisol, retirados, escorridos do excesso de pasta e invertidos, de modo que quaisquer marcas de pingo na ponta dos dedos sejam eliminadas. O plastisol é então gelificado e fundido passando o molde por dentro de um forno, com determinado tempo de residência, sob condições adequadas de temperatura. As operações desse processo em plantas modernas são contínuas e altamente automatizadas.

A espessura da camada de PVC e o grau de penetração da pasta no tecido são influenciados, principalmente, pela constituição e molhabilidade do tecido, pelas propriedades reológicas da pasta, pela velocidade de imersão e retirada do molde, pelo tempo de escorrimento da pasta e pelas condições de gelificação e fusão. Um certo grau de penetração é desejável para se ter uma boa união entre o PVC e o tecido, porém uma camada de tecido deve restar no interior da luva para absorver a umidade e proporcionar conforto ao usuário.

A imersão a frio de objetos metálicos sem o tecido para proporcionar o suporte da pasta é geralmente mais difícil de operar e controlar do que o processo de imersão a quente. Uma pasta de baixa viscosidade pode ser utilizada na obtenção da espessura requerida do revestimento pela imersão repetida, sendo que cada camada é gelificada antes da imersão seguinte. Nesse procedimento, deve-se aplicar calor suficiente em cada etapa de gelificação para amolecer a camada anterior o suficiente para garantir a boa adesão entre as camadas. A camada combinada é finalmente fundida em um tratamento térmico final. Em certos casos, um revestimento pode ser obtido apenas em uma imersão do molde, desde que a pasta formulada seja fortemente tixotrópica e o processo de imersão envolva baixas taxas de cisalhamento.

41. Outros processos de moldagem de plastissóis

41.1. Revestimento por spray (*spray coating*)

A área de aplicação desse método é similar à da imersão, sendo particularmente vantajosa para objetos que são muito grandes para serem manipulados com facilidade na imersão, ou ainda de geometria complexa. Plastissóis para revestimento por *spray* devem ser de baixa viscosidade e não dilatantes, uma vez que as taxas de cisalhamento no bico de aspersão são bastante elevadas e um plastisol com comportamento dilatante causaria entupimento do sistema. Um ponto de escorrimento bem definido é também desejado, uma vez que isso restringe o escoamento após a deposição. O aumento da temperatura de aplicação pode melhorar o grau de nivelamento do revestimento, por meio da redução da viscosidade da pasta. A incorporação de uma pequena quantidade de solvente (aproximadamente 10 pcr) à formulação pode também melhorar esse aspecto, sendo que, se em demasia, pode ser necessário aplicar-se um tratamento térmico de dois estágios: um para a remoção do solvente e o outro para a gelificação e fusão da pasta.

A pistola de aplicação usada deve ser de mistura externa, com alimentação por pressão, normalmente mais eficiente do que alimentação por gravidade. Essa opção é utilizada com sucesso em aplicações de pequena escala, usando organossóis de baixa viscosidade.

A aplicação de *spray* em superfícies metálicas ou de geometria complexa pode ainda contar com a utilização de cargas eletrostáticas, as quais podem gerar economia no consumo de pasta e no tempo de revestimento.

Problemas que podem surgir em um processo de revestimento por *spray* são:

- superfície irregular (grosseira) causada pela pressão excessiva da pistola posicionada muito distante da peça;
- linhas que podem se formar caso a pistola esteja muito perto da peça ou a pasta muito fluida;
- rugas ou linhas de escoamento em superfícies verticais quando for aplicada uma camada muito grossa de pasta.

Depois de aplicado, o *spray* é gelificado e fundido por meio de tratamento térmico. No caso de organossóis, o *spray* passa por um processo de evaporação dos solventes antes da gelificação. A temperatura de secagem deve ser cuidadosamente selecionada, de modo a prevenir a formação de bolhas pela evaporação rápida do solvente.

41.2. Massa automobilística

O produto comumente chamado de massa plástica automobilística consiste em uma pasta de alta viscosidade à base de resinas de PVC, utilizada pela indústria automobilística para vedação das junções da carroceria, proteção do tratamento anticorrosivo e proteção anti-ruído.

As principais características requeridas para a composição de uma massa satisfatória são baixa taxa de envelhecimento, alta aderência do plastisol ao substrato, alta estabilidade térmica, comportamento fortemente tixotrópico e facilidade para adição de cargas. A necessidade de comportamento fortemente tixotrópico advém das características de aplicação da pasta no processo: sob forte cisalhamento, no bico de aplicação, a massa deve apresentar baixa viscosidade e fluir com grande facilidade, de modo a recobrir toda a área a ser protegida, enquanto sob baixas taxas de cisalhamento a massa deve apresentar alta viscosidade para não escorrer.

A aplicação da massa pode ser feita tanto por *spray*, no caso da proteção da carroceria, quanto por meio de filete ou pincelamento, no caso de vedações das junções da carroceria. As figuras 103, 104, 105 e 106 mostram a aplicação da massa nessas diferentes situações.

Figura 103 Aplicação, por *spray*, de massa para proteção da carroceria contra batidas de pedras



Figura 104 Aplicação, por filete, de massa para vedação de juntas da carroceria



Figura 105 Aplicação, por pincelamento, de massa de vedação em juntas da carroceria



Figura 106 Interior do veículo após a aplicação da massa de vedação



Uma vez aplicada a massa em todos os pontos necessários, a carroceria passa por uma estufa para fusão e consolidação da camada protetora.

41.3. Adesivos

Adesivos vinílicos são obtidos pela dissolução de resinas de PVC em uma mistura de solventes. Em geral são utilizados copolímeros vinílicos, preferidos aos homopolímeros em função das melhores características de solubilidade.

A formulação de adesivos vinílicos inclui entre 15 e 20% de resina (denominados “sólidos”), e o restante é uma mistura de solventes. Um dos solventes deve exibir alta capacidade de dissolução da resina vinílica, sendo normalmente baseado em cetonas como metil etil cetona (MEK), metil isobutil cetona (MIBK) ou ciclohexanona, enquanto os demais solventes são baseados em hidrocarbonetos como o toluol e o xilol. Esses solventes são denominados “solventes de enchimento” e se destinam a controlar a taxa de evaporação do adesivo, bem como reduzir o custo da formulação.

A preparação dos adesivos se dá em duas fases distintas, por meio de misturadores intensivos fechados para evitar perda dos solventes para a atmosfera:

- (a) mistura da resina com o solvente principal, seguida da dissolução da mesma. Esse processo é normalmente realizado à temperatura ambiente.
- (b) adição dos solventes de enchimento à resina previamente dissolvida no solvente principal.

42. Expansão mecânica de pastas de PVC

O processo de expansão mecânica consiste em misturar ar ao plastisol, gerando pequenas bolhas, através da aplicação de alto cisalhamento sob temperatura controlada dentro de um cabeçote aerador.

Para que o ar possa ser misturado com sucesso no plastisol, é necessário que, além da correta formulação da pasta mediante a utilização de resinas de PVC com reologia adequada, se utilizem surfactantes apropriados, chamados “estabilizantes de espuma”, os quais tornam possível a produção de células uniformes através da sustentação do ar no plastisol durante o processo de expansão. Além disso, estes aditivos permitem a estabilização da estrutura da espuma durante o processo de gelificação e fusão. Surfactantes siliconados são normalmente usados como estabilizantes de espuma. Surfactantes à base de sabões metálicos também podem ser utilizados.

Basicamente, a espuma mecânica pode ser obtida em dois estágios:

- (a) o plastisol é convertido numa espuma por meio de agitação mecânica e mistura do ar sem a presença de aquecimento;
- (b) o plastisol expandido mecanicamente sofre aquecimento, e, por conseqüência, gelifica-se e funde-se, alcançando assim o formato final do produto.

Uma vez que as bolhas de ar são formadas antes do processo de gelificação e fusão, uma espuma com estrutura de células abertas é obtida em todos os casos. Esta característica de células abertas é uma das grandes vantagens da espuma mecânica, pois facilita o processamento por espalmagem e também confere propriedades de isolamento acústico. Além disso, a espuma mecânica possui a vantagem de permitir a obtenção do formato final antes do processo de gelificação e fusão. Desta forma, é possível espalmar inúmeros substratos de superfícies irregulares, com uma espuma completamente lisa que, após passar pelo processo de gelificação e fusão, permanece exatamente nas mesmas formas e dimensões.

Comparativamente, um plastisol convencional expandido quimicamente, ou seja, através da formulação do plastisol com agentes expansores químicos (por exemplo, azodicarbonamida), somente expande por aquecimento, ou seja, um substrato de superfície

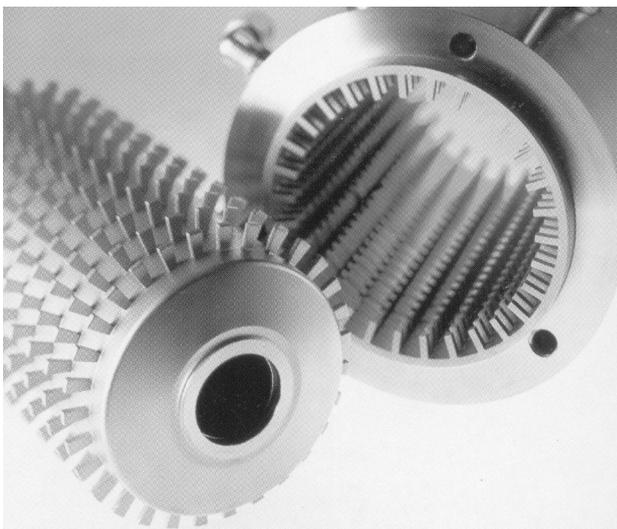
irregular resulta numa espuma de superfície irregular, em que toda depressão do substrato corresponde a uma elevação na superfície da espuma. Isto se deve ao fato de que mais plastisol, e, portanto, mais agente expensor, seriam aplicados nestes espaços durante o processo de espalmagem. De forma análoga, toda elevação em um substrato irregular aumentará a depressão na superfície da espuma uma vez que menos plastisol, e, portanto, menos agente expensor seria aplicado nestes espaços.

42.1. O processo de expansão mecânica

A preparação da espuma mecânica é realizada em misturadores especiais conhecidos como aeradores. O plastisol, devidamente formulado e preparado para expandir mecanicamente, é conduzido de um container de estocagem para o aerador por meio de uma bomba. Em seguida, o ar é misturado ao plastisol dentro do cabeçote aerador através da aplicação de elevado cisalhamento.

O cabeçote aerador consiste de um rotor ou cilindro contendo externamente dentes retangulares. Este rotor gira internamente em uma câmara fixa conhecida como estator, conforme a figura 107. A parte interna do estator também é composta por dentes retangulares, sendo que os dentes do rotor e do estator são espaçados entre si em torno de 2 a 3 mm.

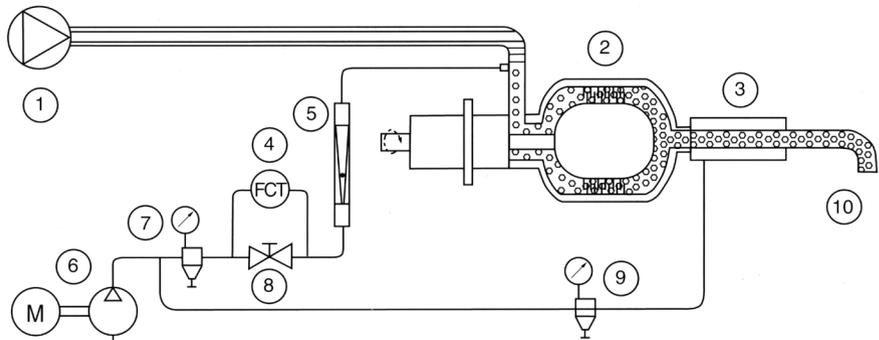
Figura 107 Cabeçote aerador: estator (à esquerda) e rotor (à direita)



O princípio de operação do aerador consiste em dispersar o ar injetado no plastisol por meio do cisalhamento decorrente da passagem da mistura plastisol/ar por entre os pinos do rotor, que gira em alta velocidade, e do estator. Uma vez que o cisalhamento é elevado, o calor resultante precisa ser removido por meio de resfriamento eficiente de forma a evitar o aquecimento do plastisol e sua pré-gelificação.

O plastisol não produz dentro do cabeçote aerador um excesso de pressão. Contudo, é aconselhável gerar uma certa contra-pressão através da utilização de uma mangueira de descarga longa, de forma a reter a espuma no interior do cabeçote aerador por tempo suficiente para a estabilização da espuma e adequada dispersão das bolhas grandes em uma estrutura de células finas e baixa densidade. Porém, o aumento excessivo da contra-pressão não é recomendado, uma vez que aumenta excessivamente o cisalhamento imposto ao plastisol causando a desintegração da espuma ou mesmo a pré-gelificação. Este risco pode ser reduzido através da seleção de um tamanho de mangueira de descarga adequado ou por meio da instalação de um regulador de contra-pressão. A figura 108 apresenta uma representação esquemática do equipamento aerador.

Figura 108 Diagrama esquemático de um misturador/aerador para produção de espumas mecânicas de PVC. Principais componentes: (1) bomba principal para plastisol; (2) cabeçote misturador/aerador; (3) regulador de contra-pressão; (4) controlador de fluxo de ar/gás; (5) medidor (rotâmetro) para ar/gás; (6) suprimento de ar/gás; (7) redutor de pressão; (8) válvula manual de ar; (9) controle de contra-pressão; (10) descarga constante de espuma.



Os parâmetros de processo em um misturador/aerador para espuma mecânica são:

- Vazão da bomba de transporte do plastisol;
- Quantidade de ar misturado ao plastisol;
- Velocidade do rotor do cabeçote aerador (cisalhamento);
- Contra-pressão na saída do misturador.

A densidade final da espuma é ajustada variando-se a vazão da bomba e a quantidade de ar inserido. Quanto maior a vazão da bomba menor a quantidade de ar incorporado ao plastisol, ou seja, maior a sua densidade. A estrutura das células, isto é, seu tamanho médio na espuma final, é influenciada pela velocidade do rotor e a contra-pressão aplicada: quanto maiores a velocidade do rotor e a contra-pressão, dentro de limites admissíveis, mais refinada torna-se a estrutura, ou seja, menores são as células obtidas.

Depois de produzida, a espuma mecânica pode ser conduzida por meio de uma mangueira de transferência para a espalmadeira que aplicará o plastisol a um substrato adequado ou outro equipamento de processo, a depender do produto final desejado.

42.2. Propriedades do plastisol para expansão mecânica

O plastisol destinado ao processo de expansão mecânica necessita de propriedades reológicas bastante específicas, de forma que possa fluir pelo conjunto bomba - cabeçote aerador - mangueira de descarga. Ausência de comportamento dilatante e presença de um certo grau de tixotropia são necessárias para que se consiga fluxo satisfatório ao longo do equipamento e também para a boa estabilidade da espuma. Portanto, os níveis de plastificantes são obrigatoriamente limitados e as resinas utilizadas devem ser de baixa ou média viscosidade.

Misturas entre resinas e a utilização de mais de um tipo de plastificante na formulação do plastisol são normalmente utilizados para alcançar um bom balanço entre fusão, reologia, estrutura da espuma e custo. A utilização de resinas tipo copolímero ou *blending*, em combinação com plastificantes de alto poder de solvatação, podem ser alternativas para obter menores temperaturas de fusão, particularmente importantes em aplicações onde a degradação pode ser uma preocupação. Baixas temperaturas de fusão são importantes, por exemplo, em bases de carpetes, nas quais temperaturas muito altas podem degradar as fibras do mesmo. A utilização de plastificantes de alto poder de solvatação pode ser feita em mistura com plastificantes de baixo poder de solvatação, como forma de evitar-se o aumento da viscosidade do plastisol.

Cargas como carbonato de cálcio revestido, com tamanho de partícula fino e baixa absorção de óleo e pigmentos na forma de pasta podem compor a formulação do plastisol. Uma formulação típica

para espuma mecânica com as faixas recomendada para utilização de cada aditivo é apresentada na tabela 23.

Tabela 23 Formulação típica para espuma mecânica de PVC

Ingrediente	Teor (pcr)	Faixa típica (pcr)
Resina de PVC, valor K 70	60	60 - 80
Resina <i>blending</i>	40	20 - 40
Plastificante de alto poder de solvatação	85	70 - 100
Plastificante de baixo poder de solvatação	8	0 - 10
Estabilizante térmico	2	1,5 - 3
Carga	10	10 - 50
Pigmento disperso em óleo	1	1 - 2
Estabilizante de espuma à base de silicone	4	1 - 10

Adaptado de Wickson, E.J. (1993). Handbook of PVC formulating.

42.3. Principais diferenças entre espumas de PVC obtidas pelos processos mecânico e químico

Existem algumas diferenças importantes quando se comparam os processos de expansão de plastissóis de PVC expandidos mecanicamente e quimicamente. Estas diferenças podem ajudar a decidir que processo é mais adequado dependendo da aplicação. A tabela 24 apresenta estas diferenças.

Tabela 24 Diferenças entre os processos de expansão mecânica e química de plastissóis

Expansão mecânica	Expansão química
Requer somente estabilizador de espuma à base de silicone	Requer a utilização de vários aditivos químicos (agente expansor, <i>kicker</i>)
Expansão mais controlada	Expansão menos controlada
Estrutura celulares mais regulares	Estrutura celulares mais irregulares
Alta resistência mecânica	Menor resistência mecânica
Compatível com soluções aquosas	Incompatível com soluções aquosas
Possibilidade de obtenção de células muito pequenas	A obtenção de células muito pequenas não é sempre possível
Baixas densidades não são sempre possíveis de se obter	Possibilidade de obtenção de baixíssimas densidades
Requer equipamento de mistura adicional (aerador)	Não requer equipamento adicional aos normalmente utilizados na indústria do PVC

42.4. Produtos obtidos através do processo de expansão mecânica

A tabela 25 apresenta alguns produtos obtidos por expansão mecânica de plastissóis.

Tabela 25 Produtos obtidos a partir de plastissóis de PVC expandidos mecanicamente

Tipo de indústria	Produto
Têxtil	Revestimento de tecido (cortinas, couro sintético)
	Impregnação de tecidos (capas de chuva)
Pisos e carpetes	Camada-base (<i>backing</i>) anti-deslizante
	Camada-base expandida
	Tapetes diversos
Não-tecido	<i>Bonding</i>
	<i>Layering</i>
Outras indústrias	Laminados
	Solados e palmilhas para calçados
	Adesivo expandido para papéis laminados
	Látex expandido para colchões e almofadas
	Látex expandido para indústria de cosméticos, almofadas para maquiagem, etc.
	Fraldas
	Filtros diversos (indústria de laticínios, exaustão de ar, pós, etc.)
Gramado sintético	

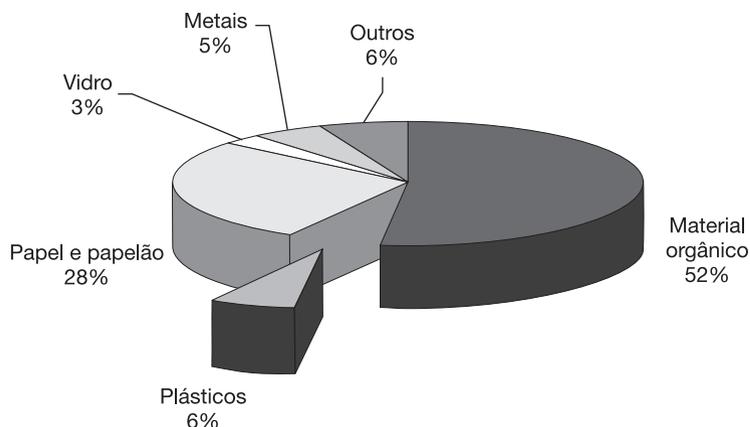
43. Reciclagem do PVC

O processo de reciclagem de produtos de PVC pode ocorrer em três formas distintas:

(a) **reciclagem mecânica:** consiste na combinação de um ou mais processos operacionais para aproveitamento do material descartado, transformando-o em material apto para a fabricação de novos produtos. Quando o material descartado é proveniente de aparas de indústrias de transformação denomina-se **reciclagem primária**, enquanto no caso de material pós-consumo retirado do resíduo sólido urbano o processo é denominado **reciclagem secundária**.

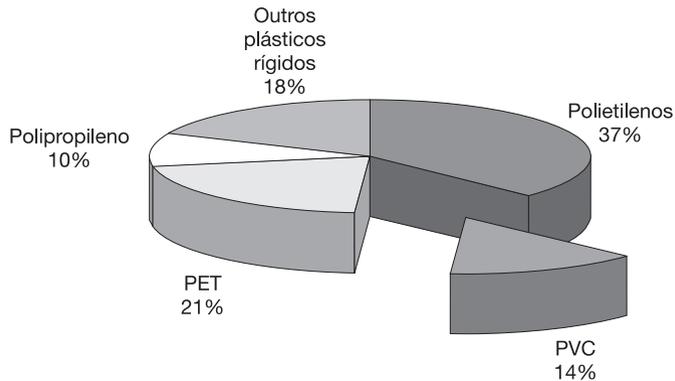
Com relação ao resíduo sólido urbano, vale comentar que dados da Organização Não-Governamental CEMPRE (Compromisso Empresarial para a Reciclagem) dão conta de que os plásticos correspondem a somente cerca de 6% em peso do resíduo sólido urbano. Dessa fração, cerca de 14% em peso corresponde ao PVC, ou seja, aproximadamente 0,8% em peso do total de resíduo sólido urbano. Materiais orgânicos correspondem a 52% em peso do resíduo sólido urbano.

Figura 109 Distribuição dos materiais que compõem o resíduo sólido urbano



Extraído de Wiebeck, H; Piva, A. M. (2000). Reciclagem mecânica do PVC: Uma oportunidade de negócio.

Figura 110 Distribuição média dos plásticos encontrados no resíduo sólido urbano

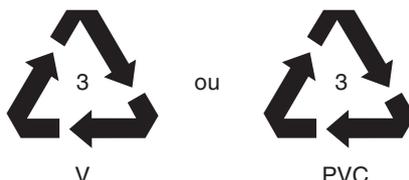


Extraído de Wiebeck, H; Piva, A. M. (2000). Reciclagem mecânica do PVC: Uma oportunidade de negócio.

O processo de reciclagem primária é simples e normalmente realizado dentro das próprias instalações da indústria geradora das aparas, ou ainda por empresas especializadas prestadoras desse serviço. Normalmente as aparas são bastante limpas, isentas de contaminantes de difícil remoção, bastando proceder à sua moagem e eventualmente extrusão para filtração dos contaminantes para se obter um material pronto para novo processamento. Além do mais, as aparas possuem composição bem definida, com pouca variação dependendo da fonte de origem.

Já no caso da reciclagem secundária o processo é mais complexo e envolve etapas de triagem das aparas, lavagem e secagem para eliminação de contaminantes provenientes do resíduo sólido urbano, moagem, extrusão/filtração para retenção de contaminantes sólidos diversos e granulação. A formulação geralmente necessita de correção antes da etapa de extrusão, por meio da incorporação de plastificantes no caso de produtos flexíveis, ou ainda complementação dos teores de estabilizantes térmicos e lubrificantes para garantir estabilidade durante o processamento.

Os produtos de PVC são identificados por meio de uma codificação utilizada mundialmente, sendo esta, no Brasil, especificada pela norma ABNT NBR 13230. O símbolo utilizado para designar produtos de PVC é:



- (b) reciclagem química: consiste em processos tecnológicos de conversão do resíduo de PVC em matérias-primas petroquímicas básicas. Alguns processos encontram-se disponíveis para reciclagem química do PVC, consistindo basicamente nas seguintes rotas:
- hidrogenação do resíduo → Ácido clorídrico, hidrocarbonetos e betume;
 - pirólise → Ácido clorídrico, carvão coque e hidrocarbonetos;
 - gaseificação → Ácido clorídrico, monóxido de carbono e hidrogênio;
 - incineração → Ácido clorídrico, dióxido de carbono e água.
- Outros processos encontram-se em desenvolvimento, por meio dos quais espera-se converter os resíduos de PVC nas seguintes matérias-primas básicas:
- gaseificação em banho metálico → Ácido clorídrico;
 - gaseificação em banho de escória → Ácido clorídrico;
 - gaseificação em leito fluidizado com combustão subsequente → Ácido clorídrico;
 - pirólise com subsequente combustão → Ácido clorídrico;
 - pirólise com subsequente extração de metais → Sal.
- (c) reciclagem energética: consiste na compactação dos resíduos e subsequente incineração, convertendo a energia química contida nos mesmos em energia calorífica ou eletricidade. Os gases gerados nesse processo são tratados para reduzir o impacto sobre a atmosfera, enquanto as cinzas resultantes do processo de incineração são dispostas em aterros.

44. APÊNDICES

- A - Resistência química dos compostos de PVC**
- B - Propriedades de referência dos compostos de PVC**
- C - PVC e o fogo**
- D - Normas de referência**
- E - Glossário de termos aplicados a polímeros**
- F - Tabela de conversão de unidades**
- G - Tabela de peneiras-padrão**
- H - Associações de classe**
- I - Sites de interesse na Internet**
- J - Tabela periódica**

Apêndice A

Resistência química dos compostos de PVC

Introdução

A excelente resistência química do PVC torna esse material particularmente adequado para uma série de aplicações nas quais essa propriedade é de grande importância.

A elevada resistência química do PVC, particularmente na forma de compostos rígidos, é o motivo de sua presença em aplicações tais como tubos para condução de água e esgoto, válvulas, isolamento de fios e cabos elétricos, eletrodutos, geomembranas, luvas, bolsas de sangue, mangueiras para líquidos diversos e gases, dentre outras.

O ataque químico que o PVC sofre é diferente do que ocorre em metais. Enquanto nos metais o ataque químico normalmente se limita à superfície, com eventual perda de massa, no PVC o ataque geralmente envolve absorção do reagente químico com posterior amolecimento ou inchamento do material, podendo até mesmo haver ganho de massa. Por outro lado, a perda de massa pode ocorrer em casos em que ocorra a dissolução do PVC pelo reagente químico.

A avaliação da resistência química de um composto de PVC deve levar em conta que o mesmo consiste na mistura homogênea de resinas e aditivos diversos (estabilizantes, lubrificantes, cargas, modificadores, pigmentos e, no caso dos flexíveis, plastificantes). Cada componente presente na formulação do composto apresenta um comportamento diferente diante de cada reagente químico; portanto, a resistência química deve levar em conta particularidades de cada formulação.

Como regra geral, compostos rígidos de homopolímeros de PVC apresentam maior resistência a reagentes químicos que compostos de PVC plastificados ou compostos de copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila. Os efeitos dos estabilizantes, lubrificantes, cargas e pigmentos em geral são menos marcantes que a presença de plastificante ou copolímero na composição.

Os dados apresentados são baseados em testes conduzidos em laboratório, pela imersão de compostos de PVC nos reagentes químicos, servindo somente como um guia na determinação da resistência química de produtos de PVC em condições reais de aplicação. Os resultados dos testes foram tabulados em termos de ataque superficial das amostras de PVC pelo reagente, o que não significa necessariamente que o material é inadequado para uso em contato com determinada substância. Mesmo nos casos em que o reagente dissolve ou ataca fortemente o composto de PVC, fatores como concentração do reagente, miscibilidade do reagente com outras substâncias presentes nas condições de uso e temperatura devem ainda ser levados em consideração.

Resistência química de compostos de PVC rígido

Água e soluções diluídas

O PVC rígido absorve água em temperaturas elevadas, sofrendo pequeno inchamento. Esse efeito é reduzido ainda mais se a água apresentar alguma substância dissolvida. Essa discreta absorção de água não é considerada ataque químico, e nenhuma falha em tubos de PVC tem sido observada devido ao contato com a água ou soluções diluídas.

Ácidos

O PVC rígido é altamente resistente a ácidos fortes, apesar de sofrer ataque por alguns ácidos oxidantes em altas concentrações.

Álcalis

A resistência química do PVC rígido aos álcalis é satisfatória em todas as concentrações, em temperaturas de até 60°C.

Halogênios

O gás cloro seco não ataca o PVC rígido à temperatura ambiente, porém é observado ataque no caso de exposição a esse gás em temperaturas elevadas ou quando úmido. Bromo e flúor atacam o PVC rígido mesmo em baixas temperaturas.

Agentes oxidantes

O PVC rígido resiste a todos os agentes oxidantes, mesmo os mais fortes, como peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio, sendo que este último provoca somente discreto ataque superficial em condições de concentração elevada.

Agentes redutores

Esses agentes têm efeito desprezível sobre o PVC rígido em temperaturas de até 60°C.

Líquidos e vapores orgânicos

O PVC rígido é resistente à maioria dos óleos, gorduras, álcoois e hidrocarbonetos alifáticos. Hidrocarbonetos aromáticos provocam inchamento do composto de PVC mesmo em baixas concentrações ou na forma de vapor. Nesse caso, é definida uma concentração limite para cada hidrocarboneto aromático acima da qual os efeitos adversos sobre o composto de PVC começam a ser observados.

Outras informações

Em geral o PVC rígido é inadequado para uso em contato com hidrocarbonetos aromáticos e clorados, cetonas, compostos nitrosos, ésteres e ésteres cíclicos, os quais penetram no composto provocando amolecimento e inchamento intenso. Alguns solventes baseados em benzina podem causar inchamento. Os efeitos desses reagentes são, entretanto, muitas vezes reduzidos nos casos em que se encontram em baixas concentrações, tais como em efluentes, sendo que nesses casos não existem problemas no contato com o composto de PVC rígido.

Resistência química de compostos de PVC flexível

Os plastificantes são incorporados ao PVC para conferir-lhe maciez e flexibilidade. Compostos de PVC flexível cobrem um amplo espectro de dureza e resistência mecânica, dependendo dos tipos e teores de plastificantes utilizados em sua formulação.

O tipo de plastificante utilizado afeta ainda a resistência química do composto, mas assumimos a utilização de DOP como referência, por ser esse o plastificante de uso mais amplo em compostos de PVC flexível.

O teor de plastificante utilizado afeta diretamente a resistência química do composto: o aumento do teor de plastificante reduz a resistência química do composto, uma vez que o plastificante possui menor resistência química que o polímero PVC.

Ácidos e álcalis

Ácidos e álcalis diluídos exibem efeitos discretos em temperaturas baixas, porém em temperaturas elevadas pode ocorrer hidrólise ou extração do plastificante.

Ácidos e álcalis concentrados provocam hidrólise do plastificante mesmo em temperaturas baixas.

Líquidos orgânicos

O principal efeito dos líquidos orgânicos nos compostos de PVC plastificado é a extração parcial dos plastificantes, provocando aumento da dureza do material e eventualmente fragilização.

A maioria dos líquidos orgânicos promove a extração parcial dos plastificantes, porém nos casos de hidrocarbonetos aromáticos e clorados, compostos nitrosos alifáticos e aromáticos, cetonas, ésteres alifáticos e aromáticos, a extração dos plastificantes é acompanhada de amolecimento e inchamento do composto, sendo difícil estimar os resultados finais.

Na utilização dos compostos de PVC na presença de determinados solventes, os plastificantes são substituídos de modo que o composto permanece flexível estando em contato com o reagente. Se a evaporação do solvente ocorre, o composto sofre enrijecimento e não mais é flexibilizado no caso de nova imersão no mesmo solvente.

A resistência química do PVC flexível pode ser melhorada pela substituição dos plastificantes monoméricos (tais como o DOP) por plastificantes poliméricos ou blendas com elastômeros (p. ex., borracha nitrílica (NBR) ou copolímeros de etileno-acetato de vinila), os quais exibem maior resistência à extração.

Tabela de resistência química de compostos de PVC

A tabela a seguir sumariza a resistência química de compostos rígidos e flexíveis (plastificados com DOP) na presença de diversos reagentes químicos. Os símbolos que denotam o desempenho do composto significam:

- **S:** resistência química satisfatória;
- **P:** ataque ou absorção parcial. A resistência pode ser considerada adequada em casos específicos, como naqueles em que a durabilidade limitada do composto é aceitável. Para a utilização de compostos de PVC em contato com tais agentes químicos, recomenda-se a avaliação completa de sua resistência química;
- **I:** resistência química insatisfatória (decomposição, dissolução, inchamento, perda de ductilidade, etc. da amostra testada).

Nota: com o objetivo de oferecer uma orientação adicional ao leitor, a ação de alguns agentes sobre o PVC foi prevista de acordo com a resistência do mesmo na presença de substâncias quimicamente similares a esses agentes. Tais previsões são representadas, na tabela, por um asterisco (*) após o símbolo utilizado para descrever a resistência, de acordo com a nomenclatura descrita anteriormente.

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
A					
Acetaldeído	40% em sol. aquosa	S	I*		I*
	100%	I	I	I*	I*
Acetato de alumínio		S*	S*	S*	
Acetato de amila (pentil acetato)		I	I	I*	I*
Acetato de benzila			I*		I*
Acetato de butila		I	I	I*	I*
Acetato de chumbo		S	S	S*	S*
Acetato de etila		I	I	I*	I*
Acetato de metila		I*	I*	I	I
Acetato de prata		S*	S*	S*	S*
Acetato de sódio		S	S	S*	
Acetato de vinila		I	I	I*	I*
Acetofenetidina		S*	S*	S*	S*
Acetofenona (metil fenil cetona)		I*	I*	I*	I*
Acetona (dimetil cetona)	Traços	I	I	I	I
	100%	I	I	I	I
Acetonitrila			I*		I*
Ácido acético	10% em sol. aquosa	S	S	S	
	60% em sol. aquosa	S	S	S	P
	Glacial	P	I	I	I
Ácido adípico		S	P		
Ácido arilsulfônico		S	I		I*
Ácido arsênico	Concentrado	S	P	S	P
Ácido benzóico		P	I		I*
Ácido bórico		S	S	S*	
Ácido bromídrico	50% em água	S	S	S	S
	100%	S	S*	S*	S*
Ácido butírico	20% em sol. aquosa	S	S*	S*	
	Concentrado	I	I	I*	I*
Ácido carbônico		S	S	S	S*
Ácido cianídrico		S	S		
Ácido cítrico		S	S	S	
Ácido cloroacético		S	P		I*
Ácido clórico		S			
Ácido clorídrico	10% em água	S	S	S	S
	22% em água	S	S	S	S
	100%	S	S	S	P

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Ácido clorosulfônico		P		I*	I*
Ácido cresílico			I*	I*	I*
Ácido crômico	Solução de galvanização	S	S	I	I
Ácido esteárico		S	S	S*	S*
Ácido fluorídrico	4% em água	S		S	S
	40% em água	S	P	S	
	60% em água	P	I*	I	I
	Concentrado	I*	I*	I	I
Ácido fluorsilícico		S	S		
Ácido fórmico	3% em água	S			
	10% em água	S			
	25% em água	S			
	50% em água	S	P		I*
	100%	S	I	I*	I*
Ácido fosfórico	20% em água	S	S	S	S
	30% em água	S	S	S	S
	50% em água	S	S		
	95% em água	S	S		
Ácido gálico		S*	S*	S	
Ácido glicólico		S	S		
Ácido hipocloroso		P	I*	P	I*
Ácido láctico (ácido dodecanóico)	10% em água	S	S	S	
	100%	I	I	I*	I*
Ácido láurico		S	S	S*	
Ácido linoleico		S	S		
Ácido maleico	20% em água	S			
	50% em água	S			
	Concentrado	S	P		I*
Ácido málico		S		S	
Ácido metil sulfônico		S	P		
Ácido metil sulfúrico	50% em água	S	S		
	60% em água	S	S		
	75% em água	S	S		
	90% em água	S	S		
Ácido nicotínico		S	S		

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Ácido nítrico	5% em água	S		S	S
	10% em água	S	P	S	
	25% em água	S	P	S	
	50% em água	S	P	S	P
	70% em água		P	P	I*
	95% em água	I	I	I*	I*
Ácido oleico		S	S	S	
Ácido olálico		S	S	S	
Ácido palmítico		S	S	S*	
Ácido perclórico		S	P		I*
Ácido pícrico (trinitro fenol)	1% m/m em água	S	S*	S*	S*
	10% m/m em água	S*	S*	S*	
Ácido salicílico (ácido orto hidroxibenzóico)		S	S		
Ácido selênico		I	I		
Ácido sulfúrico	10% em água	S	S	S	S
	20% em água	S	S	S	S
	30% em água	S	S	S	S
	40% em água	S	S	S	S
	45% em água	S	S	S	S
	50% em água	S	S	S	P
	55% em água	S	S		P
	60% em água	S	S	P	P
	70% em água	S	S	P	
	80% em água	S	S	P	
	90% em água	S	P		
	95% em água	S	P		
	98% em água	P	P	I	I
	fumegante	I*	I*	I	I
Ácido sulfuroso	10% em água	S	S	S	
	30% em água	S	S	S	
Ácido tânico		S	S	S	
Ácido tartárico		S	S	S	
Ácido tricloracético					I*

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Ácidos combinados (sulfúrico / nítrico)	Proporções variadas	P	I		I*
Ácidos graxos		S	S		
Acrilato de etila		I	I	I*	I*
Agentes de curtimento		S	S*	S*	
Agentes superficiais ativos (emulsificantes, detergentes sintéticos e agentes umectantes)		S*	S*	S*	S*
Agentes umectantes	Todas as concentrações	S*	S*	S*	S*
Água		S	S	S	S
Água clorada	Solução saturada	P	I*	P	I*
Água marinha		S	S	S*	S*
Água régia	Diluída	S	S		
	Concentrada	S	I		
Aguarrás		S	S		
Álcool alílico		P	I	I*	I*
Álcool amílico		S*		S	
Álcool benzílico		I*	I*	I*	I*
Álcool butílico		S	P	S	
Álcool cetílico		S*	S*	S*	S*
Álcool desnaturado (metilado)		S*			
Álcool dodecílico (dodecanol)		S*	S*	S*	S*
Álcool etílico	40% m/m em água	S	P	S	
	100%	S	P	S*	
Álcool furfurílico		I*		I*	
Álcool hexílico		S	S	S*	
Álcool isopropílico		S	S	S	
Álcool laurílico		S*	S*	S*	S*
Álcool metílico	6% em sol. aquosa	S	S*	S	S
	100%	S	P	P	
Álcool nonílico (nonanol)		S*		S*	
Álcool octílico (octanol)		S*		S*	
Álcool propargílico		S	S	S	
Alúmen (alume)		S	S	S	S
Alúmen (ou alume) de cromo (cromo sulfato de potássio)		S	S	S*	S*
Aluminato de sódio		S*	S*	S*	S*

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Alumínio sulfato de potássio		S*	S*	S	S
Amido		S	S	S*	S*
Amônia	Densidade 0,88 g/mL em solução aquosa	S	S		
	Gás, anidro	I	I		
	Líquido, anidro	I	I*	I*	I*
Anidrido acético		I	I	I*	I*
Anidrido fosfórico		S	S*	S*	
Anidrido ftálico		S*	S*	S*	S*
Anilina (aminobenzeno)		I	I	I	I
Antimonato de potássio		S*	S*	S	S
Antimonato de sódio		S*	S*	S	S
Antraquinona		S			
Antraquinona ácido sulfônico		S	S		
Arsenato de chumbo		S*	S	S*	S*
B					
Benzaldeído	Traços	I	I	I*	I*
	100%	I*	I	I*	I*
Benzeno		I	I	I	I
Benzoato de sódio		S	P	S*	I*
Bicarbonato de amônia		S*	S*	S*	S*
Bicarbonato de potássio		S	S	S*	S*
Bicarbonato de sódio		S	S	S*	
Bicromato de potássio		S	S	S*	
Bifluoreto de amônia		S	S	S*	S*
Bissulfato de sódio		S	S	S*	S*
Bissulfato de cálcio		S*	S*	S	S
Bissulfato de potássio		S*	S*	S	S*
Bissulfato de sódio		S	S	S	
Borato de potássio		S	S	S*	S*
Borato de sódio		S*	S*	S*	
Bórax (tetraborato de sódio)		S	S	S*	
Bromato de potássio		S	S	S*	S*
Brometo de etileno		I	I	I*	I*
Brometo de hidrogênio	Anidro	S*	S*	S*	
Brometo de metila		I*	I*	I*	I*

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Brometo de potássio		S	S	S*	S*
Brometo de sódio		S	S	S*	S*
Bromo	Traços, gás	P	I*	I*	I*
	100% (gás seco)	I*	I*	I*	I*
	Líquido	I	I	I*	I*
Butadieno		S	S		
Butano		S	S		
Butanodiol		I	I	I*	I*
Butil fenol		S	I		
Butiraldeído		I*	I*	I*	I*
Butirato de etila		I*	I*	I*	I*
Carbonato de amônia		S	S	S*	S*
Carbonato de bário		S*	S*	S*	S*
Carbonato de bismuto		S	S	S*	S*
Carbonato de cálcio		S	S	S*	S*
Carbonato de magnésio		S	S	S*	S*
Carbonato de potássio		S	S	S*	S*
Carbonato de sódio		S	S	S*	
Carbonato de zinco		S*	S*	S*	S*
Caseína		S*	S*	S	S*
Cerveja		S		S	
Chumbo tetraetilico		S	S	S*	
Cianeto de cobre		S*	S*	S	S
Cianeto de mercúrio		S	S	S*	S*
Cianeto de potássio		S	S	S	S
Cianeto de prata		S	S	S*	S*
Cianeto de sódio		S*	S*	S	S
Ciclohexanol		I	I	I*	I*
Ciclohexanona		I	I	I*	I*
Cidra		S*		S*	
Citrato de amônio ferroso		S*	S*	S*	S*
Clorato de cálcio		S	S	S*	S*
Clorato de potássio		S	S	S*	S*
Clorato de sódio		S	S	S*	S*
Cloreto cúprico		S	S	S	S

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Cloreto de alila		I	I	I*	I*
Cloreto de alumínio		S	S	S	S
Cloreto de amila (pentil cloreto)		I	I	I*	I*
Cloreto de amônia		S	S	S	S
Cloreto de antimônio		S	S*	S*	S*
Cloreto de bário		S*	S*	S*	S*
Cloreto de benzoíla		I*	I*	I*	I*
Cloreto de butila		I*	I*	I*	I*
Cloreto de cálcio	Solução aquosa	S	S	S	S
	20% em álcool metílico	S			I*
Cloreto de cobre		S*	S*	S*	S*
Cloreto de etila		I	I	I*	I*
Cloreto de etileno		I	I	I*	I*
Cloreto de hidrogênio	Anidro	S*	S*	S*	
Cloreto de laurila		S			
Cloreto de magnésio		S	S	S*	S*
Cloreto de mercúrio		I	I	I*	I*
Cloreto de metila		I	I	I*	I*
Cloreto de metileno (dicloro metano)		I	I	I	I
Cloreto de níquel		S	S	S*	S*
Cloreto de potássio		S	S	S	S
Cloreto de sódio		S	S	S	S
Cloreto de tionila		I			
Cloreto de zinco		S	S	S*	S*
Cloreto estânico		S	S	S	S
Cloreto estanoso		S	S	S	S
Cloreto férrico		P	P	P	P
Cloreto ferroso		P	P	P	P
Cloridrina de etileno		I	I		
Cloro	10% (gás seco)	S			
	100% (gás seco)	S	P		
	10% (gás úmido)	P			
Clorobenzeno		I	I	I	I
Clorofórmio		I	I	I*	I*
Creosoto				I	I
Cresóis		P	I	I	I

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Cromato de potássio		S	S	S*	S*
Crotonaldeído (ou butenal)		I	I	I*	I*
Cuprocianeto de potássio		S*	S*	S	S
Detergentes sintéticos	Todas as concentrações	S*	S*	S*	
Dextrina		S	S	S*	S*
Dextrose		S	S	S*	S*
Dibrometo de etileno		I*	I*	I*	I*
Dibutil ftalato		I*	I*	I*	I*
Dicloroetileno		I*	I*	I*	I*
Dicloreto de etileno		I	I	I*	I*
Dicloreto de propileno (1,2 dicloro propano)		I	I	I*	I*
Diclorobenzeno		I*	I*	I*	I*
Diclorodifluormetano		S			
Dicromato de potássio		S	S	S	S
Dietil cetona		I*	I*	I*	I*
Dietil éter (ou éter)		I	I	I	I
Dietilenoglicol		S*	S*	S*	
Dimetilamina		S	S		
Dimetilcarbinol (álcool isopropílico)		S	S	S	
Diocil ftalato		I*	I*	I*	I*
Dioxano		I*	I*	I	I
Dióxido de carbono		S	S	S*	S*
Dióxido de enxofre	Seco	S	S	S*	S*
	Úmido	S	P		I*
	Líquido	P	I		I*
Dissulfeto de carbono		P	I*	I	I
Emulsificantes	Todas as concentrações	S*	S*	S*	S*
Emulsões (fotográficas)		S	S	S*	S*
Enxofre	Coloidal	S	S		
Etano		S*			
Éter de petróleo				I	I
Éter diamílico		I*	I*	I*	I*
Etilenoglicol (glicol)		S	S	S	

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
F					
Fenilcarbinol (álcool benzílico)		I*	I*	I	I*
Fenilidrazina		I	I	I*	I*
Fenol		S	P		I*
Fermentos					
Ferricianeto de potássio		S	S	S*	S*
Ferricianeto de sódio		S	S	S*	S*
Ferrocianato de potássio		S	S	S*	S*
Ferrocianeto de sódio		S	S	S*	S*
Flúor		I	I	I*	I*
Fluoreto cúprico		S	S	S*	
Fluoreto de alumínio		S*	S*	S*	
Fluoreto de amônia		S	P	S*	
Fluoreto de cobre		S	S	S*	S*
Fluoreto de hidrogênio	Anidro	S*	S*	S*	
Fluoreto de potássio		S	S	S*	S*
Fluoreto de sódio		S	S	S*	
Formaldeído	40% m/m em água	S	S	S	
Formiato de etila		I*	I*	I*	I*
Fosfato de amônia		S*	S*	S*	S*
Fosfato de cálcio		S*	S*	S*	S*
Fosfato de potássio		S*	S*	S*	S*
Fosfato de sódio		S*	S*	S*	S*
Fosfato dissódico		S*	S*	S	S
Fosfato tricresílico		I*	I*	I*	I*
Fosfato trissódico		S	S	S	S
Fosfatos		S*	S*	S*	S*
Fosfeto de hidrogênio (fosfina)		S	S	S*	S*
Fósforo		S	P		
Fosgênio (cloreto de carbonila)	Gás	S			
	Líquido	P			
Fotografia (emulsões)		S	S	S*	S*
Fotografia (fixadores)	Solução	S*	S*	S*	S*
Fotografia (reveladores)		S	S	S*	S*
Frutose		S	S	S*	S*
Furfural (furfuraldeído)		I	I	I*	I*

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Glicerina		S	S	S*	
Glicerol		S	S	S*	
Glicerol éter monobenzílico		I*	I*	I*	I*
Glicose		S	S	S*	S*
Glucose		S	S	S	S*
Heptano		S	S		
Hexadecanol (álcool cetílico)		S*	S*	S*	S*
Hexano		S*			
Hidrato de cloral				I*	I*
Hidrocarbonetos alifáticos		S	S		
Hidrocloreto de anilina		I	I	I*	I*
Hidrocloreto de fenilidrazina		P	I		I
Hidrogênio		S	S	S*	S*
Hidroquinona		S*	S*	S	
Hidrossulfeto de amônia		S	S	S*	
Hidróxido de alumínio		S*	S*	S*	
Hidróxido de amônia		S	S	S	
Hidróxido de bário		S	S	S*	
Hidróxido de cálcio		S	S	S*	
Hidróxido de magnésio		S	S	S*	S*
Hidróxido de potássio	1% em água	S	S	S	S
	10% em água	S	S	S	S
	Concentrado	S	S	S	I
Hidróxido de sódio	1% em água	S	S	S	
	10% em água	S	S	S	P
	40% em água	S	S	S	I
	Concentrado	S	S	S	I
Hipoclorito de cálcio		S	S	S	
Hipoclorito de potássio		S*	S*	S	
Hipoclorito de sódio	15% de Cl	S	S	S	P
Hipossulfato de sódio		S*	S*	S*	S*
Iodo	Solução em iodeto de potássio	I	I	I*	I*
Isoforona		I	I	I*	I*

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Lactato de etila		I*	I*	I*	I*
Lanolina		S*	S*	S*	
Leite		S*	S*	S	
Leveduras		S		S*	
Melaço		S	S	S	S*
Mercúrio		S	S	S*	S*
Metafosfato de amônia		S	S	S*	S*
Metafosfato de sódio		S*	S*	S*	S*
Metil etil cetona (MEK)		I	I	I*	I*
Metil isobutil cetona		I*	I*	I*	I*
Metil metacrilato		I	I	I*	I*
Metilciclohexanona		I	I	I*	I*
Monoclorobenzeno		I*	I*	I	I
Monóxido de carbono		S	S	S*	S*
Nafta		S	S		
Naftalina (naftaleno)		I	I	I*	I*
Nicotina		S	S		
Nitrato cúprico		S*	S*	S*	S*
Nitrato de alumínio		S	S	S*	S*
Nitrato de amônia		S	S	S*	S*
Nitrato de cálcio		S	S	S*	S*
Nitrato de chumbo		S*	S*	S*	S
Nitrato de cobre		S*	S*	S*	S*
Nitrato de magnésio		S	S	S*	S*
Nitrato de níquel		S	S	S*	S*
Nitrato de potássio		S	S	S*	S*
Nitrato de prata		S	S		
Nitrato de sódio		S	S	S*	S*
Nitrato férrico		S	S	S*	S*
Nitrato mercurioso		S	S	S*	S*
Nitrito de sódio		S	S	S*	S*
Nitrobenzeno		I	I	I	I
Nitropropano				I	I

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Octano		S*			
Óleo de linhaça		S	S		
Óleo de mamona		S*		S	
Óleo de transformadores		S*	S*	S	I
Óleos animais		S*	S*	S*	
Óleos minerais		S	S	S	I
Óleos vegetais		S	S	S	
Oxalato de alumínio		S*	S*	S*	S*
Oxalato de amônia		S*	S*	S*	S*
Oxicloreto de alumínio		S	S	S*	
Óxido de etileno		I	I	I*	I*
Óxido de propileno		I*	I*	I*	I*
Óxido de zinco		S*	S*	S*	S*
Óxido mesitilo		I	I	I*	I*
Oxigênio		S	S	S*	S*
Ozônio		S	S	S*	
Parafina		S	S	P	
Pentano		S*			
Pentóxido de fósforo		S	S*	S*	
Perborato de potássio		S	S	S*	S*
Perborato de sódio		S*	S*	S*	
Perclorito de potássio		S	S	S*	
Permanganato de potássio		S	S	S*	
Peróxido de hidrogênio	3% (10 vol.)	S	S	S	
	12% (40 vol.)	S	S	S	
	30% (100 vol.)	S	S	S	
	90% e acima	S		S	
Peróxido de sódio		S*	S*	S*	S*
Persulfato de amônia		S	S	S*	S*
Persulfato de potássio		S	S	S*	S*
Petróleo		S	S		
Petróleo / benzeno (mistura)	80:20	I	I	I*	I*
Poliglicol éter		I*	I*	I*	I*
Polpa de frutas		S	S	S	S*

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Propano		S			
Propilglicol		S*	S*	S*	
Reveladores (fotográficos)		S	S	S*	S*
Sabão	Solução	S	S	S	
Sabão suave		S*	S*	S	
Sabões metálicos (solúveis em água)		S*	S*	S*	
Sacarose		S*	S*	S*	S*
Sacarose (sacarina)		S*	S*	S*	S*
Sais diazo		S	S		
Salmoura		S	S	S*	S*
Sebo		S*	S*	S*	
Silicato de sódio		S*	S*	S*	S*
Sulfato ácido de potássio		S*	S*	S	S
Sulfato cúprico		S	S	S	S
Sulfato de ácido sódico		S*	S*	S	S
Sulfato de alumínio		S	S	S*	S*
Sulfato de amônia		S	S	S	S
Sulfato de anilina		S*	S*	S*	
Sulfato de bário		S*	S*	S*	S*
Sulfato de cálcio		S	S	S*	S*
Sulfato de cobre		S	S	S*	S*
Sulfato de etila		S*			
Sulfato de hidroxilamina		S	S		
Sulfato de magnésio		S	S	S*	S*
Sulfato de manganês		S*	S*	S*	S*
Sulfato de metila		S	P		I*
Sulfato de níquel		S	S	S*	S*
Sulfato de potássio		S	S	S*	S*
Sulfato de sódio		S	S	S*	S*
Sulfato férrico		S	S	S	S
Sulfato ferroso		S*	S*	S*	S*
Sulfeto de amônia		S	S	S	I
Sulfeto de bário		S	S	S	S
Sulfeto de hidrogênio		S	S	S	
Sulfeto de potássio		S*	S*	S	S

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

(continuação)

Agente químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Sulfeto de sódio	25% em água	S	S	S	S
	Concentrado	S	S	S	S
Sulfeto de zinco		S	S	S	S
Sulfito de sódio		S	S		
T					
Tetraborato de sódio		S	S	S*	
Tetracloroeto de carbono		P	I	I	I
Tetrahidrofurano (THF)		I	I	I*	I*
Tetrahidronaftaleno			I	I	I
Tetralina			I	I	I
Tiocianato de amônia		S	S	S*	S*
Tiosulfato de potássio		S*	S*	S	S
Tiosulfato de sódio		S*	S*	S	S
Tolueno		I	I	I*	I*
Tributilfosfato		I	I	I*	I*
Tricloreto de carbono		I*	I*	I*	I*
Tricloreto de etileno		I	I	I	I
Tricloreto de antimônio		S	S	S*	S*
Tricloreto de fósforo		I	I	I*	I*
Triclorobenzeno		I*	I*	I*	I*
Trietanolamina		S	S	S	S
Trietilglicol		S*	S*	S*	
Trifluoreto de boro		S			
Trifluoreto de cloro		I*	I*	I*	I*
Trimetilamina		S	S		
Trimetilpropano		S	P		
Trióxido de enxofre		S	S		
U					
Uréia		S	S	S*	
V					
Vapor nitroso (ou azotoso)	Úmido	P	I		I*
Vinagre		S	S	S*	
Vinhos e álcoois		S			
X					
Xileno (dimetil benzeno)		I*	I*	I*	I*
Xilenol (dimetil fenol)			I*	I*	I*
Z					
Zinco carbonato de amônia		S*	S*	S*	S*

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória

(continua)

Apêndice B

Propriedades de referência dos compostos de PVC

A tabela a seguir lista valores típicos de algumas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e elétricas de compostos de PVC rígidos e flexíveis. Os valores são simplesmente de caráter informativo e são dados de boa fé, não devendo ser considerados como absolutos, nem valem para especificação e projeto de produtos. Devido à diversidade de formulações possíveis, com variações de estabilização, teor de cargas e de plastificantes, valores para especificação e projeto devem ser determinados para cada composto específico.

As normas entre parênteses, após o valor da propriedade, indicam a fonte do método de teste pelo qual o valor foi obtido. Os valores não são especificações da norma mencionada.

Propriedade	Definição simplificada	Unidades usuais	Normas relevantes para determinação em plásticos	Valores ou intervalos de valores típicos para PVC	
				PVC rígido	PVC flexível
Densidade ou peso específico	É a relação da massa de um volume unitário de uma substância e a massa de um mesmo volume de água a uma dada temperatura, normalmente 20 ou 23°C.	kg/m^3 g/cm^3 lb/in^3 lb/ft^3	ISO/R 1183; BS 2782: Parte 6: Métodos 620A-D; BS 4618: Seção 5.1; ASTM D 792 (Método por deslocamento); ASTM D 1505 (Coluna de gradiente de densidade); DIN 53 479	Produtos moldados: 1,40 – 1,45 g/cm ³ Filmes e/ou Laminados: 1,40 – 1,45 g/cm ³ Fibras: 1,4 g/cm ³ Resina de PVC: 1,38 – 1,40 g/cm ³	Produtos moldados: 1,10 – 1,45 g/cm ³
Resistência à tração	Máxima tensão à qual o material resiste antes da ruptura sob tração. Maiores informações e tipos comuns de falhas em testes de tração são apresentados na norma BS 4618: Seção 1.3.	N/m^2 (Pa) lbf/in^2 (psi) kgf/cm^2 Para fibras: <i>g por "denier"</i> <i>(ou g por 9.000 m de fibra)</i> <i>g por "tex"</i> <i>(ou g por 10.000 m de fibra)</i>	ISO/R 527; ISO/R 1184 BS 2782: Parte 3: Método 320 A-F, Método 326 A-C (filmes); ASTM D 638; ASTM D 759 (baixas e altas temperaturas); ASTM D 882 (laminados e filmes); ASTM D 1708; DIN 53 455	Produtos moldados: 31 – 60 MPa (BS 2782 ou ASTM D 638) Filmes e/ou Laminados: 38 – 45 MPa Fibras: 2,7 – 3,0 g por "denier" (aprox. 33 – 70 MPa)	Produtos moldados (e outros compostos): 10 – 25 MPa Filmes e/ou Laminados: 15 – 21 MPa (ASTM D 882)

(continua)

(continuação)

Propriedade	Definição simplificada	Unidades usuais	Normas relevantes para determinação em plásticos	Valores ou intervalos de valores típicos para PVC	
				PVC rígido	PVC flexível
Elongação ou alongamento na ruptura	Aumento do comprimento de um corpo de prova causado por uma tensão de tração, no momento da ruptura, em relação ao comprimento original do corpo de prova.	% do comprimento original (ocasionalmente são utilizadas unidades de comprimento, como mm/mm)	Mesmas normas relacionadas em "Resistência à tração" (as propriedades são medidas nos mesmos testes).	Produtos moldados: 2 – 40% Filmes e/ou laminados: 5 – 35% Fibras: 10 – 20%	Produtos moldados: 150 – 400% Filmes e/ou laminados: 120 – 250%
Resistência à flexão	Tensão máxima na fibra externa de um corpo de prova, no momento da ruptura, quando submetido à flexão.	N/m^2 (Pa) lbf/in^2 (psi) kgf/cm^2	ISO 178; BS 2782: Parte 3: Método 335 A; ASTM D 790; DIN 53 452	Produtos moldados: 62 – 100 MPa (ASTM D 790)	Não aplicável
Resistência ao rasgamento de laminados e filmes	Força ou carga, medida diretamente ou por unidade de espessura do corpo de prova, necessária para iniciar o rasgamento e/ou propagar um rasgo em condições específicas de teste.	N ; kgf ; lbf ou g ; oz ; lb ou N/mm ; kgf/mm	ISO/DIS 6383; BS 1763 (laminados finos: teste de Elmendorf); BS 2739 (laminados espessos); BS 2782: Parte 3: Método 360B; ASTM D 1004; ASTM D 1922 (teste de Elmendorf); ASTM D 2582; DIN 53 363	Filmes e/ou laminados: 20 – 100 N/mm	
Resistência ao impacto	Energia necessária para romper um corpo de prova padrão por impacto em um teste padronizado. Um resumo sobre o comportamento de plásticos em relação ao impacto pode ser encontrado em BS 4618: Seção 1.2.	J/m ; $kgf.cm/cm$; $lbf.ft/in$; por unidade de área do entalhe; por unidade de área do corte transversal; por unidade de espessura do corpo de prova ou área do corte transversal	ISO 179 (Charpy); ISO 180 (Izod); BS 2782: Método 306A (Izod); BS 2782: Parte 3: Método 351A (Charpy); BS 2782: Método 306B e C (Queda de dardo); ASTM D 256 Métodos A e C (Izod), Método B (Charpy); ASTM D 1822 (Tensão de impacto); ASTM D 3029 (Queda de dardo); DIN 53 443 (Queda de dardo)	Produtos moldados: 25 – 1500 J/m (ASTM D 256, corpos de prova entalhados e não entalhados)	Não aplicável

(continua)

(continuação)

Propriedade	Definição simplificada	Unidades usuais	Normas relevantes para determinação em plásticos	Valores ou intervalos de valores típicos para PVC	
				PVC rígido	PVC flexível
Dureza	Capacidade de um material de resistir à penetração de um indentador sob condições específicas (incluindo combinações de indentadores e pressão). A determinação da dureza por resistência a riscos não é relevante no caso de PVC.	<i>Arbitrária, relacionada a escalas arbitrárias usadas em métodos de teste específicos (por exemplo, Shore, Rockwell, Barcol).</i>	ISO 868 (Durômetro); ISO 2039 (Indentador esférico); BS 2782: Método de usadas em amolecimento BS) 365A: (Número de Método 365D: (Indentador esférico) Método 1001: (Dureza Barcol) BS 2719 (Dureza Shore); ASTM D 785 (Dureza Rockwell); ASTM D 2240 (Dureza Shore); DIN 53 456 (Indentador esférico); DIN 53 505 (Durômetro)	Produtos moldados: Shore D: 65 – 85 Rockwell R: 110 – 220 Indentador esférico (DIN 53 456): 75 – 155	Produtos moldados (e outros compostos): Amolecimento BS: 15 – 90 Shore A: 50 – 95 Rockwell R: 5 – 80
Módulo elástico sob tração	Razão entre a tensão de tração e a deformação na tração em condições reversíveis de deformação.	<i>Vide resistência à tração.</i>	ISO/R 527; BS 2782: Parte 3: Métodos 320 A a F; ASTM D 638; ASTM D 882 (para chapas finas e filmes); DIN 53 457	Produtos moldados (e outros compostos): 2,5 – 3,5 GPa (ISO, BS, ASTM ou DIN)	Muito baixo para níveis normais de plastificação.
Módulo elástico sob cisalhamento	Razão entre a tensão de cisalhamento e a deformação de cisalhamento em condições reversíveis. Na prática, é determinado por ensaios de torção.	<i>Vide resistência à tração (ou cisalhamento).</i>	ISO 537 (método c/ pêndulo de torção); ASTM D 1043; ASTM D 2236 (método c/ pêndulo de torção); DIN 53 447 (método c/ polia de torção)	Produtos moldados (e outros compostos): 1,0 – 1,8 GPa	Muito baixo para níveis normais de plastificação.
Módulo elástico sob flexão	Razão entre a tensão e a deformação na flexão em condições reversíveis.	<i>Vide resistência à tração (ou à flexão)</i>	ISO 178; ISO/TR 4137 (método de flexão alternada); BS 2782: Parte 3: Método 332A (rigidez de filmes), Método 335A; ASTM D-790; DIN 53 457	Produtos moldados: 2,0 – 3,5 GPa (ASTM D 790) Filmes e/ou laminados: 2,0 – 3,0 GPa (BS 2782: Método 335A)	Muito baixo para níveis normais de plastificação.

(continua)

(continuação)

Propriedade	Definição simplificada	Unidades usuais	Normas relevantes para determinação em plásticos	Valores ou intervalos de valores típicos para PVC	
				PVC rígido	PVC flexível
Módulo elástico de compressão	Razão entre a mudança na pressão externa e a mudança parcial de volume, em condições reversíveis.	<i>Vide resistência à tração (ou à compressão)</i>	ISO 604; ASTM D 695; DIN 53 457	Produtos moldados: 2,2 – 3,5 GPa (ASTM D 695)	Baixo para níveis normais de plastificação.
Temperatura de amolecimento Vicat	Temperatura na qual uma agulha de ponta chata e dimensões especificadas penetra um determinado comprimento em um corpo de prova, a uma taxa de aquecimento constante padronizada, sob a ação de uma carga específica (normalmente 1 kg ou 5 kg) em condições padrões de teste.	°C °F	ISO 306; BS 2782: Parte 1: Métodos 120A a E; ASTM D 1525; DIN 53 460	Produtos moldados (e outros compostos): 65 – 100°C (ISO 306: carga de 5kg)	Não aplicável
Condutividade térmica	Quantidade de calor transferida por unidade de tempo e por unidade de área em uma placa uniforme de comprimento infinito e espessura unitária, quando uma diferença unitária de temperatura é estabelecida entre duas faces paralelas.	W/m. °C cal/s.cm.°C	BS 874; BS 4618: Seção 3.3; ASTM C 177; DIN 52 612	Produtos moldados (e outros compostos): 0,14 – 0,28 W/m.°C (ASTM C 177)	Produtos moldados (e outros compostos): 0,14 – 0,17 W/m.°C (ASTM C 177)
Coefficiente de expansão térmica linear	Mudança de comprimento por unidade de comprimento inicial por grau de temperatura.	°C ⁻¹ °F ⁻¹	BS 4618: Seção 3.1; ASTM 696	Produtos moldados (e outros compostos): 5 x 10 ⁻⁵ – 15 x 10 ⁻⁵ °C ⁻¹ (ASTM D 696)	Produtos moldados e outros compostos: 10 x 10 ⁻⁵ – 25 x 10 ⁻⁵ °C ⁻¹ (ASTM D 696)

(continua)

(continuação)

Propriedade	Definição simplificada	Unidades usuais	Normas relevantes para determinação em plásticos	Valores ou intervalos de valores típicos para PVC	
				PVC rígido	PVC flexível
Temperatura de deflexão sob carga (HDT)	Temperatura na qual, sob determinadas condições, um corpo de prova (barra de dimensões específicas) sofre flexão sob a ação de uma carga a uma taxa de aquecimento constante, causando uma tensão máxima nas fibras do corpo de prova de 1,82 MPa (254 lbf/in ²) ou 0,455 MPa (66 lbf in ²).	°C °F	ISO 75; BS 2782; Métodos 121A e B; ASTM D 648; DIN 53 461	Produtos moldados (e outros compostos): 60 – 80°C (ISO, BS, ASTM e DIN)	Não aplicável
Deformação por calor de compostos flexíveis de PVC	Porcentagem de deformação de uma placa de dimensões específicas sob a ação de uma carga a 70 °C, sob condições padrões de teste.	%	BS 2782: Parte 1: Método 122A	-	Produtos moldados (e outros compostos): 15 – 65% (BS 2782)
Calor específico	Quantidade de calor necessária para promover o aumento de temperatura de uma massa unitária de material de um grau (em uma faixa específica de temperatura).	J/g. °C cal/g.°C Btu/lb.°F	BS 4618: Seção 3.2; ASTM C 351	Produtos moldados (e outros compostos): 0,8 – 0,9 J/g.°C	Produtos moldados (e outros compostos): 1,0 – 2,0 J/g.°C
Permissividade (constante dielétrica)	Razão entre a capacitância de uma dada configuração de eletrodos imersos em um material de teste (dielétrico) pela capacitância desse mesmo eletrodo utilizando o vácuo (ou ar) como dielétrico.	-	BS 2782: Método 207A; BS 4618: Seção 2.1; ASTM D 150; DIN 53 483; ISO 1325 – Determinação de propriedades elétricas de chapas finas e filmes plásticos	Produtos moldados (e outros compostos): 3,3 – 3,6 a 50 Hz 2,9 – 3,1 a 1 MHz (ASTM ou DIN)	Produtos moldados (e outros compostos): 4,5 – 8,5 a 50 Hz 3,5 – 4,5 a 1 MHz (ASTM ou DIN)

(continua)

(continuação)

Propriedade	Definição simplificada	Unidades usuais	Normas relevantes para determinação em plásticos	Valores ou intervalos de valores típicos para PVC	
				PVC rígido	PVC flexível
Perda tangencial (fator de dissipação ou tan δ)	Razão entre a potência dissipada pela potência aparente absorvida durante a passagem de uma corrente alternada por um dielétrico.	-	BS 2782: Método 207A; BS 4618: Seção 2.2; ASTM D 150; DIN 53 483	Produtos moldados (e outros compostos): 0,007 – 0,017 a 60 Hz 0,006 – 0,019 a 1 MHz (ASTM D 150)	Produtos moldados (e outros compostos): 0,08 – 0,15 a 60 Hz 0,04 – 0,14 a 1 MHz (ASTM D 150)
Resistividade volumétrica	Resistência elétrica entre duas faces opostas de um cubo unitário de um material. Pode ser definida também em termos de gradiente de potencial e densidade de corrente (ASTM D 257 ou BS 4618 Seção 2.3).	Ωm Ωcm	BS 4618: Seção 2.3; BS 2782: Métodos 202A e B; ASTM D 257; DIN 53 482	Produtos moldados (e outros compostos): em torno de $10^{16} \Omega cm$, a 60% de umidade relativa e à temperatura ambiente	Produtos moldados (e outros compostos): $10^{12} - 10^{15} \Omega cm$, a 60% de umidade relativa e à temperatura ambiente
Resistividade superficial	Resistência entre dois eletrodos de comprimento unitário, a uma distância unitária. Pode ser definido também em termos de gradiente de potencial e corrente por comprimento unitário de superfície (ASTM D 257 ou BS 4618 Seção 2.4).	Ω	BS 4618: Seção 2.4; BS 2782: Métodos 203A; ASTM D 257; DIN 53 482	Produtos moldados (e outros compostos): $10^{13} - 10^{14} \Omega$, a 60% de umidade relativa e à temperatura ambiente (DIN)	Produtos moldados (e outros compostos): $10^{11} - 10^{12} \Omega$, a 60% de umidade relativa e à temperatura ambiente (DIN)
Rigidez dielétrica	Intensidade de campo (divisão da voltagem aplicada pela espessura) necessária para a ruptura do material sob condições específicas de teste.	V/m V/cm V/mm V/mil (1 mil = 0,001 in)	BS 2782: Métodos 201; ASTM D 149; DIN 53 481	Produtos moldados (e outros compostos): 15.000 – 20.000 V/mm (ASTM – corpo de prova com 3,2 mm de espessura)	Produtos moldados (e outros compostos): 10.000 – 15.000 V/mm (ASTM – corpo de prova com 3,2 mm de espessura)

(continua)

(continuação)

Propriedade	Definição simplificada	Unidades usuais	Normas relevantes para determinação em plásticos	Valores ou intervalos de valores típicos para PVC	
				PVC rígido	PVC flexível
Absorção de água	Quantidade de água absorvida por um corpo de prova padrão em condições predefinidas de teste.	<i>g</i> <i>mg</i> <i>% mássica</i> <i>(% volumétrica para plásticos celulares)</i>	ISO 62 (absorção de água a frio, absorção de água a quente); BS 2782: Método 502C (absorção por compostos de PVC), Método 502F e G, Método 503B e C; ASTM D 570; ASTM 2842 (para plásticos celulares); DIN 53 471; DIN 53 473 (absorção de umidade da atmosfera); DIN 53 495	Produtos moldados (e outros compostos): 8 – 50 mg (em 48h) (BS 2782: Método 502C) 0,07% – 0,40% (ASTM 24h, corpo de prova com 3,2 mm de espessura)	Produtos moldados (e outros compostos): 30 – 150 mg (48h) (BS 2782: Método 502C) 0,15 – 1,0% (ASTM D 570 – 24h, corpo de prova com 3,2 mm de espessura)
Resistência à abrasão	Resistência a danos ou desgaste superficial por fricção causada por abrasivos específicos em determinadas condições de teste. A resistência à abrasão de chapas finas de PVC é relatada na BS 1763 (medida de acordo com a BS 2782: Método 310B).	<i>Sem unidades convencionais. Medida em termos de perda de massa pelo corpo de prova ou efeitos visuais; por exemplo, alterações na superfície e perda de transparência</i>	ASTM D 1044 (abrasivo “Taber”); ASTM D 1242; ASTM D 673 (resistência “Mar”); DIN 53 754	A resistência à abrasão de materiais e produtos de PVC varia muito, de acordo com a formulação e condições de teste.	

(continua)

(continuação)

Propriedade	Definição simplificada	Unidades usuais	Normas relevantes para determinação em plásticos	Valores ou intervalos de valores típicos para PVC	
				PVC rígido	PVC flexível
Coefficientes de fricção	<p>Os dois coeficientes de fricção, estático (μ_s) e dinâmico (μ_D) são definidos pelas seguintes expressões:</p> $\mu_s = \frac{F_s}{L} \quad \mu_D = \frac{F_D}{L}$ <p>onde F_s = força mínima necessária para iniciar o escorregamento; F_D = força mínima necessária para manter o escorregamento a uma velocidade em particular; e L = força (geralmente gravitacional) agindo na direção normal à superfície para manter o contato.</p>	-	<p>BS 2782: Método 311A; BS 4618: Seção 5.6; ASTM D 1894 (μ_s e μ_D de filmes e chapas plásticas); ASTM D 3028-72 (μ_s e μ_D de sólidos e chapas plásticas)</p>	<p>Produtos moldados (e outros compostos): < 0,2 Filmes e placas: < 0,2</p>	<p>Produtos moldados (e outros compostos): 0,2 – 2,0 Filmes e placas: 0,2 – 2,0</p>
Índice de refração	Razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz em um material em particular.	-	<p>ISO/R 489; BS 4618: Seção 5.3; ASTM D 542; DIN 53 491</p>	<p>Resina de PVC: aproximadamente 1,55 Produtos moldados: 1,52 – 1,55</p>	<p>O índice de refração é geralmente diminuído pela plastificação, mas seu efeito depende do plastificante (e geralmente da formulação).</p>

Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC technology. 4. ed. London: Elsevier Applied Science Publishers.

Apêndice C

PVC e o fogo

O elevado teor de cloro intrínseco à estrutura química do PVC, igual a aproximadamente 57% em peso, é responsável pelo baixo índice de inflamabilidade e alta taxa de extinção de chamas no processo de combustão, tornando-o indicado para aplicações que requeiram alta resistência ao fogo, tais como no isolamento de fios e cabos elétricos, eletrodutos, tubos e conexões, perfis de esquadrias, forros, pisos e outros revestimentos utilizados na construção civil.

As formulações de PVC rígido são muito resistentes à ignição e propagação de chamas, sendo que o processo de combustão ocorre somente quando uma fonte de energia ou chama externa é permanentemente aplicada sobre o material. Uma vez retirada essa fonte de energia, o processo de combustão encerra-se imediatamente, podendo o PVC ser considerado auto-extingüível. Já as formulações de PVC flexível, devido à presença de teores variados de plastificantes, são menos resistentes à ignição. Essa característica, entretanto, pode ser melhorada por meio da utilização de plastificantes de baixa inflamabilidade ou aditivos retardantes de chama, o que reduz a inflamabilidade do composto.

Todo e qualquer material em condições de incêndio gera gases durante sua combustão, podendo esses gases ser divididos em asfixiantes e irritantes. Qualquer material de origem orgânica que contenha em sua estrutura carbono e hidrogênio, como é o caso do PVC e da madeira, geram dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e vapor de água durante o processo de combustão. Tanto o dióxido de carbono quanto, principalmente, o monóxido de carbono são considerados gases asfixiantes, uma vez que deslocam o oxigênio do ambiente, tornando o ar não respirável. Esses gases são extremamente perigosos em condições de incêndio uma vez que, devido à ausência de odor, não podem ser detectados. Sabe-se que a grande maioria das mortes em situações de incêndio ocorrem não por queima, mas sim por asfixia.

O PVC, devido à presença do cloro em sua estrutura química, forma ainda cloreto de hidrogênio (HCl) durante sua combustão. O

cloreto de hidrogênio é um gás irritante, sendo facilmente detectado pelo odor, servindo portanto como alarme. Em situações em que a liberação de cloreto de hidrogênio é crítica devido a problemas de corrosão, a formulação do composto de PVC pode receber supressores de fumaça, os quais reduzem sua emissão.

O PVC pode ser considerado um material antichama por exibir algumas características importantes, dentre as quais:

- (a) alta temperatura de ignição, ou seja, altas temperaturas são necessárias para que o PVC entre em ignição;
- (b) baixa taxa de liberação de calor na combustão, o que o faz contribuir pouco para aumentar a extensão das chamas durante um incêndio;
- (c) combustão com carbonização superficial, isolando o material do oxigênio necessário à manutenção da combustão;
- (d) formação de cloreto de hidrogênio durante o processo de combustão, agindo como inibidor desse processo;
- (e) alto valor de índice limite de oxigênio (LOI). O LOI é a concentração mínima de oxigênio necessária na atmosfera do ambiente onde ocorre o incêndio para a manutenção da combustão. O PVC exibe valores de LOI normalmente entre 30% (compostos flexíveis) e 45% (compostos rígidos), sendo que a concentração de oxigênio na atmosfera é de cerca de 20%, ou seja, a quantidade de oxigênio presente na atmosfera é insuficiente para a manutenção da combustão do PVC.

Em função dessas características, o PVC é mundialmente considerado um material seguro para aplicações em construção civil, reduzindo os riscos de incêndio e contribuindo para a segurança do local. De acordo com a norma brasileira ABNT NBR 9442, o PVC é classificado como material de baixo índice de propagação de chamas, apresentando baixa velocidade de propagação superficial de chamas com desenvolvimento de pequena quantidade de calor durante o processo de combustão.

Apêndice D

Normas de referência

Seguem as principais normas utilizadas para teste e avaliação de plásticos (especialmente PVC) e produtos em plástico. Maiores informações, bem como exemplares das normas, podem ser conseguidas diretamente nas instituições normativas citadas.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)

Administração:

Av. Prof. Almeida Prado, 532 - 3º andar - Prédio I (IPT)
05508-901 - São Paulo - SP
Fone: (11) 3767-3600

Venda de normas:

Av. Paulista, 726 - 10º andar
01223-000 - São Paulo - SP
Fone: (11) 3253-4641
Fax: (11) 3767-3650
Internet: www.abnt.org.br

CEDIPLAC Soluções para o Habitat Humano

Caixa Postal 26.660
05116-970 - São Paulo - SP
Fone: (11) 3032-1477
Fax: (11) 3032-1477
E-mail: cediplac@cediplac.com.br
Internet: www.cediplac.org.br

American Society for Testing and Materials (ASTM)

100 Barr Harbor Drive
West Conshohocken, PA 19428-2959
Estados Unidos
Fone: +1-610-832-9585
Fax: +1-610-832-9555
Internet: www.astm.org

British Standards Institution (BSI)

389 Chiswick High Road
London W4 4AL
Reino Unido
Fone: +44-208-996-9000
Fax: +44-208-996-7001
Internet: www.bsi-global.com

Deutsches Institut für Normung (DIN)

Burggrafenstrasse 6
DE-10787 Berlin
Alemanha
Fone: +49-30-2601-0
Telefax: +49-30-2601-1231
Internet: www2.din.de

International Organization for Standardization (ISO)

1, rue de Varembé, Case postale 56
CH-1211 Geneva 20
Suíça
Fone: + 41-22-749-0111
Fax: + 41-22-733-3430
Internet: www.iso.ch

Terminologia aplicada a plásticos e borrachas

ASTM D-16: Definições de termos relacionados com tintas, vernizes, lacas e produtos afins.

ASTM D-883: Definições de termos relacionados com plásticos.

ASTM D-907: Definições de termos relacionados com adesivos.

ASTM D-1566: Definições de termos relacionados com borracha.

ASTM D-1600: Abreviações de termos relacionados com plásticos.

ASTM E-6: Definições de termos relacionados com métodos de ensaios mecânicos.

BS 1755: Glossário de termos usados na indústria de plásticos.

Parte 1: Tecnologia de plásticos e polímeros.

Parte 2: Processos de manufatura.

BS 3205: Nomes comuns e abreviações para plásticos e borrachas.

Parte 1: Principais plásticos comerciais.

Parte 3: Borrachas e borrachas na forma de látex.

BS 3558: Glossário de termos de borracha.

BS 4589: Abreviações para borrachas e materiais compostos plásticos.

BS 4815: Glossário de nomes genéricos para fibras sintéticas.

BS 5168: Glossário de termos reológicos.

DIN 7723: Abreviações de plastificantes.

DIN 7728 - Parte 1: Símbolos para termos relacionados com homopolímeros, copolímeros e compostos poliméricos.

DIN 7730 - Parte 1: Plásticos, termos equivalentes em Alemão, Inglês, Francês e Russo acompanhando ISO/R 194.

DIN 7732 - Parte 1: Termos padronizados e definições relacionadas com plásticos; sumário.

ISO 472: Plásticos - Vocabulário.

ISO 1043: Plásticos - Símbolos.

ISO 194: Plásticos - Lista de termos equivalentes.

Testes para resinas de PVC

ASTM D-1243: Ensaio para viscosidade em solução diluída da polímeros de cloreto de vinila.

ASTM D-1303: Ensaio para total de cloro em polímeros e copolímeros contendo cloreto de vinila.

ASTM D-1705: Análise de tamanho de partícula de pós de polímeros e copolímeros do cloreto de vinila.

ASTM D-1755: Especificação para resinas poli (cloreto de vinila).

ASTM D-1895: Ensaio para densidade aparente, fator mássico e fluxo seco de materiais plásticos.

ASTM D-2222: Ensaio para extração de metanol de resinas de cloreto de vinila.

ASTM D-2396: Recomendação prática para teste de mistura de pós para resinas de poli (cloreto de vinila) (PVC) usando um reômetro de torque.

ASTM D-2474: Especificação para copolímeros contendo cloreto de vinila.

ASTM D-2538: Recomendação prática para teste de fusão para resinas de poli (cloreto de vinila) (PVC) usando um reômetro de torque.

ASTM D-2873: Ensaio para porosidade interna da resina poli (cloreto de vinila) (PVC) por porosimetria por intrusão de mercúrio.

ASTM D-3030: Ensaio para material volátil (incluindo água) de resinas de cloreto de vinila.

ASTM D-3367: Teste de absorção de plastificantes das resinas de poli (cloreto de vinila) sob aplicação de força centrífuga.

ASTM D-3591: Recomendação prática para determinação da viscosidade logarítmica de poli (cloreto de vinila) (PVC) em formulações de compostos.

ASTM D-3596: Recomendação prática para determinação de géis (fish eyes) em resinas de poli (cloreto de vinila) para uso geral.

BS 2782 - Parte 4:

Método 454A: Determinação de teor de cinzas.

Método 454B: Determinação de teor de cinzas sulfatadas.

Método 454C: Determinação do pH de extrato aquoso de resinas de PVC.

Método 454D: Determinação de material volátil (incluindo água) de resinas PVC.

Método 454F: Análise por peneiramento de resinas copolímeros e homopolímeros do cloreto de vinila usando jato de ar.

BS 2782 - Parte 6:

Método 621A: Determinação de densidade aparente de materiais moldados que podem ser vazados por um funil.

Método 621D: Determinação de densidade aparente compactada para resinas de PVC.

BS 2782 - Parte 7: Propriedades reológicas.

Método 730A: Determinação de viscosidade reduzida (número da viscosidade) e viscosidade intrínseca de plásticos em solução diluída.

Método 730B: Determinação da viscosidade de polímeros em líquidos, emulsificados ou em estado disperso usando viscosímetro rotacional trabalhando com taxa de cisalhamento definida.

DIN 7746 - Parte 1: Polímeros de cloreto de vinila (VC); homopolímeros; classificação e designação.

Parte 2: Polímeros de cloreto de vinila (VC); homo e copolímeros; determinação de propriedades.

DIN 7747: Polímeros de cloreto de vinila (VC); homopolímeros; classificação e designação.

DIN 53 474: Ensaios de plásticos, borrachas e elastômeros; determinação de teor de cloro.

DIN 53 726: Ensaios de plásticos; determinação do número de viscosidade e valor K de polímeros de cloreto de vinila (VC).

DIN E 53 743: Ensaio de plásticos; Determinação de cloreto de vinila (CV) em poli (cloreto de vinila) (PVC).

ISO 60: Plásticos - Determinação de densidade.

- ISO 174:** Plásticos - Determinação do número de viscosidade de resinas de PVC, em solução diluída.
- ISO 1060/1:** Plásticos - Resinas homopolímeros e copolímeros contendo cloreto de vinila.
Parte 1: Designação.
Parte 2: Determinação de propriedades.
- ISO 1068:** Plásticos - Resinas PVC - Determinação de densidade aparente compactada.
- ISO 1158:** Plásticos - Homopolímeros e copolímeros contendo cloreto de vinila - Determinação de cloro.
- ISO 1159:** Plásticos - Cloreto de vinila - Copolímeros contendo acetato de vinila - Determinação de acetato de vinila.
- ISO 1163/1:** Plásticos - Composto rígido de homo e copolímeros contendo cloreto de vinila.
Parte 1: Designação.
- ISO 1264:** Plásticos - Resinas homopolímeros e copolímeros contendo cloreto de vinila - Determinação do pH de extrato aquoso.
- ISO 1265:** Plásticos - Resinas PVC - Determinação do número de impurezas e partículas estranhas.
- ISO 1269:** Plásticos - Resinas copolímeros e homopolímeros de cloreto de vinila - Determinação de material volátil (incluindo água).
- ISO 1270:** Plásticos - Resinas de PVC - Determinação de cinzas e cinzas sulfatadas.
- ISO 1624:** Plásticos - Resinas homopolímeros e copolímeros contendo cloreto de vinila - Análise por peneiramento em água.
- ISO/R 1628:** Plásticos - Diretrizes para padronização de métodos para determinação da viscosidade de solução diluída de polímeros.
- ISO 3219:** Plásticos - Polímeros em líquidos, emulsificados ou em estado disperso - Determinação da viscosidade com o viscosímetro rotacional trabalhando com taxa de cisalhamento definida.
- ISO 3499:** Plásticos - Dispersão aquosa de homopolímeros e copolímeros contendo acetato de vinila - Determinação de número de bromo.
- ISO 4576:** Plásticos - Dispersão aquosa de homopolímeros e copolímeros - Determinação de teor de partícula grossa por peneiramento.
- ISO 4610:** Plásticos - Resinas copolímeros e homopolímeros do cloreto de vinila - Análise por peneiramento usando jato de ar.

ISO 6186: Plásticos - Determinação de fluxo seco.

NBR 7136: Plásticos - Determinação do número - Índice de viscosidade das resinas de PVC em solução diluída.

NBR 7147: Plásticos - Determinação da estabilidade térmica do PVC, polímeros e copolímeros contendo cloretos e seus compostos através do método de descoloração.

NBR 7977: Determinação da estabilidade térmica por desprendimento de cloreto de hidrogênio dos polímeros e copolímeros baseados no cloreto de vinila.

NBR 9621: Plásticos - Resinas homopolímeras e copolímeras de cloreto de vinila - Determinação do monômero cloreto de vinila residual - Método da cromatografia em fase gasosa.

NBR 10439: Plásticos - Determinação do tamanho de partículas - Método das peneiras.

NBR 13610: Resinas de PVC - Determinação do valor K.

Normas relacionadas a compostos e pastas de PVC

ASTM D-729: Especificação para compostos de poli (cloreto de vinilideno).

ASTM D-1784: Especificação para compostos rígidos de poli (cloreto de vinila) (PVC) e compostos de poli (cloreto de vinila) clorado (CPVC).

ASTM D-2124: Análise de componentes em compostos de poli (cloreto de vinila) usando técnica de espectroscopia no infravermelho.

ASTM D-2287: Especificação para compostos moldados e extrudados de polímeros, copolímeros e derivados de PVC não rígidos.

ASTM D-3010: Recomendação prática para preparação de ensaio de moldagem por compressão em amostras-placas de compostos rígidos de poli (cloreto de vinila).

ASTM D-3364: Método de ensaio para taxa de fluxo para poli (cloreto de vinila) e termoplásticos instáveis reologicamente.

BS 2571: Compostos flexíveis de PVC.

DIN 7748 - Parte 1: Moldagem de materiais plásticos; moldagem de PVC rígido; classificação e designação.

Parte 2: Moldagem de materiais plásticos; moldagem de PVC rígido; determinação de propriedades.

DIN 7749 - Parte 1: Moldagem de material plástico; moldagem de material plastificado de poli (cloreto de vinila) (PVC); classificação e designação.

Parte 2: Moldagem de material plástico; moldagem de material plastificado de poli (cloreto de vinila) (PVC); preparação de espécies e determinação de suas propriedades.

DIN 54 800: Ensaio de plásticos - Preparação da pasta de PVC para testes gerais.

DIN 54 801: Ensaio de plásticos - Determinação de viscosidade aparente à altas taxas de cisalhamento da pasta de poli (cloreto de vinila) (PVC) por viscosimetria capilar por Severs.

ISO 1163/1: Plásticos - Compostos rígidos de copolímeros e homopolímeros do cloreto de vinila. Parte 1: Designação.

ISO 2898/1: Plásticos - Compostos plastificados de homopolímeros e copolímeros contendo cloreto de vinila. Parte 1: Designação.

ISO 2898/2: Plásticos - Compostos plastificados de homopolímeros e copolímeros contendo cloreto de vinila. Parte 2: Determinação de propriedades.

ISO 4612: Plásticos - Resinas de PVC - Preparação da pasta.

Normas relacionadas a testes e ensaios de plásticos (especialmente PVC)

(a) Preparação de corpos de prova

NBR 7144: Moldagem por injeção de corpos de prova de materiais termoplásticos em plásticos.

NBR 8974: Preparação e uso dos corpos de prova de plástico para fins múltiplos.

NBR 8975: Preparação de corpos de prova de plásticos usinados.

NBR 9628: Plásticos - Moldagem por compressão de corpos de prova de materiais termoplásticos.

(b) Condicionamento de corpos de prova

NBR 7452: Plásticos - Atmosferas padrão para condicionamento e ensaio.

(c) Peso específico e fluxo seco

ASTM D-792: Método de teste para determinação da densidade de plásticos (densidade relativa) e densidade de plásticos por deslocamento.

ASTM D-1895

BS 2782 - Parte 6 - Método 621A

BS 2782 - Parte 6 - Método 621B

DIN 53 466

DIN 53 467

DIN 53 468

ISO 60

ISO 61

NBR 9875: Plásticos - Determinação da massa específica do material moldado e do fator de compressão.

NBR 11931: Método padrão de teste para densidade de plásticos pela técnica de gradiente de densidade.

NBR 11936: Determinação do peso específico de plásticos com o uso de picnômetro.

NM 83: Tubos e conexões de PVC - Determinação da densidade.

(d) Absorção de água

BS 2782 - Parte 5 - Método 502C

NBR 5310: Materiais plásticos para fins elétricos - Determinação da absorção de água.

NBR 8514: Plásticos - Determinação da absorção de água.

(e) Efeito da temperatura

ASTM D-648: Método de teste para temperatura de deflexão de plásticos sob carga (HDT).

ASTM D-746: Ensaio de temperatura de fragilização de plásticos e elastômeros por impacto.

ASTM D-793: Ensaio de estabilidade de tempo curto à elevadas temperaturas de plásticos contendo cloro.

ASTM D-1043: Propriedades de tenacidade de plásticos em função da temperatura por meio de teste de torção.

ASTM D-1593: Especificação para plásticos laminados não rígidos de poli (cloreto de vinila).

ASTM D-2115: Recomendação prática para estabilidade térmica de compostos de poli (cloreto de vinila) em estufa.

BS 2782 - Parte 1 - Método 122A: Determinação de deformação sob calor de compostos flexíveis de poli (cloreto de vinila).

Método 150B: Determinação temperatura de flexibilidade fria de compostos polivinílicos flexíveis.

Método 150C: Determinação da mínima temperatura de extensibilidade de laminados flexíveis de poli (cloreto de vinila).

BS 2782 - Parte 1 - Método 130A: Determinação de estabilidade térmica do poli (cloreto de vinila) pelo método de vermelho de Congo.

Método 130B: Determinação de estabilidade térmica do poli (cloreto de vinila) pelo método do pH.

DIN 53 381: Ensaio de plásticos; determinação de estabilidade térmica de poli (cloreto de vinila), seus copolímeros e outros compostos.

Parte 1: Método do vermelho do Congo.

Parte 2: Método da descoloração.

Parte 3: Método do pH.

ISO/R 182: Plásticos - Determinação de estabilidade térmica do poli (cloreto de vinila) e respectivos copolímeros e seus compostos por ruptura de cloreto de hidrogênio.

ISO 305: Plásticos - Determinação de estabilidade térmica do poli (cloreto de vinila), relacionado com contagem de cloro de polímeros e copolímeros e seus compostos - Método de descoloração.

NBR 7139: Termoplásticos - Determinação da temperatura de amolecimento Vicat.

NBR 10438: Plásticos - Determinação da estabilidade dimensional sob calor pelo método Martens.

NBR 11937: Temperatura de fragilidade de plásticos e elastômeros por impacto.

NM 82: Tubos e conexões de PVC - Determinação da temperatura de amolecimento Vicat.

(f) Propriedades mecânicas

ASTM D-256: Método de teste para a determinação da resistência ao impacto de plásticos por pêndulo Izod.

ASTM D-638: Propriedades de plásticos sob tração.

ASTM D-790: Método de teste para determinação das propriedades de plásticos e materiais isolantes elétricos sob flexão.

ASTM D-882: Propriedades de tração de filmes e laminados finos.

ASTM D-1004: Método de teste para determinação da resistência inicial ao rasgamento de filmes e laminados.

ASTM D-2240: Método de teste para determinação da dureza de borrachas.

ASTM D-6110: Método de teste para determinação da resistência ao impacto Charpy de corpos de prova entalhados de plástico.

BS 2782 - Parte 3 - Método 365A: Determinação do grau de maciez de plásticos flexíveis.

NBR 7447: Plásticos rígidos - Determinação das propriedades de flexão.

NBR 7456: Plástico - Determinação da dureza Shore.

NBR 8253: Plásticos - Determinação da fluência em tração.

NBR 8425: Plásticos rígidos - Determinação da resistência ao impacto Izod.

NBR 9564: Plásticos rígidos - Determinação da resistência ao impacto Charpy.

NBR 9622: Plásticos - Determinação das propriedades mecânicas à tração.

NBR 9624: Plásticos - Determinação da dureza por penetração de esfera.

NBR 9628: Plásticos - Determinação das características em compressão.

NBR 9629: Plásticos rígidos - Determinação da dureza tipo Barcol.

NBR 9630: Plásticos - Determinação da dureza Rockwell.

(g) Flamabilidade e comportamento frente ao fogo

ASTM D-635: Método de ensaio para taxa de queima e/ou extensão e tempos de queima de plásticos na posição horizontal.

ASTM D-1929: Método de ensaio para determinação da temperatura de ignição de plásticos.

ASTM D-2843: Método de ensaio para densidade de fumaça a partir da queima e decomposição de plásticos.

ASTM E-84: Método de ensaio para características de queima superficial de materiais de construção.

ASTM E-119: Método de ensaio para testes de chama em materiais de construção.

ASTM E-662: Método de ensaio para densidade ótica específica da fumaça gerada por materiais sólidos.

EN 13501-1: Classificação em função do comportamento frente ao fogo dos produtos de construção e elementos para edificações. Parte 1: Classificação a partir de dados obtidos em ensaios de reação ao fogo.

NBR 7356: Plásticos - Determinação da flamabilidade.

UL 94: Procedimento para ensaio de flamabilidade de materiais plásticos para peças em dispositivos e equipamentos.

(h) Propriedades diversas

ASTM D-543: Método de teste para resistência de plásticos a agentes químicos.

ASTM D-1125: Método de teste para condutividade elétrica e resistência aquosa.

- ASTM D-1525:** Método de teste para temperatura de amolecimento Vicat de plásticos.
- ASTM D-1929:** Método de teste para propriedades de ignição de plásticos.
- ASTM D-2124:** Análise de componentes em compostos de poli (cloreto de vinila) usando técnica de espectroscopia no infravermelho.
- ASTM D-2151:** Ensaio para descoloração de composições de poli (cloreto de vinila).
- ASTM D-2538:** Recomendação prática para teste de fusão de resinas de poli (cloreto de vinila) (PVC) usando reômetro de torque.
- ASTM D-3421:** Extração e análise de mistura de plastificantes de plásticos de cloreto de vinila.
- ASTM D-3596:** Recomendação prática para determinação de géis (fish eyes) em resinas de PVC.
- ASTM D-5630:** Teor de cinzas em termoplásticos.
- NBR 9633:** Plásticos - Terminologia.
- NBR 11935:** Determinação de voláteis em plásticos.
- NBR 13056:** Filmes plásticos - Verificação da transparência - Método de ensaio.
- NBR 13230:** Simbologia indicativa da reciclabilidade e identificação de materiais plásticos.
- NBR 14474:** Filmes plásticos - Verificação da resistência à perfuração estática - Método de ensaio.
- NM 84:** Tubos e conexões de PVC - Determinação do teor de cinzas.

Normas relacionadas a produtos de PVC diversos

(a) Tubos e conexões

- ASTM D-2846:** Sistemas de distribuição de água fria e quente em poli (cloreto de vinila) clorado (CPVC).
- ASTM F-794:** Especificação de tubos e conexões de poli (cloreto de vinila) para drenagem por gravidade baseada em diâmetro interno controlado.
- NBR 5626:** Instalação predial de água fria.
- NBR 5647-1:** Sistema para adução e distribuição de água - Tubos e conexões de PVC 6,3 com junta elástica e com diâmetros nominais até DN 100 - Parte 1: Requisitos gerais.
- NBR 5647-2:** Sistema para adução e distribuição de água - Tubos e conexões de PVC 6,3 com junta elástica e com diâmetros

nominais até DN 100 - Parte 2: Requisitos específicos para tubos com pressão nominal PN 1,0MPa.

NBR 5647-3: Sistema para adução e distribuição de água - Tubos e conexões de PVC 6,3 com junta elástica e com diâmetros nominais até DN 100 - Parte 3: Requisitos específicos para tubos com pressão nominal PN 0,75MPa.

NBR 5647-4: Sistema para adução e distribuição de água - Tubos e conexões de PVC 6,3 com junta elástica e com diâmetros nominais até DN 100 - Parte 2: Requisitos específicos para tubos com pressão nominal PN 0,60MPa.

NBR 5648: Sistemas prediais de água fria - Requisitos para tubos e conexões de PVC 6,3 PN 750 kPa, com junta soldável - Requisitos.

NBR 5674: Manutenção de edificações - Procedimento.

NBR 5683: Tubos de PVC - Verificação da resistência à pressão hidrostática interna.

NBR 5685: Tubos e conexões de PVC - Verificação do desempenho da junta elástica.

NBR 5687: Tubos de PVC - Verificação da estabilidade dimensional.

NBR 5688: Sistemas Prediais de água pluvial, esgoto sanitário e ventilação para tubos e conexões de PVC, tipo DN - Requisitos.

NBR 6414: Rosca para tubos onde a vedação é feita pela rosca - Designação, dimensões e tolerâncias - Padronização.

NBR 6483: Conexões de PVC - Verificação do comportamento ao achatamento.

NBR 6588: Anel de borracha, do tipo toroidal, para tubulações de PVC rígido para adutoras e redes de água - Dimensões e dureza.

NBR 7231: Conexões de PVC - Verificação do comportamento ao calor.

NBR 7362-1: Sistemas enterrados para condução de esgoto - Parte 1: Requisitos para tubos de PVC com junta elástica.

NBR 7362-2: Sistemas enterrados para condução de esgoto - Parte 2: Requisitos para tubos de PVC com parede maciça.

NBR 7362-3: Sistemas enterrados para condução de esgoto - Parte 3: Requisitos para tubos de PVC com dupla parede.

NBR 7362-4: Sistemas enterrados para condução de esgoto - Parte 4: Requisitos para tubos de PVC com parede de núcleo celular.

NBR 7367: Projeto e assentamento de tubulações de PVC rígido para sistemas de esgoto sanitário - Procedimento.

NBR 7371: Tubos de PVC - Verificação do desempenho da junta soldável.

- NBR 7665:** Sistema para adução e distribuição de água - Tubos de PVC 12 DEFOFO com junta elástica - Requisitos.
- NBR 7670:** Conexões de ferro fundido cinzento com junta elástica para tubos de PVC rígido DEFOFO, para adutoras de redes de água - Tipos e Dimensões - Padronização.
- NBR 7673:** Anéis de borracha para tubulações de PVC rígido para adutoras e redes de água.
- NBR 8160:** Instalações prediais de esgotos sanitários.
- NBR 8218:** Conexões de PVC - Verificação da resistência à pressão hidrostática interna.
- NBR 8219:** Tubos e conexões de PVC - Verificação do efeito sobre a água.
- NBR 9051:** Anel de borracha para tubulações de PVC rígido coletores de esgoto sanitário - Especificação.
- NBR 9053:** Tubos de PVC - Determinação da classe de rigidez.
- NBR 9648:** Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário.
- NBR 9649:** Projetos de redes coletoras de esgoto sanitário - Procedimento.
- NBR 9814:** Execução de rede coletora de esgoto sanitário - Procedimento.
- NBR 9815:** Conexões de junta elástica para tubos de PVC rígido para adutoras e redes de água - Tipos - Padronização.
- NBR 9821:** Conexões de PVC rígido de junta soldável para redes de distribuição de água - Tipos - Padronização.
- NBR 9822:** Execução de tubulações de PVC rígido para adutoras de redes de água - Procedimento.
- NBR 10351:** Conexões injetadas de PVC rígido com junta elástica para redes e adutoras de água - Especificação.
- NBR 10569:** Conexões de PVC rígido com junta elástica para coletor de esgoto sanitário - Tipos de dimensões - Padronização.
- NBR 10570:** Tubos e conexões de PVC rígido com junta elástica para coletor predial e sistema condominial de esgoto - Padronização.
- NBR 10844:** Instalações prediais de águas pluviais - Procedimento.
- NBR 10925:** Cavalete de PVC DN 20 para ramais prediais - Especificação.
- NBR 10930:** Colar de tomada de PVC rígido para tubos de PVC rígido - Especificação.
- NBR 11306:** Registro de PVC rígido para ramal predial - Especificação.
- NBR 11821:** Colar de tomada de polipropileno para tubos de PVC rígido - Especificação.

- NBR 11822:** Registro broca de PVC rígido para ramal predial - Especificação.
- NBR 12207:** Projeto de interceptores de esgoto sanitário - Procedimento.
- NBR 12215:** Projetos de adutora de água para abastecimento público - Procedimento.
- NBR 12218:** Projeto de rede de distribuição de água para abastecimento público - Procedimento.
- NBR 13604:** Filtros e tubos de revestimento em PVC para poços tubulares profundos - Especificação.
- NBR 13605:** Filtros e tubos de revestimento em PVC para poços tubulares profundos - Determinação dimensional.
- NBR 13606:** Tubos de revestimento em PVC para poços tubulares profundos - Determinação do módulo de elasticidade à flexão.
- NBR 13607:** Tubos de revestimento em PVC para poços tubulares profundos - Verificação da flexão ao impacto.
- NBR 13608:** Tubos de revestimento em PVC para poços tubulares profundos - Verificação do desempenho da junta roscável.
- NBR 13609:** Tubos de revestimento em PVC para poços tubulares profundos - Verificação da resistência à tração das juntas.
- NBR 14262:** Tubos de PVC - Verificação da resistência ao impacto.
- NBR 14263:** Tubos e conexões de PVC - Verificação do comportamento ao escoamento cíclico de água em temperatura elevada.
- NBR 14264:** Conexões de PVC - Verificação dimensional.
- NBR 14265:** Conexões de PVC - Verificação do desempenho da junta soldável.
- NBR 14266:** Tubos de PVC com dupla parede - Verificação do comportamento ao calor.
- NBR 14272:** Tubos de PVC - Verificação da compressão diametral.
- NBR 14486:** Sistema para adução e distribuição de água - Tubos de PVC 6,3 com junta elástica e com diâmetros nominais maiores que DN 100 - Requisitos
- NM 82:** Tubos e conexões de PVC - Determinação da temperatura de amolecimento Vicat.
- NM 83:** Tubos e conexões de PVC - Determinação da densidade.
- NM 84:** Tubos e conexões de PVC - Determinação do teor de cinzas.
- NM 85:** Tubos e conexões de PVC - Verificação dimensional.

projeto NBR 7372: 1997: Sistemas prediais de águas pluviais e de esgoto sanitário e ventilação - Tubos de PVC com junta soldável e junta elástica - Projeto e execução (projeto de norma CEDIPALAC).

ppCP 11Mr: Projeto e execução de sistemas enterrados de adução e distribuição de água com tubulações de PVC com junta elástica - Procedimento (projeto de norma CEDIPALAC).

Projeto 02: 111.02-006: Sistema para adução e distribuição de água - Tubos de PVC 6,3 com junta elástica e com diâmetros nominais maiores que DN 100 - Requisitos (projeto de norma CEDIPALAC).

ppCP 2Mr: Projeto e execução de sistemas enterrados de esgoto sanitário com tubulações de PVC com junta elástica - Procedimento (projeto de norma CEDIPALAC).

prCP 1Mr: Equipamentos de hidrojateamento para tubulações de PVC para esgoto sanitário - Padronização (projeto de norma CEDIPALAC).

(b) Eletrodutos de PVC

NBR 6150: Eletrodutos de PVC rígido - Especificação.

peCP 6: Subduto corrugado em PVC rígido para cabos óticos (projeto de norma CEDIPALAC).

(c) Perfis de PVC para forros

NBR 5723: Forro modular horizontal de acabamento - Placas, chapas ou similares - Procedimento.

NBR 14285: Perfil de PVC rígido para forros - Requisitos.

NBR 14286: Perfil de PVC rígido para forros - Determinação da estabilidade de aspecto ao calor.

NBR 14287: Perfil de PVC rígido para forros - Determinação da estabilidade dimensional.

NBR 14288: Perfil de PVC rígido para forros - Determinação da massa específica.

NBR 14289: Perfil de PVC rígido para forros - Determinação da resistência ao impacto.

NBR 14290: Perfil de PVC rígido para forros - Determinação da planicidade.

NBR 14291: Perfil de PVC rígido para forros - Determinação da estabilidade ao intemperismo provocado artificialmente.

NBR 14292: Perfil de PVC rígido para forros - Determinação da massa linear.

NBR 14293: Perfil de PVC rígido para forros - Verificação do aspecto visual.

NBR 14294: Perfil de PVC rígido para forros - Determinação do desvio de linearidade.

NBR 14295: Perfil de PVC rígido para forros - Determinação do teor de cinzas.

NBR 14371: Forro de PVC rígido - Procedimento para instalação em obra.

(d) **Pisos Vinílicos**

NBR 5719: Revestimentos - Procedimento.

NBR 7374: Ladrilho vinílico semiflexível - Especificação.

(e) **Revestimento externo *siding***

ASTM D-3679: Especificação para *siding* de poli (cloreto de vinila).

(f) **Esquadrias**

NBR 5708: Vãos modulares e seus fechamentos - Procedimento.

NBR 5722: Esquadrias modulares - Procedimento.

NBR 5728: Detalhes modulares de esquadrias - Procedimento.

NBR 6485: Caixilho para edificação - Janela, fachada-cortina e porta externa - Verificação da penetração do ar - Método de ensaio.

NBR 6486: Caixilhos para edificação - Janela, fachada-cortina e porta externa - Verificação da estanqueidade à água - Método de ensaio.

NBR 6487: Caixilhos para edificação - Janela, fachada-cortina e porta externa - Verificação do comportamento quando submetido a cargas uniformemente distribuídas - Método de ensaio.

NBR 10820: Caixilho para edificação - Janela - Terminologia.

NBR 10821: Caixilho para edificação - Janela - Especificação.

NBR 10822: Caixilho para edificação - Janela dos tipos abrir e pivotante - Verificação da resistência às operações de manuseio - Método de ensaio.

NBR 10823: Caixilho para edificação - Janela do tipo projetante - Verificação da resistência às operações de manuseio - Método de ensaio.

NBR 10824: Caixilho para edificação - Janela do tipo tombar - Verificação da resistência às operações de manuseio - Método de ensaio.

NBR 10825: Caixilho para edificação - Janela do tipo basculante - Verificação da resistência às operações de manuseio - Método de ensaio.

NBR 10826: Caixilho para edificação - Janela do tipo reversível - Verificação da resistência às operações de manuseio - Método de ensaio.

NBR 10827: Caixilho para edificação - Janela do tipo de correr - Verificação da resistência às operações de manuseio - Método de ensaio.

NBR 10828: Caixilho para edificação - Janela do tipo guilhotina - Verificação da resistência às operações de manuseio - Método de ensaio.

NBR 10829: Caixilho para edificação - Janela - Medição da atenuação acústica - Método de ensaio.

NBR 10830: Caixilho para edificação - Acústica dos edifícios - Terminologia.

NBR 10831: Projeto e utilização de caixilhos para edificações de uso residencial e comercial - Janelas - Procedimento.

prCP 2: Janela de PVC rígido - Tipos e dimensões básicas - Padronização (projeto de norma CEDIPLAC).

ppCP 7: Janela de PVC rígido - Instalação em obra - Procedimento (projeto de norma CEDIPLAC).

peCP 8: Perfil de PVC rígido para janelas - Especificação (projeto de norma CEDIPLAC).

peCP 9: Janela de PVC rígido - Especificação (projeto de norma CEDIPLAC).

pmCP 39: Perfil de PVC rígido para janelas - Determinação da estabilidade de aspecto ao calor (projeto de norma CEDIPLAC).

pmCP 48: Plásticos - Determinação da densidade (projeto de norma CEDIPLAC).

pmCP 49: Determinação do teor de cinzas em termoplásticos (projeto de norma CEDIPLAC).

(g) Fios e cabos elétricos

NBR 5111: Fios de cobre nus de seção circular para fins elétricos - Especificação.

NBR 5314: Carretéis para acondicionamento de fios de seção circular - Dimensões - Padronização.

NBR 5368: Fios de cobre moles estanhados para fins elétricos - Especificação.

NBR 5410: Instalações elétricas de baixa tensão - Procedimento.

NBR 5426: Planos de amostragem e procedimentos na inspeção por atributos - Procedimento.

NBR 5456: Eletricidade geral - Terminologia.

- NBR 5471:** Instalações elétricas de baixa tensão - Procedimento.
- NBR 6148:** Condutores isolados com isolamento extrudada de cloreto de polivinila (PVC) para tensões até 750V - Sem cobertura.
- NBR 6238:** Fios e cabos elétricos - Envelhecimento térmico acelerado - Método de ensaio.
- NBR 6239:** Fios e cabos elétricos - Deformação a quente - Método de ensaio.
- NBR 6241:** Materiais isolantes e coberturas protetoras extrudadas para fios e cabos elétricos - Ensaio de tração à ruptura - Método de ensaio.
- NBR 6242:** Fios e cabos elétricos - Verificação dimensional - Método de ensaio.
- NBR 6243:** Fios e cabos elétricos - Choque térmico - Método de ensaio.
- NBR 6244:** Ensaio de resistência à chama para fios e cabos elétricos.
- NBR 6245:** Fios e cabos elétricos - Determinação do índice de oxigênio - Método de ensaio.
- NBR 6246:** Fios e cabos elétricos - Dobramento a frio - Método de ensaio.
- NBR 6247:** Fios e cabos elétricos - Alongamento a frio - Método de ensaio.
- NBR 6251:** Cabos de potência com isolamento sólida extrudada para tensões de 1 a 35 kV - Construção - Padronização.
- NBR 6252:** Condutores de alumínio para cabos isolados - Padronização.
- NBR 6524:** Fios e cabos de cobre duro e meio duro com ou sem cobertura protetora para instalações aéreas - Especificação.
- NBR 6251:** Cabos de potência com isolamento sólida extrudada para tensões de 1 kV a 35 kV - Padronização.
- NBR 6810:** Fios e cabos elétricos - Tração à ruptura em componentes metálicos - Método de ensaio.
- NBR 6812:** Fios e cabos elétricos - Queima vertical (fogueira) - Método de ensaio.
- NBR 6813:** Fios e cabos elétricos - Ensaio de resistência de isolamento - Método de ensaio.
- NBR 6814:** Fios e cabos elétricos - Ensaio de resistência elétrica - Método de ensaio.
- NBR 6815:** Fios e cabos elétricos - Ensaio de determinação da resistividade em componentes metálicos - Método de ensaio.

- NBR 6880:** Condutores de cobre mole para fios e cabos isolados - Padronização.
- NBR 6881:** Fios e cabos elétricos de potência ou controle - Ensaio de tensão elétrica - Método de ensaio.
- NBR 7040:** Fios e cabos elétricos - Absorção de água - Método de ensaio.
- NBR 7041:** Fios e cabos elétricos - Estabilidade térmica.
- NBR 7105:** Fios e cabos elétricos - Ensaio de perda de massa - Método de ensaio.
- NBR 7288:** Cabos de potência com isolamento sólida de cloreto de polivinila (PVC) ou polietileno (PE) para tensões de 1 a 6 kV.
- NBR 7289:** Cabos de controle com isolamento extrudada de PE ou PVC para tensões até 1 kV - Requisitos de desempenho.
- NBR 7312:** Rolos de fios e cabos elétricos - Características dimensionais - Padronização.
- NBR 8661:** Cabos de formato plano com isolamento extrudada de cloreto de polivinila (PVC) para tensão até 750V - Especificação.
- NBR 9115:** Fio telefônico "FI" isolado com cloreto de polivinila (PVC).
- NBR 9116:** Fio telefônico externo FE, isolado com cloreto de polivinila (PVC), polietileno (PE) ou copolímero - Especificação.
- NBR 9117:** Condutores isolados flexíveis para ligações internas com isolamento de cloreto de polivinila (PVC/E) para 105 graus Celsius e tensões até 750V.
- NBR 9123:** Fio telefônico FDG isolado com cloreto de polivinila (PVC) - Especificação.
- NBR 9311:** Cabos elétricos isolados - Designação - Classificação.
- NBR 9511:** Cabos elétricos - Raios mínimos de curvatura para instalação e diâmetros mínimos de núcleo de carretéis para acondicionamento - Padronização.
- NBR 9886:** Cabo telefônico interno "CCI" isolado com cloreto de polivinila (PVC) e revestimento externo de cloreto de polivinila (PVC).
- NBR 10300:** Cabos de instrumentação com isolamento extrudada de PE ou PVC para tensões até 300 V.
- NBR 10495:** Fios e cabos elétricos - Determinação da quantidade de gás ácido halogenado emitida durante a combustão de materiais poliméricos.
- NBR 10501:** Cabo telefônico "CI" isolado com cloreto de polivinila (PVC) blindado com fita de alumínio e revestimento externo de cloreto de polivinila (PVC).

NBR 10537: Fios e cabos elétricos - Ensaio de centelhamento - Método de ensaio.

NBR 11137: Carretéis de madeira para o acondicionamento de fios e cabos elétricos - Padronização.

NBR 11853: Cabos para auto-veículos com isolamento extrudada de cloreto de polivinila para tensões de até 300 V.

NBR 13249: Cabos e cordões flexíveis para tensões até 750V.

NM 243: Cabos isolados com cloreto de polivinila (PVC) ou isolados com composto termofixo elastomérico, para tensões nominais até 450/740V, inclusive - Inspeção e recebimento.

(h) Divisórias internas

NBR 11673: Divisórias leves internas moduladas - Perfis metálicos - Especificação.

NBR 11685: Divisórias leves internas moduladas - Terminologia.

NBR 11683: Divisórias leves internas moduladas - Padronização.

NBR 11684: Divisórias leves internas moduladas - Simbologia.

NBR 11681: Divisórias leves internas moduladas - Procedimento.

(i) Geossintéticos

NBR 9575: Elaboração de projetos de impermeabilização - Procedimento.

NBR 9574: Execução de impermeabilização - Procedimentos.

NBR 9690: Mantas de polímeros para impermeabilização (PVC) - Especificação.

NBR 279: Seleção da impermeabilização - Procedimento.

(j) Calçados

NBR 14557: Componentes plásticos para calçados e acessórios - Terminologia.

Apêndice E

Glossário de termos aplicados a polímeros

Adaptado e resumido de Agnelli, J. A. M. (2000). *Verbetes em polímeros*.

ABS: sigla padronizada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) para representar o plástico principalmente baseado em terpolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno; comercialmente são encontrados dois tipos de ABS: o terpolímero ABS (“ABS de mistura química”), normalmente obtido pela graftização da acrilonitrila e do estireno sobre o polibutadieno, e um ABS baseado na mistura física ou mecânica de dois copolímeros, com composição química que reproduza os teores de acrilonitrila, butadieno e estireno, normais nos plásticos ABS; estruturalmente, o polímero ABS é um termoplástico, aplicado em peças técnicas; ver termoplásticos e terpolímero.

Acabamento (em plásticos): inclui vários processos e técnicas para modificação das superfícies de plásticos, incluindo principalmente pintura, metalização e gravações (ou impressões).

Acrílico: nome comum do poli (metacrilato de metila), que é um termoplástico duro, vítreo e de alta transparência; ver termoplásticos.

Adesivo: uma substância capaz de manter materiais juntos por união superficial, isto é, por adesão superficial, sendo a adesão a atração entre dois corpos sólidos ou plásticos, com superfícies de contato comuns, e produzida pela existência de forças atrativas intermoleculares de ação a curta distância; a seleção do adesivo deve ser baseada nos tipos de materiais que vão ser colados.

Aditivos (em polímeros): são materiais adicionados como componentes auxiliares dos plásticos e/ou das borrachas; a inclusão de aditivos nas formulações ou composições de plásticos ou de borrachas visa uma ou mais aplicações específicas como, por exemplo, abaixar o custo, modificar e/ou melhorar diversas propriedades, facilitar o processamento, colorir, etc.; os principais

aditivos dos plásticos e das borrachas são: fibras de reforço ou reforços fibrosos, cargas inertes, cargas reforçantes ou reforçadoras, plastificantes, lubrificantes, pigmentos, corantes, plastificantes, estabilizantes térmicos, antioxidantes, antiozonantes, absorvedores de ultravioleta, retardantes de chama, agentes de expansão, agentes antiestáticos, aromatizantes, aditivos antifungos, modificadores de impacto, etc.

Biopolímeros: polímeros biologicamente ativos; esse termo não deve ser utilizado para os polímeros que têm aplicação na área biomédica.

Blenda polimérica: terminologia adotada, na literatura técnica sobre polímeros, para designar as misturas físicas ou misturas mecânicas de dois ou mais polímeros, de forma que entre as cadeias moleculares dos polímeros diferentes só exista interação intermolecular secundária ou que não haja um elevado grau de reação química entre as cadeias moleculares dos polímeros diferentes; muitas blendas poliméricas são utilizadas como plásticos de engenharia, com aplicações principalmente nas indústrias automobilística e eletro-eletrônica.

Borracha: é o mesmo que elastômero, podendo ser natural ou sintética. As borrachas tradicionais são materiais poliméricos que exibem, após a vulcanização, elasticidade em longas faixas de deformação, à temperatura ambiente. As borrachas comuns são: borracha natural, copolímero butadieno-estireno (borracha SBR), polibutadieno, borracha butílica, borracha de etileno-propileno (EPR), borracha de etileno-propileno-monômero diênico (EPDM), borracha nitrílica (copolímero butadieno-acrilonitrila) e o policloropreno. As borrachas especiais são: elastômeros fluoreados, elastômeros de silicone, elastômeros de poliuretanos, elastômeros de polietileno clorossulfonados, elastômeros de polissulfetos (ou borrachas polissulfídicas) e elastômeros termoplásticos. **Borracha crua:** borracha não vulcanizada, sem qualquer aditivo, sendo um termoplástico nessa fase. **Vulcanização de borrachas:** é o processo químico de maior importância para as borrachas tradicionais, introduzindo a elasticidade, melhorando a resistência mecânica e reduzindo a sua sensibilidade às variações de temperatura. O principal agente de vulcanização é o enxofre. **Borracha vulcanizada:** borracha após a vulcanização, possuindo cadeias poliméricas com poucas ligações cruzadas (ligações químicas primárias), interconectando cadeias poliméricas diferentes. Só após a vulcanização é que as borrachas tradicionais têm aplicação prática. **Borracha regenerada:** borracha que pode ser reaproveitada por meio de

tratamento químico. A regeneração nem sempre é possível e algumas vezes não é um processo economicamente viável. A borracha regenerada pode ser utilizada uma segunda vez, como carga em composições de borrachas cruas. **Borrachas pretas:** são composições de borracha contendo o negro de fumo como carga reforçante, que melhora muito a resistência à abrasão das borrachas; ver elastômero.

Borracha natural: polímero natural obtido pela coagulação do látex da “*Hevea Brasiliensis*”, a borracha natural é quimicamente constituída pelo poli-cis-isopreno; ver borracha e látex.

Borracha nitrílica: borracha sintética constituída pelo copolímero butadieno-acrilonitrila, com teor de acrilonitrila variando normalmente entre 20 e 45%; a borracha nitrílica com alto teor de acrilonitrila tem excelente resistência à gasolina e a outros fluidos apolares; ver borracha.

Chapa (termo técnico, em plásticos): chapa (ou placa) é a forma de moldagem de um plástico na qual a espessura é muito pequena em comparação com o comprimento e com a largura do moldado; ver filme (termo técnico, em plásticos).

Compósito (polimérico): diferente de composto; material conjugado formado por pelo menos duas fases ou dois componentes, sendo geralmente uma fase polimérica (matriz polimérica) e uma outra fase de reforço, normalmente na forma de fibras. Para a formação do **material compósito** ou do **material conjugado** é necessário haver uma interação química e/ou física entre a matriz polimérica e o reforço fibroso, proporcionando a transferência de esforços mecânicos da matriz polimérica para os reforços fibrosos; em compósitos com plásticos, os principais reforços fibrosos são: fibras de vidro, fibra de carbono e fibras aramídicas tipo Kevlar, da Du Pont.

Composto (em plásticos e/ou em borrachas): qualquer composição ou mistura de um plástico ou de uma borracha, com aditivos, estando estes em proporção expressiva (conceito apresentado de forma rigorosa); diferente de compósito.

Copolímero: denominação geral para o polímero em que cada uma das muitas cadeias poliméricas é formada por dois ou mais tipos de meros; de acordo com a distribuição dos meros nas cadeias poliméricas, os copolímeros podem ser: estatísticos, alternados, em bloco e graftizados (ou enxertados). Além da distribuição dos meros é importante a composição do copolímero, dada pelas porcentagens dos comonômeros; ver terpolímero.

Cristalinidade (em polímeros): a cristalinidade em polímeros pode ser definida como um arranjo ordenado tridimensional das estruturas macromoleculares dos polímeros. Os polímeros, dependendo de vários fatores, podem apresentar estruturas com algum grau de cristalinidade, mas na prática 100% de cristalinidade não é atingida; as regiões cristalinas são denominadas cristalitas. Alguns polímeros cristalinos podem apresentar uma microestrutura com esferulitos, que são arranjos esféricos, birrefringentes, de cristais interligados com regiões amorfas, e que apresentam a forma de uma cruz-de-malta quando observados em microscópios ópticos com luz transmitida e polarizada. Os esferulitos aparecem em função das condições de cristalização, que têm grande influência nas propriedades dos polímeros cristalinos; ver polímero.

Degradação (em polímeros): reações químicas destrutivas dos plásticos ou das borrachas, que podem ser causadas por agentes físicos (radiação solar, temperatura, atrito mecânico intenso, etc.) e/ou por agentes químicos. A degradação é qualquer fenômeno que provoque alterações estruturais em um polímero, causando uma modificação irreversível nas suas propriedades físico-mecânicas, evidenciada pela variação indesejável dessas propriedades; as reações de degradação são minimizadas pela seleção adequada do plástico ou da borracha e pelo uso correto de aditivos estabilizantes na formulação do material; ver aditivos (em polímeros).

Elastômeros: polímeros que, na temperatura ambiente, podem ser estirados repetidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original e que, após a retirada do esforço mecânico causador do estiramento, devem voltar rapidamente ao seu comprimento inicial; ver borracha.

Elastômeros termoplásticos: tipos de polímeros que apresentam comportamento elastomérico, embora sejam estruturalmente polímeros termoplásticos. Os copolímeros em bloco do tipo SBS (estireno-butadieno-estireno) formam os principais elastômeros termoplásticos (ou borrachas termoplásticas).

Ensaio (técnico): conjunto de procedimentos normalizados para a obtenção de uma propriedade e/ou de um parâmetro do material ensaiado. O uso de ensaios padronizados é importante para garantir a comparação de valores obtidos em diferentes locais e/ou equipamentos de ensaios; no Brasil, o órgão que cuida da normalização dos ensaios de materiais e das especificações técnicas dos materiais é a Associação Brasilei-

ra de Normas Técnicas (ABNT); os ensaios de materiais geralmente são divididos em ensaios físicos, mecânicos, elétricos, térmicos e outros.

Fibras (em polímeros): são materiais definidos pela condição geométrica de alta relação entre o comprimento e o diâmetro da fibra. Em polímeros, muitas vezes considera-se que o quociente comprimento da fibra/diâmetro da fibra, denominado razão de aspecto, deve ser igual ou maior que cem; as fibras poliméricas, isto é, os polímeros empregados na forma de fibras, são termoplásticos orientados no sentido do eixo da fibra (orientação longitudinal). Principais fibras poliméricas: náilons, poliésteres lineares saturados (principalmente o poli (tereftalato de etileno), poliacrilonitrila e fibras poliolefinicas (principalmente o polipropileno); ver termoplásticos.

Fibras de reforço (em polímeros): são materiais fibrosos que, quando adequadamente incorporados aos polímeros, aumentam muito sua resistência mecânica, tendo também influência em outras propriedades. A incorporação das fibras de reforço em polímeros pode ser precedida de um tratamento prévio das fibras para a compatibilização do compósito que vai ser produzido, pois muitas vezes as fibras de reforço são inorgânicas e o polímero é, freqüentemente, orgânico. Para ter grande influência no reforço de polímeros, as fibras precisam ser incorporadas em misturadores adequados e o processamento do compósito ou material conjugado deve ser feito corretamente, para evitar drásticas reduções nos comprimentos das fibras. A eficiência do reforço depende da razão do aspecto das fibras, que é o quociente comprimento da fibra/diâmetro da fibra; as principais fibras de reforço empregadas em polímeros são: fibras de vidro, fibras de carbono e fibras aramídicas Kevlar (da Du Pont); ver compósito.

Filme (termo técnico, em plásticos): termo opcional para chapas ou placas de plásticos com espessura não superior a 0,254 mm ou um centésimo de polegada; ver chapa (termo técnico, em plásticos).

Fluência (em polímeros, em inglês “creep”): propriedade e/ou ensaio de longa duração (para tempos elevados), em que um material polimérico submetido a um esforço mecânico constante (tensão constante) sofre deformações em função do tempo; a fluência é avaliada pela medida da deformação, em função do tempo, da temperatura e do nível de tensão.

Grau de polimerização (em polímeros): número de segmentos repetitivos ou meros que formam uma cadeia molecular polimé-

rica. O grau de polimerização deve ser tratado em termos de valores médios para uma amostra polimérica; o grau de polimerização médio de polímeros comerciais é superior a 100, sendo muitas vezes superior a 500; ver peso molecular (em polímeros).

Homopolímero: polímero constituído de cadeias poliméricas contendo um único tipo de mero; ver polímero.

Látex (plural: látices): emulsão de um polímero em um meio líquido, normalmente água. Nesse caso, temos emulsões aquosas; as emulsões podem ser aplicadas diretamente ou podem ser coaguladas, sendo o polímero extraído dos látices.

Macromoléculas: grandes moléculas, mas não necessariamente polímeros. As macromoléculas não precisam ser internamente constituídas por unidades de repetição. Assim, os polímeros são formados por macromoléculas, mas as macromoléculas nem sempre são polímeros. São macromoléculas, sem ser polímeros, as proteínas (α -aminoácidos) e os ácidos nucleicos como o DNA (ácido desoxirribonucléico) e o RNA (ácido ribonucléico); ver polímero.

Mero: unidade de repetição do polímero, ou seja, unidade estrutural que se repete na cadeia macromolecular do polímero. A nomenclatura monômero e mero é muito empregada para os polímeros de adição, nas polimerizações em cadeia; ver monômero.

Monômero: molécula simples que dá origem à unidade de repetição (mero) de um polímero. O monômero tem de ser pelo menos bifuncional, pois deve ter a capacidade de reagir em pelo menos dois pontos, dando origem a cada uma das cadeias macromoleculares do polímero; diferente de mero; ver mero.

Oligômero (oligômeros= “poucos meros”): material com peso molecular intermediário entre os materiais de baixo peso molecular e os polímeros.; O termo oligômero é algumas vezes utilizado como sinônimo de pré-polímero; os oligômeros possuem normalmente grau de polimerização entre 5 e 100; ver grau de polimerização, peso molecular e polímero.

pcr ou phr: siglas de “partes por cem partes de resina” ou “parts per hundred of resin”. Significam a quantidade em massa de aditivo incorporada na formulação do composto de PVC, em relação a 100 unidades de massa da resina. A conversão entre pcr (ou phr) e porcentagem é detalhada no capítulo 11.

Peso molecular (em polímeros; termo recomendado: massa molar): o peso molecular de um polímero deve ser tratado em

termos de valores médios, isto é, tratado por meio de um cálculo estatístico, numérico ou ponderal, dos pesos moleculares de todas as cadeias macromoleculares que formam uma massa polimérica ou um material polimérico; o peso molecular (numérico ou ponderal ou viscosimétrico) médio é o produto do grau de polimerização médio correspondente (numérico ou ponderal ou viscosimétrico) pelo peso molecular do mero (unidade de repetição) do polímero. A justificativa para haver uma dispersão de pesos moleculares é que nas reações de polimerização, que controlam os pesos moleculares, são formadas muitas moléculas poliméricas com pesos moleculares diferentes: algumas moléculas crescem mais e outras crescem menos. Tal fato gera uma distribuição de pesos moleculares da amostra polimérica. Mede-se então o peso molecular médio da amostra polimérica e não o peso molecular de cada molécula polimérica. Principais técnicas empregadas para determinar os pesos moleculares médios dos polímeros: Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Viscosidade de Soluções Diluídas, Osmometria de Membrana, Osmometria de Pressão de Vapor e Espalhamento de Luz; os polímeros de interesse comercial geralmente têm pesos moleculares superiores a 10.000g/mol ou daltons; ver grau de polimerização e polimerização.

Placa (termo técnico, em plásticos): ver chapa (termo técnico, em plásticos) e filme (termo técnico, em plásticos).

Plástico: material cujo constituinte fundamental é um polímero, principalmente orgânico e sintético, sólido em sua condição final (como produto acabado) e que em alguma fase de sua produção foi transformado em fluído, adequado à moldagem por ação de calor e/ou pressão. O plástico, além do(s) polímero(s) de base, pode conter vários tipos de aditivos; em relação aos processos tecnológicos os plásticos são divididos em termoplásticos e termofixos (ou termorrígidos); em função da qualidade da aplicação em que são empregados, os plásticos podem ser separados em plásticos convencionais, especiais e de engenharia (os plásticos de engenharia podem ser reforçados com fibras de vidro ou com outros reforços fibrosos); em função de sua natureza química e/ou de seus aditivos, os plásticos podem ser rígidos, semi-flexíveis ou semi-rígidos, e flexíveis; os plásticos podem ser ligeiramente expandidos, formando os plásticos expandidos estruturais, ou podem se transformar, por grande expansão, em plásticos expansíveis ou espumas – plásticos fabricados na forma celular por processos térmicos e/ou químicos e/ou mecânicos, e que possuem densida-

de entre 0,03 a 0,3 g/cm³ (exemplo: isopor, nome comercial da espuma de poliestireno); ver aditivos, polímero, termoplásticos e termofixos.

Polimerização: é a síntese de um polímero; a polimerização é o conjunto das reações que provocam a união de pequenas moléculas, por ligação covalente, para a formação das muitas cadeias macromoleculares que compõem um material polimérico; a polimerização consiste em reagir um ou mais monômeros para a obtenção de polímeros. Em relação ao número de meros das cadeias poliméricas do polímero sintético, as polimerizações podem ser: homopolimerização, que é a polimerização em que as cadeias poliméricas do polímero sintetizado são constituídas por um único tipo de mero, e copolimerização, em que as cadeias poliméricas do copolímero sintetizado são constituídas por dois ou mais tipos de meros. Quanto ao método de preparação, as polimerizações se dividem em poliadição e policondensação. As poliadições são polimerizações não acompanhadas da formação de subprodutos, e que, quando convencionais, são polimerizações com mecanismos de reações em cadeia, subdivididas em: polimerizações em cadeia via radicais livres, polimerizações em cadeia iônicas (catiônicas, aniônicas comuns e aniônicas via polímeros vivos) e as polimerizações em cadeia estereoespecíficas por complexos de coordenação, em que se destacam as polimerizações em cadeia tipo Ziegler-Natta. Os principais polímeros de adição (obtidos em polimerizações em cadeia) são: polietilenos, polipropileno, poliestireno, poli (cloreto de vinila), poli (metacrilato de metila), etc. As policondensações convencionais são polimerizações acompanhadas da formação de subprodutos, com mecanismos de reações em etapas. Os principais polímeros de condensação (obtidos em policondensações convencionais) são: náilons, poliésteres, resinas fenólicas, resina melamina-formaldeído, resina uréia-formaldeído, etc.; em relação ao meio físico em que são realizadas, as polimerizações podem ser separadas em polimerização em massa, em solução, em suspensão e em emulsão; ver polímero.

Polímero: material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, de alto peso molecular, formado por muitas macromoléculas, sendo que cada uma dessas macromoléculas deve possuir uma estrutura interna em que há a repetição de pequenas unidades chamadas meros (unidades de repetição). O termo polímeros vem de *poli*, “muitas” e *meros*, “partes”: “muitas unidades de repetição”. O termo polímero é massivo, sendo utilizado para designar o

material cuja composição é baseada em um conjunto de cadeias poliméricas, e cada uma das muitas cadeias poliméricas que formam o polímero é uma macromolécula formada por união de moléculas simples ligadas por covalência. Os polímeros de interesse comercial geralmente têm pesos moleculares médios superiores a 10.000g/mol, sendo que para os polímeros com peso molecular muito alto (acima de 100.000g/mol) algumas vezes adota-se a designação “alto polímero”. Em relação ao tipo de cadeia polimérica, pode-se ter polímeros de cadeia carbônica, em que só existem átomos de carbono na cadeia molecular principal ou eixo ou espinha dorsal do polímero, e polímeros de cadeia heterogênea (ou heteropolímeros), em que a cadeia molecular principal do polímero contém átomos diferentes de carbono, que também pode estar na cadeia principal do polímero. Polímeros naturais orgânicos: borracha natural, madeira, algodão, etc.; polímeros naturais inorgânicos: diamante, grafite, vidro, etc.; polímeros artificiais, que são polímeros orgânicos naturais modificados: acetato de celulose, nitrato de celulose, acetato-butirato de celulose, carboximetil celulose, etc.; polímeros sintéticos orgânicos: polietilenos, polipropileno, PVC, poliestireno, náilons, poliésteres, etc.; polímeros sintéticos inorgânicos: ácido polifosfórico, poli (cloreto de fosfonitrila), etc.; Não sendo acrescentada nenhuma característica ao polímero, normalmente se admite que o polímero seja orgânico e sintético. Os polímeros, quanto ao arranjo espacial tridimensional das cadeias poliméricas, podem ser: amorfos (com arranjo desordenado das moléculas poliméricas) ou parcialmente cristalinos (arranjos em que existem regiões ordenadas, sendo que a fração dessas regiões ordenadas, em relação ao material todo, caracteriza o grau de cristalinidade do polímero). Os polímeros, como matérias-primas na forma de pós, grânulos, dispersões ou fardos (borrachas), são transformados e utilizados em produtos finais como plásticos, borrachas, fibras, espumas, revestimentos, tintas e adesivos. Em função do seu consumo e da qualidade de suas aplicações, os polímeros podem ser: convencionais (ou de grande consumo) e não convencionais, em que se enquadram os polímeros de engenharia, os polímeros reforçados, os polímeros para uso em altas temperaturas, os polímeros condutores, os cristais líquidos poliméricos ou polímeros líquidos cristalinos, os polímeros barreira e outros polímeros especiais; ver borracha, peso molecular e plástico.

ppm: partes por milhão; medida empregada para representar uma concentração muito baixa de um componente ou impureza em função da concentração do componente principal de uma formulação ou de um material.

Processamento (de polímeros): o mesmo que moldagem; processamento é a transformação de um polímero, como matéria-prima, em um produto final. A escolha do tipo de processo de transformação de um polímero em um produto polimérico é feita com base nas características intrínsecas do polímero, na geometria do produto a ser moldado e na quantidade do produto que será produzida. O processamento de um polímero pode ser feito por várias técnicas, sendo as principais: moldagem por injeção, extrusão (incluindo as técnicas de coextrusão), moldagem por sopro (extrusão-sopro e injeção-sopro), moldagem por compressão, calandragem, termoformagem a vácuo, moldagem rotacional (ou rotomoldagem).

Reologia: ciência que estuda as deformações dos materiais. Particularmente importante para o estudo dos polímeros, abrange principalmente o estudo da elasticidade, da plasticidade, da viscosidade e do escoamento dos materiais em geral.

Resina: termo atualmente empregado para designar qualquer matéria-prima polimérica no estado termoplástico, sendo fusíveis, insolúveis em água, mas solúveis em outros meios líquidos. Assim, são resinas: um termoplástico ou uma resina, antes da cura, que vai se transformar em um termofixo, após a cura; para os polímeros sintéticos pode-se empregar o termo “resina sintética”.

Síntese (em polímeros): obtenção de compostos de alto peso molecular (polímeros) a partir de compostos de baixo peso molecular (monômeros), por meio das reações de polimerização; ver polimerização.

Termofixos: são materiais plásticos que quando curados, com ou sem aquecimento, não podem ser reaquecidos por um próximo aquecimento. As matérias-primas para os termofixos são resinas oligoméricas, ainda termoplásticas, que na moldagem em produtos são curadas e transformadas em termofixos, insolúveis. Estruturalmente, os termofixos têm como componentes fundamentais polímeros com cadeias moleculares contendo muitas ligações químicas primárias entre as cadeias diferentes – ligações cruzadas –, que geram o comportamento dos termofixos, que podem também ser chamados polímeros reticulados ou polímeros com muitas ligações cruzadas. Os termofixos, quando for necessário, podem conter aditivos e ter aplicações como plásticos de engenharia, como é o caso dos poliésteres insaturados reforçados com fibras de vidro. Exemplos de matérias-primas para os plásticos termofixos: resina fenólica, resina uréia-formaldeído, resina melamina-formaldeído, resina epóxi e

resina de poliéster insaturado; como sinônimos de termofixos, podem ser empregados os termos termorrígidos e termoendurecíveis; ver cura, oligômero, plástico, polímero e resina.

Termoplásticos: são polímeros capazes de ser repetidamente amolecidos pelo aumento da temperatura e endurecidos pela diminuição da temperatura. Essa alteração reversível é física e não química, mas pode provocar alguma degradação no termoplástico, para um número elevado de ciclos de aquecimento e de resfriamento. Estruturalmente, os componentes fundamentais dos termoplásticos são polímeros com cadeias lineares ou ramificadas, sem ligações cruzadas, isto é, entre as cadeias poliméricas diferentes só existem interações intermoleculares secundárias, reversíveis com a temperatura. Os termoplásticos podem ser convencionais (ou de grande uso), especiais e de engenharia. Os termoplásticos convencionais (ou de grande uso) são: polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, polipropileno, poli (cloreto de vinila) e o poliestireno; entre os termoplásticos especiais se destacam o poli (metacrilato de metila) e o poli (tetraflúor-etileno); os principais termoplásticos de engenharia são: náilons, policarbonatos, poliacetais, poliésteres termoplásticos, ABS (graus de engenharia), poli (óxido de fenileno) modificado com poliestireno, polissulfonas, poli (sulfeto de fenileno) e poli (éter-éter-cetona). Os termoplásticos, quando for necessário, podem conter aditivos; ver plásticos e polímero.

Termorrígidos: o mesmo que termofixos; ver termofixos.

Terpolímero: caso particular de copolímero formado por três meros diferentes; o ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) é o principal exemplo de terpolímero; ver copolímero e polimerização.

Tinta: é basicamente a mistura estável de uma parte sólida (que forma a película aderente à superfície a ser pintada) em um componente volátil (solvente(s) orgânico(s) ou água). A parte sólida é composta por pigmentos, cargas, outros aditivos e o(s) veículo(s) sólido(s). As resinas poliméricas mais utilizadas como veículos sólidos são as resinas alquídicas, resina epóxi, resinas acrílicas, poliuretanos e o poli (acetato de vinila) e seus derivados; ver resina.

Apêndice F

Tabela de conversão de unidades

Notas:

- **apth** – diz respeito a medidas farmacêuticas;
- **troy** – diz respeito a medidas referentes a pedras preciosas (joalheria);
- **chain** – medida equivalente a 22 jardas ou aproximadamente 20 m;
- **rod** – medida equivalente a 16,5 pés ou aproximadamente 5 m;
- **link** – medida equivalente a 7,92 polegadas ou aproximadamente 20 cm;
- **quarto** – medida equivalente a um quarto de galão ou aproximadamente 1 L;
- **bushel** – medida volumétrica cuja tradução é alqueire, não confundir com alqueire medida de área;
- **avoirdupois (avdp.)** – medida de peso utilizada em países de língua inglesa, exceto para medidas referentes a pedras preciosas;
- **dram** – medida farmacêutica equivalente à oitava parte de uma onça ou 60 gramas.

Exemplo de utilização da tabela de conversão

Para converter 382 libras em quilogramas procede-se da seguinte maneira:

(a) consultar o fator de conversão de libras para quilogramas na tabela:

$$4,5359 \times 10^{-2}$$

(b) multiplicar o número que se deseja converter pelo fator de conversão, ou seja:

$$382 \text{ libras} \times 4,5359 \times 10^{-2} = 173,3 \text{ kg}$$

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
A		
Acres	1×10^1	Square chains (gunters)
Acres	$1,6 \times 10^2$	Rods
Acres	1×10^5	Square links
Acres	$4,047 \times 10^{-1}$	Hectares ou hectômetros quadrados
Acres	$4,35 \times 10^4$	Pés quadrados
Acres	$4,047 \times 10^3$	Metros quadrados
Acres	$1,562 \times 10^{-3}$	Milhas quadradas
Acres	$4,84 \times 10^3$	Jardas quadradas
Acres-pé	$4,356 \times 10^4$	Pés cúbicos
Acres-pé	$3,259 \times 10^6$	Galões (EUA)
Alqueires (MG, RJ e GO)	$4,84 \times 10^4$	Metros quadrados
Alqueires (Nordeste)	$2,7225 \times 10^4$	Metros quadrados
Alqueires (SP)	$2,42 \times 10^4$	Metros quadrados
Ampères / centímetro quadrado	6,452	Ampères / polegada quadrada
Ampères / centímetro quadrado	1×10^4	Ampères / metro quadrado
Ampères / metro quadrado	1×10^{-4}	Ampères / centímetro quadrado
Ampères / metro quadrado	$6,452 \times 10^{-4}$	Ampères / polegada quadrada
Ampères / polegada quadrada	$1,55 \times 10^{-1}$	Ampères / centímetro quadrado
Ampères / polegada quadrada	$1,55 \times 10^3$	Ampères / metro quadrado
Ampères-giro	1,257	Gilberts
Ampères-giro / centímetro	2,54	Ampères-giro / polegada
Ampères-giro / centímetro	1×10^2	Ampères-giro / metro
Ampères-giro / metro	1×10^{-2}	Ampères-giro / centímetro
Ampères-giro / metro	$2,54 \times 10^{-2}$	Ampères-giro / polegada
Ampères-giro / metro	$1,257 \times 10^{-2}$	Gilberts / centímetro
Ampères-giro / polegada	$3,937 \times 10^{-1}$	Ampères-giro / centímetro
Ampères-giro / polegada	$3,937 \times 10^1$	Ampères-giro / metro
Ampères-giro / polegada	$4,95 \times 10^{-1}$	Gilberts / centímetro
Ampères-hora	$3,6 \times 10^3$	Coulombs
Ampères-hora	$3,731 \times 10^{-2}$	Faradays
Ampères (internacional)	$9,998 \times 10^{-1}$	Ampères (absoluto) (EUA)
Angstrons	$3,937 \times 10^{-9}$	Polegadas
Angstrons	1×10^{-10}	Metros
Angstrons	1×10^{-4}	Mícrons
Ano-luz	$5,9 \times 10^{12}$	Milhas
Ano-luz	$9,46091 \times 10^{12}$	Quilômetros
Ares	$2,471 \times 10^{-2}$	Acres (EUA)

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Ares	$1,196 \times 10^2$	Jardas quadradas
Ares	1×10^2	Metros quadrados
Atmosferas	$7,348 \times 10^{-3}$	Toneladas / polegada quadrada
Atmosferas	1,058	Toneladas / pé quadrado
Atmosferas	$7,6 \times 10^1$	Centímetros de mercúrio (a 0° C)
Atmosferas	$3,39 \times 10^1$	Pés d'água (a 4° C)
Atmosferas	$2,992 \times 10^1$	Polegadas de mercúrio (a 0° C)
Atmosferas	$7,6 \times 10^{-1}$	Metros de mercúrio (a 0° C)
Atmosferas	$7,6 \times 10^2$	Milímetros de mercúrio (a 0° C)
Atmosferas	1,0333	Quilogramas / centímetro quadrado
Atmosferas	$1,0333 \times 10^4$	Quilogramas / metro quadrado
Atmosferas	$1,47 \times 10^1$	Libras / polegada quadrada
B		
Barris (EUA, seco)	3,281	Bushels
Barris (EUA, seco)	$7,056 \times 10^3$	Polegadas cúbicas
Barris (EUA, seco)	$1,05 \times 10^2$	Quartos (seco)
Barris (EUA, líquido)	$3,15 \times 10^1$	Galões (EUA)
Barris (petróleo)	$4,2 \times 10^1$	Galões (petróleo)
Bars	$9,869 \times 10^{-1}$	Atmosferas
Bars	1×10^6	Dinas / centímetro quadrado
Bars	$1,020 \times 10^4$	Quilogramas / metro quadrado
Bars	$2,089 \times 10^3$	Libras / pés quadrados
Bars	$1,45 \times 10^1$	Libras / polegada quadrada
Barye	1	Dinas / centímetro quadrado
Bolt (EUA, tecido)	$3,6575 \times 10^1$	Metros
Btu	$1,0409 \times 10^1$	Atmosferas-litro
Btu	$1,055 \times 10^{10}$	Ergs
Btu	$7,7816 \times 10^2$	Libras-pé
Btu	$2,52 \times 10^2$	Calorias-grama
Btu	$3,927 \times 10^{-4}$	HP-hora
Btu	$1,055 \times 10^3$	Joules
Btu	$2,52 \times 10^{-1}$	Quilogramas-caloria
Btu	$1,0758 \times 10^2$	Quilogramas-metro
Btu	$2,928 \times 10^{-4}$	Quilowatts-hora
Btu / hora	$2,162 \times 10^{-1}$	Libras-pé / segundo
Btu / hora	7×10^{-2}	Gramas-caloria / segundo
Btu / hora	$3,929 \times 10^{-4}$	HP
Btu / hora	$2,931 \times 10^{-1}$	Watts

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Btu / minuto	$1,296 \times 10^1$	Libras-pé / segundo
Btu / minuto	$2,356 \times 10^{-2}$	HP
Btu / minuto	$1,757 \times 10^{-2}$	Quilowatts
Btu / minuto	$1,757 \times 10^1$	Watts
Btu / pé quadrado / minuto	$1,22 \times 10^{-1}$	Watts / polegada quadrada
Bucket (seco)	$1,8184 \times 10^4$	Centímetros cúbicos
Bushels	1,2445	Pés cúbicos
Bushels	$2,1504 \times 10^3$	Polegadas cúbicas
Bushels	$3,524 \times 10^{-2}$	Metros cúbicos
Bushels	$3,524 \times 10^1$	Litros
Bushels	4	Pecks
Bushels	$6,4 \times 10^1$	Pints (seco)
Bushels	$3,2 \times 10^1$	Quartos (seco)
C		
Calorias	$3,9685 \times 10^{-3}$	Btu
Centígrados	$(^{\circ}\text{C} \times 9/5) + 32$	Fahrenheit
Centígrados	$(^{\circ}\text{C}) + 273,15$	Kelvin
Centigramas	1×10^{-2}	Gramas
Centilitros	$3,382 \times 10^{-1}$	Onça (EUA, fluidos)
Centilitros	$6,103 \times 10^{-1}$	Polegadas cúbicas
Centilitros	2,705	Drams
Centilitros	1×10^{-2}	Litros
Centímetros	$3,281 \times 10^{-2}$	Pés
Centímetros	$3,937 \times 10^{-1}$	Polegadas
Centímetros	1×10^{-5}	Quilômetros
Centímetros	1×10^{-2}	Metros
Centímetros	$6,214 \times 10^{-6}$	Milhas
Centímetros	1×10^1	Milímetros
Centímetros	$3,937 \times 10^2$	Mils
Centímetros	$1,094 \times 10^{-2}$	Jardas
Centímetros	1×10^4	Mícrons
Centímetros	1×10^8	Angstroms
Centímetros / segundo	1,969	Pés / minuto
Centímetros / segundo	$3,281 \times 10^{-2}$	Pés / segundo
Centímetros / segundo	$3,6 \times 10^{-2}$	Quilômetros / hora
Centímetros / segundo	$1,943 \times 10^{-2}$	Nós
Centímetros / segundo	6×10^{-1}	Metros / minuto
Centímetros / segundo	$2,237 \times 10^{-2}$	Milhas / hora

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Centímetros / segundo	$3,728 \times 10^{-4}$	Milhas / minuto
Centímetros / segundo / segundo	$3,281 \times 10^{-2}$	Pés / segundo / segundo
Centímetros / segundo / segundo	$3,6 \times 10^{-2}$	Quilômetros / hora / segundo
Centímetros / segundo / segundo	1×10^{-2}	Metros / segundo / segundo
Centímetros / segundo / segundo	$2,237 \times 10^{-2}$	Milhas / hora / segundo
Centímetros cúbicos	$3,531 \times 10^{-5}$	Pés cúbicos
Centímetros cúbicos	$6,102 \times 10^{-2}$	Polegadas cúbicas
Centímetros cúbicos	1×10^{-6}	Metros cúbicos
Centímetros cúbicos	$1,308 \times 10^{-6}$	Jardas cúbicas
Centímetros cúbicos	$2,642 \times 10^{-4}$	Galões (EUA, líquido)
Centímetros cúbicos	1×10^{-3}	Litros
Centímetros cúbicos	$2,113 \times 10^{-3}$	Pints (EUA, líquido)
Centímetros cúbicos	$1,057 \times 10^{-3}$	Quartos (EUA, líquido)
Centímetros de mercúrio	$1,316 \times 10^{-2}$	Atmosferas
Centímetros de mercúrio	$4,461 \times 10^{-1}$	Pés d'água
Centímetros de mercúrio	$1,36 \times 10^2$	Quilogramas / metro quadrado
Centímetros de mercúrio	$2,785 \times 10^1$	Libras / pé quadrado
Centímetros de mercúrio	$1,934 \times 10^{-1}$	Libras / polegada quadrada
Centímetros quadrados	$1,973 \times 10^5$	Mil circular
Centímetros quadrados	$1,076 \times 10^{-3}$	Pés quadrados
Centímetros quadrados	$1,55 \times 10^{-1}$	Polegadas quadradas
Centímetros quadrados	1×10^{-4}	Metros quadrados
Centímetros quadrados	$3,861 \times 10^{-11}$	Milhas quadradas
Centímetros quadrados	1×10^2	Milímetros quadrados
Centímetros quadrados	$1,196 \times 10^{-4}$	Jardas quadradas
Centímetros-dina	$1,020 \times 10^{-3}$	Centímetros-grama
Centímetros-dina	$1,020 \times 10^{-8}$	Quilogramas-metro
Centímetros-dina	$7,376 \times 10^{-8}$	Libras-pé
Centímetros-grama	$9,807 \times 10^2$	Centímetros-dina
Centímetros-grama	1×10^{-5}	Metros-quilograma
Centímetros-grama	$7,233 \times 10^{-5}$	Libras-pé
Centipoises	1×10^{-2}	Gramas / centímetro-segundo
Centipoises	$6,72 \times 10^{-4}$	Libras / pé-segundo
Centipoises	2,4	Libras / pé-hora
Chains (gunters)	$7,92 \times 10^2$	Polegadas
Chains (gunters)	$2,012 \times 10^1$	Metros
Chains (gunters)	$2,2 \times 10^1$	Jardas
Circunferências	6,283	Radianos

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Coulombs	$2,998 \times 10^9$	Statcoulombs
Coulombs	$1,036 \times 10^{-5}$	Faradays
Coulombs / centímetro quadrado	6,452	Coulombs / polegada quadrada
Coulombs / centímetro quadrado	1×10^4	Coulombs / metro quadrado
Coulombs / metro quadrado	1×10^{-4}	Coulombs / centímetro quadrado
Coulombs / metro quadrado	$6,452 \times 10^{-4}$	Coulombs / polegada quadrada
Coulombs / polegada quadrada	$1,55 \times 10^{-1}$	Coulombs / centímetro quadrado
Coulombs / polegada quadrada	$1,55 \times 10^3$	Coulombs / metro quadrado
Coulombs (internacional)	$9,99835 \times 10^{-1}$	Coulombs (absoluto)
D		
Daltons	$1,65 \times 10^{-24}$	Gramas
Decagramas	1×10^1	Gramas
Decalitros	1×10^1	Litros
Decâmetros	1×10^1	Metros
Decigramas	1×10^{-1}	Gramas
Decilitros	1×10^{-1}	Litros
Decímetros	1×10^{-1}	Metros
Dias	$8,64 \times 10^4$	Segundos
Dias	$1,44 \times 10^3$	Minutos
Dias	$2,4 \times 10^1$	Horas
Dinas	$1,020 \times 10^{-3}$	Gramas
Dinas	1×10^{-7}	Joules / centímetro
Dinas	1×10^{-5}	Joules / metro (newtons)
Dinas	$1,020 \times 10^{-6}$	Quilogramas
Dinas	$7,233 \times 10^{-5}$	Poundals
Dinas	$2,248 \times 10^{-6}$	Libras
Dinas / centímetro quadrado	1×10^{-2}	Ergs / milímetro quadrado
Dinas / centímetro quadrado	$9,869 \times 10^{-7}$	Atmosferas
Dinas / centímetro quadrado	$2,953 \times 10^{-5}$	Polegadas de mercúrio (a 0° C)
Dinas / centímetro quadrado	$4,015 \times 10^{-4}$	Polegadas d'água (a 4° C)
Dinas / centímetro quadrado	1×10^{-6}	Bars
Drams (avoirdupois)	1,7718	Gramas
Drams	$2,7344 \times 10^1$	Grains
Drams	$6,25 \times 10^{-2}$	Onças
Drams (apoth. ou troy)	$1,3714 \times 10^{-1}$	Onças (avdp.)
Drams (apoth. ou troy)	$1,25 \times 10^{-1}$	Onças (troy)
Drams (fluidos ou apoth.)	3,6967	Centímetros cúbicos

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
E		
Ergs	$9,486 \times 10^{-11}$	Btu
Ergs	1	Dinas-centímetro
Ergs	$7,376 \times 10^{-8}$	Libras-pé
Ergs	$2,389 \times 10^{-8}$	Calorias-grama
Ergs	$1,020 \times 10^{-3}$	Centímetros-grama
Ergs	$3,725 \times 10^{-14}$	HP-hora
Ergs	1×10^{-7}	Joules
Ergs	$2,389 \times 10^{-11}$	Quilogramas-caloria
Ergs	$1,020 \times 10^{-8}$	Quilogramas-metro
Ergs	$2,733 \times 10^{-14}$	Quilowatts-hora
Ergs	$2,733 \times 10^{-11}$	Watts-hora
Ergs / segundo	1	Dinas-centímetro / segundo
Ergs / segundo	$5,668 \times 10^{-9}$	Btu / minuto
Ergs / segundo	$4,426 \times 10^{-6}$	Libras-pé / minuto
Ergs / segundo	$7,3756 \times 10^{-8}$	Libras-pé / segundo
Ergs / segundo	$1,341 \times 10^{-10}$	HP
Ergs / segundo	$1,433 \times 10^{-9}$	Quilogramas-caloria / minuto
Ergs / segundo	1×10^{-10}	Quilowatts
Esfera (ângulo)	$1,257 \times 10^1$	Esterorradianos
Esterorradianos	$7,958 \times 10^{-2}$	Spheres
Esterorradianos	$1,592 \times 10^{-1}$	Hemispheres
Esterorradianos	$6,366 \times 10^{-1}$	Spherical right angles
Esterorradianos	$3,283 \times 10^3$	Graus quadrados
F		
Faradays	$2,68 \times 10^1$	Ampères-hora
Faradays	$9,649 \times 10^4$	Coulombs
Faradays / segundo	$9,65 \times 10^4$	Ampères (absoluto)
Fárades	1×10^6	Microfárades
G		
Galões (EUA)	$3,785 \times 10^3$	Centímetros cúbicos
Galões (EUA)	$1,337 \times 10^{-1}$	Pés cúbicos
Galões (EUA)	$2,31 \times 10^2$	Polegadas cúbicas
Galões (EUA)	$3,785 \times 10^{-3}$	Metros cúbicos
Galões (EUA)	$4,951 \times 10^{-3}$	Jardas cúbicas
Galões (EUA)	3,785	Litros
Galões (EUA)	$8,3267 \times 10^{-1}$	Galões (imperial)
Galões (líquido)	1,20095	Galões (EUA, líquido)

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Galões / minuto	$2,228 \times 10^{-3}$	Pés cúbicos / segundo
Galões / minuto	$6,308 \times 10^{-2}$	Litros / segundo
Galões / minuto	8,028	Pés cúbicos / segundo
Galões d'água	8,337	Libras d'água
Gausses	6,452	Lines / polegada quadrada
Gausses	1×10^{-8}	Webers / centímetro quadrado
Gausses	$6,452 \times 10^{-8}$	Webers / polegada quadrada
Gausses	1×10^{-4}	Webers / metro quadrado
Gausses	$7,958 \times 10^{-1}$	Ampères-volta / centímetro
Gausses	1	Gilberts / centímetro
Gilberts	$7,958 \times 10^{-1}$	Ampères-volta
Gilberts / centímetro	$7,958 \times 10^{-1}$	Ampères-volta / centímetro
Gilberts / centímetro	2,021	Ampères-volta / polegada
Gilberts / centímetro	$7,958 \times 10^1$	Ampères-volta / metro
Gills (EUA)	$1,18295 \times 10^2$	Centímetros cúbicos
Gills (EUA)	$1,183 \times 10^{-1}$	Litros
Gills (EUA)	$2,5 \times 10^{-1}$	Pints (líquido)
Gills (inglês)	$1,4207 \times 10^2$	Centímetros cúbicos
Grains	$3,657 \times 10^{-2}$	Drams (avdp.)
Grains (troy)	1	Grains (avdp.)
Grains (troy)	$6,48 \times 10^{-2}$	Gramas
Grains (troy)	$2,0833 \times 10^{-3}$	Onças (avdp.)
Grains (troy)	$4,167 \times 10^{-2}$	Pennyweight (troy)
Grains / galão (EUA)	$1,7118 \times 10^1$	Partes por milhão (ppm)
Grains / galão (EUA)	$1,4286 \times 10^2$	Libras por milhão de galões
Grains / galão (imperial)	$1,4286 \times 10^1$	Partes por milhão (ppm)
Gramas	$9,807 \times 10^2$	Dinas
Gramas	$1,543 \times 10^1$	Grains (troy)
Gramas	$9,807 \times 10^{-5}$	Joules / centímetro
Gramas	$9,807 \times 10^{-3}$	Joules / metro (newtons)
Gramas	1×10^{-3}	Quilogramas
Gramas	1×10^3	Miligramas
Gramas	$3,527 \times 10^{-2}$	Onças (avdp.)
Gramas	$3,215 \times 10^{-2}$	Onças (troy)
Gramas	$7,093 \times 10^{-2}$	Poundals
Gramas	$2,205 \times 10^{-3}$	Libras
Gramas / centímetro	$5,6 \times 10^{-3}$	Libras / polegada
Gramas / centímetro cúbico	$6,243 \times 10^1$	Libras / pés cúbicos

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Gramas / centímetro cúbico	$3,613 \times 10^{-2}$	Libras / polegada cúbica
Gramas / centímetro cúbico	$3,405 \times 10^{-7}$	Libras / mil-pé
Gramas / centímetro quadrado	2,0481	Libras / pé quadrado
Gramas / litro	$5,8417 \times 10^1$	Grains / galão
Gramas / litro	8,345	Libras / 1000 galões
Gramas / litro	$6,2427 \times 10^{-2}$	Libras / pé cúbico
Gramas-caloria	$3,9683 \times 10^{-3}$	Btu
Gramas-caloria	$4,184 \times 10^7$	Ergs
Gramas-caloria	3,086	Libras-pé
Gramas-caloria	$1,5596 \times 10^{-6}$	HP-hora
Gramas-caloria	$1,162 \times 10^{-6}$	Quilowatts-hora
Gramas-caloria	$1,162 \times 10^{-3}$	Watts-hora
Gramas-caloria / segundo	$1,4286 \times 10^1$	Btu / hora
Gramas-centímetro	$9,297 \times 10^{-8}$	Btu
Gramas-centímetro	$9,807 \times 10^2$	Ergs
Gramas-centímetro	$9,807 \times 10^{-5}$	Joules
Gramas-centímetro	$2,343 \times 10^{-8}$	Quilogramas-caloria
Gramas-centímetro	1×10^{-5}	Quilogramas-metro
Graus (ângulo)	$1,111 \times 10^{-2}$	Quadrantes
Graus (ângulo)	$1,745 \times 10^{-2}$	Radianos
Graus (ângulo)	$3,6 \times 10^3$	Segundos
Graus (ângulo)	$1,571 \times 10^{-2}$	Radianos
Graus / segundo	$1,745 \times 10^{-2}$	Radianos / segundo
Graus / segundo	$1,667 \times 10^{-1}$	Revoluções / minuto (rpm)
Graus / segundo	$2,778 \times 10^{-3}$	Revoluções / segundo
Graus quadrados	$3,0462 \times 10^{-4}$	Esterorradianos
H		
Hectares	2,471	Acres
Hectares	$1,076 \times 10^5$	Pés quadrados
Hectawatts	1×10^2	Watts
Hectogramas	1×10^2	Gramas
Hectolitros	1×10^2	Litros
Hectômetros	1×10^2	Metros
Henries	1×10^3	Milihenries
Hogsheads (EUA)	8,42184	Pés cúbicos
Hogsheads (EUA)	$6,3 \times 10^1$	Galões (EUA)
Hogsheads (inglês)	$1,0114 \times 10^1$	Pés cúbicos
Horas	$4,167 \times 10^{-2}$	Dias

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Horas	$5,952 \times 10^{-3}$	Semanas
Horas	$3,6 \times 10^3$	Segundos
HP	$4,244 \times 10^1$	Btu / minuto
HP	$3,3 \times 10^4$	Libras-pé / minuto
HP	$5,5 \times 10^2$	Libras-pé / segundo
HP	1,014	HP (métrico)
HP	$1,068 \times 10^1$	Quilogramas-caloria / minuto
HP	$7,457 \times 10^{-1}$	Quilowatts
HP	$7,457 \times 10^2$	Watts
HP (caldeira)	$3,352 \times 10^4$	Btu / hora
HP (caldeira)	9,803	Quilowatts
HP (métrico)	$9,863 \times 10^{-1}$	HP
HP / hora	$2,547 \times 10^3$	Btu
HP / hora	$2,6845 \times 10^{13}$	Ergs
HP / hora	$1,98 \times 10^6$	Libras-pé
HP / hora	$6,4119 \times 10^5$	Gramas-caloria
HP / hora	$2,684 \times 10^6$	Joules
HP / hora	$6,417 \times 10^2$	Quilogramas-caloria
HP / hora	$2,737 \times 10^5$	Quilogramas-metro
HP / hora	$7,457 \times 10^{-1}$	Quilowatts-hora
J		
Jardas	$9,144 \times 10^1$	Centímetros
Jardas	$9,144 \times 10^{-4}$	Quilômetros
Jardas	$9,144 \times 10^{-1}$	Metros
Jardas	$4,934 \times 10^{-4}$	Milhas (náuticas)
Jardas	$5,682 \times 10^{-4}$	Milhas (terrestres)
Jardas	$9,144 \times 10^2$	Milímetros
Jardas	$3,65256 \times 10^2$	Dias (média solar)
Jardas	$8,7661 \times 10^3$	Horas (média solar)
Jardas cúbicas	$7,646 \times 10^5$	Centímetros cúbicos
Jardas cúbicas	$2,7 \times 10^1$	Pés cúbicos
Jardas cúbicas	$4,6656 \times 10^4$	Polegadas cúbicas
Jardas cúbicas	$7,646 \times 10^{-1}$	Metros cúbicos
Jardas cúbicas	$2,02 \times 10^2$	Galões (EUA, líquido)
Jardas cúbicas	$7,646 \times 10^2$	Litros
Jardas cúbicas	$1,6159 \times 10^3$	Pints (EUA, líquido)
Jardas cúbicas	$8,079 \times 10^2$	Quartos (EUA, líquido)
Jardas cúbicas / minuto	$4,5 \times 10^{-1}$	Pés cúbicos / segundo

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Jardas cúbicas / minuto	3,367	Galões / segundo
Jardas cúbicas / minuto	$1,274 \times 10^1$	Litros / segundo
Jardas quadradas	$2,066 \times 10^{-4}$	Acres
Jardas quadradas	$8,361 \times 10^3$	Centímetros quadrados
Jardas quadradas	9	Pés quadrados
Jardas quadradas	$1,296 \times 10^3$	Polegadas quadradas
Jardas quadradas	$8,361 \times 10^{-1}$	Metros quadrados
Jardas quadradas	$3,228 \times 10^{-7}$	Milhas quadradas
Jardas quadradas	$8,361 \times 10^5$	Milímetros quadrados
Joules	$9,486 \times 10^{-4}$	Btu
Joules	1×10^7	Ergs
Joules	$7,736 \times 10^{-1}$	Libras-pé
Joules	$2,389 \times 10^{-4}$	Quilogramas-caloria
Joules	$1,020 \times 10^{-1}$	Quilogramas-metro
Joules	$2,778 \times 10^{-4}$	Watts-hora
Joules / centímetro	$1,020 \times 10^4$	Gramas
Joules / centímetro	1×10^7	Dinas
Joules / centímetro	1×10^2	Joules / metro (newton)
Joules / centímetro	$7,233 \times 10^2$	Poundals
Joules / centímetro	$2,248 \times 10^1$	Libras
L		
Lambert	$3,183 \times 10^{-1}$	Velas / centímetro quadrado
Lambert	2,054	Velas / polegada quadrada
Léguas	3	Milhas (aproximadamente)
Libras	$2,56 \times 10^2$	Drams
Libras	$4,448 \times 10^5$	Dinas
Libras	7×10^3	Grains
Libras	$4,5359 \times 10^2$	Gramas
Libras	$4,448 \times 10^{-2}$	Joules / centímetro
Libras	4,448	Joules / metro (newtons)
Libras	$4,536 \times 10^{-1}$	Quilogramas
Libras	$1,6 \times 10^1$	Onças
Libras	$1,458 \times 10^1$	Onças (troy)
Libras	$3,217 \times 10^1$	Poundals
Libras	1,21528	Libras (troy)
Libras	5×10^{-4}	Toneladas (short)
Libras (avdp.)	$1,4583 \times 10^1$	Onças (troy)
Libras (troy)	$5,76 \times 10^3$	Grains

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Libras (troy)	$3,7324 \times 10^2$	Grains
Libras (troy)	$1,3166 \times 10^1$	Onças (avdp.)
Libras (troy)	$1,2 \times 10^1$	Onças (troy)
Libras (troy)	$2,4 \times 10^2$	Pennyweights (troy)
Libras (troy)	$8,2286 \times 10^{-1}$	Libras (avdp.)
Libras (troy)	$3,6735 \times 10^{-4}$	Toneladas (long)
Libras (troy)	$3,7324 \times 10^{-4}$	Toneladas (métrico)
Libras (troy)	$4,1143 \times 10^{-4}$	Toneladas (short)
Libras / mil-foot	$2,306 \times 10^6$	Gramas / centímetro cúbico
Libras / pé	1,488	Quilogramas / metro
Libras / pé cúbico	$1,602 \times 10^{-2}$	Gramas / centímetro cúbico
Libras / pé cúbico	$1,602 \times 10^1$	Quilogramas / metro cúbico
Libras / pé cúbico	$5,787 \times 10^{-4}$	Libras / polegada cúbica
Libras / pé cúbico	$5,456 \times 10^{-9}$	Libras / mil-pé
Libras / pé quadrado	$4,725 \times 10^{-4}$	Atmosferas
Libras / pé quadrado	$1,602 \times 10^{-2}$	Pés d'água
Libras / pé quadrado	$1,414 \times 10^{-2}$	Polegadas de mercúrio
Libras / pé quadrado	4,882	Quilogramas / metro quadrado
Libras / pé quadrado	$6,944 \times 10^{-3}$	Libras / polegada quadrada
Libras / polegada	$1,786 \times 10^2$	Gramas / centímetro
Libras / polegada cúbica	$2,768 \times 10^1$	Gramas / centímetro cúbico
Libras / polegada cúbica	$2,768 \times 10^4$	Quilogramas / metro cúbico
Libras / polegada cúbica	$1,728 \times 10^3$	Libras / pé cúbico
Libras / polegada cúbica	$9,425 \times 10^{-6}$	Libras / mil-pé
Libras / polegada quadrada	$6,804 \times 10^{-2}$	Atmosferas
Libras / polegada quadrada	2,307	Pés d'água
Libras / polegada quadrada	2,036	Polegadas de mercúrio
Libras / polegada quadrada	$7,031 \times 10^2$	Quilogramas / metro quadrado
Libras / polegada quadrada	$1,44 \times 10^2$	Libras / pé quadrado
Libras / polegada quadrada	$7,2 \times 10^{-2}$	Toneladas (short) / pé quadrado
Libras / polegada quadrada	$7,03 \times 10^{-2}$	Quilogramas / centímetro quadrado
Libras / polegada quadrada	$6,895 \times 10^3$	Pascals (Newtons / metro quadrado)
Libras d'água	$1,602 \times 10^{-2}$	Pés cúbicos
Libras d'água	$2,768 \times 10^1$	Polegadas cúbicas
Libras d'água	$1,198 \times 10^{-1}$	Galões (EUA)
Libras d'água / minuto	$2,67 \times 10^{-4}$	Pés cúbicos / segundo
Libras-pé	$1,286 \times 10^{-3}$	Btu
Libras-pé	$1,356 \times 10^7$	Ergs
Libras-pé	$3,241 \times 10^{-1}$	Calorias-grama
Libras-pé	$5,050 \times 10^{-7}$	HP-hora

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Libras-pé	1,356	Joules
Libras-pé	$3,241 \times 10^{-4}$	Quilogramas-caloria
Libras-pé	$1,383 \times 10^{-1}$	Quilogramas-metro
Libras-pé	$3,766 \times 10^{-7}$	Quilowatts-hora
Libras-pé	$1,356 \times 10^7$	Centímetros-dina
Libras-pé	$1,3825 \times 10^4$	Centímetros-grama
Libras-pé	$1,383 \times 10^{-1}$	Metros-quilograma
Libras-pé / minuto	$1,286 \times 10^{-3}$	Btu / minuto
Libras-pé / minuto	$1,667 \times 10^{-2}$	Libras-pé / segundo
Libras-pé / minuto	$3,030 \times 10^{-5}$	HP
Libras-pé / minuto	$3,241 \times 10^{-4}$	Quilogramas-caloria / minuto
Libras-pé / minuto	$2,260 \times 10^{-5}$	Quilowatts
Libras-pé / segundo	4,6263	Btu / hora
Libras-pé / segundo	$7,717 \times 10^{-2}$	Btu / minuto
Libras-pé / segundo	$1,818 \times 10^{-3}$	HP
Libras-pé / segundo	$1,945 \times 10^{-2}$	Quilogramas-caloria / minuto
Libras-pé / segundo	$1,356 \times 10^{-3}$	Quilowatts
Lines / centímetro quadrado	1	Gausses
Lines / polegada quadrada	$1,55 \times 10^{-1}$	Gausses
Lines / polegada quadrada	$1,55 \times 10^{-9}$	Webers / centímetro quadrado
Lines / polegada quadrada	1×10^{-8}	Webers / polegada quadrada
Lines / polegada quadrada	$1,55 \times 10^{-5}$	Webers / metro quadrado
Links (engenharia)	$1,2 \times 10^1$	Polegadas
Links (topografia)	7,92	Polegadas
Litros	$2,838 \times 10^{-2}$	Bushels (EUA, seco)
Litros	1×10^3	Centímetros cúbicos
Litros	$3,531 \times 10^{-2}$	Pés cúbicos
Litros	$6,102 \times 10^1$	Polegadas cúbicas
Litros	1×10^{-3}	Metros cúbicos
Litros	$1,308 \times 10^{-3}$	Jardas cúbicas
Litros	$2,642 \times 10^{-1}$	Galões (EUA, líquido)
Litros	2,113	Pints (EUA, líquido)
Litros	1,057	Quartos (EUA, líquido)
Litros / minuto	$5,886 \times 10^{-4}$	Pés cúbicos / segundo
Litros / minuto	$4,403 \times 10^{-3}$	Galões / segundo
Ln n	$4,343 \times 10^{-1}$	$\log_{10}n$
$\log_{10}n$	2,303	Ln n
Lúmen / pé quadrado	1	Pés-vela
Lúmen / pé quadrado	$1,076 \times 10^1$	Lúmens-metro quadrado
Lux	$9,29 \times 10^{-2}$	Pés-velas

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
M		
Maxwells	1×10^{-3}	Quilolines
Maxwells	1×10^{-9}	Webers
Megalines	1×10^6	Maxwells
Megaohms	1×10^{12}	Microohms
Megaohms	1×10^6	Ohms
Megaohms / centímetro cúbico	1×10^{-3}	Abmhos / metro cúbico
Megaohms / centímetro cúbico	2,54	Megaohms / polegada cúbica
Megaohms / centímetro cúbico	$1,662 \times 10^{-1}$	Mhos / mil. ft.
Megaohms / polegada cúbica	$3,937 \times 10^{-1}$	Megaohms / centímetro cúbico
Metros	1×10^{10}	Angstroms
Metros	1×10^2	Centímetros
Metros	$5,4681 \times 10^{-1}$	Fathoms
Metros	3,281	Pés
Metros	$3,937 \times 10^1$	Polegadas
Metros	1×10^{-3}	Quilômetros
Metros	$5,4 \times 10^{-4}$	Milhas (náuticas)
Metros	$6,214 \times 10^{-4}$	Milhas (terrestres)
Metros	1×10^3	Milímetros
Metros	1,094	Jardas
Metros / minuto	1,667	Centímetros / segundo
Metros / minuto	3,281	Pés / minuto
Metros / minuto	$5,468 \times 10^{-2}$	Pés / segundo
Metros / minuto	6×10^{-2}	Quilômetros / hora
Metros / minuto	$3,24 \times 10^{-2}$	Nós
Metros / minuto	$3,728 \times 10^{-2}$	Milhas / hora
Metros / segundo	$1,968 \times 10^2$	Pés / minuto
Metros / segundo	3,281	Pés / segundo
Metros / segundo	3,6	Quilômetros / hora
Metros / segundo	6×10^{-2}	Quilômetros / minuto
Metros / segundo	2,237	Milhas / hora
Metros / segundo	$3,728 \times 10^{-2}$	Milhas / minuto
Metros / segundo / segundo	1×10^2	Centímetros / segundo / segundo
Metros / segundo / segundo	3,281	Pés / segundo / segundo
Metros / segundo / segundo	3,6	Quilômetros / hora / segundo
Metros / segundo / segundo	2,237	Milhas / hora / segundo
Metros cúbicos	$2,838 \times 10^1$	Bushels (seco)
Metros cúbicos	1×10^6	Centímetros cúbicos

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Metros cúbicos	$3,531 \times 10^1$	Pés cúbicos
Metros cúbicos	$6,1023 \times 10^4$	Polegadas cúbicas
Metros cúbicos	1,308	Jardas cúbicas
Metros cúbicos	$2,642 \times 10^2$	Galões (EUA, líquido)
Metros cúbicos	1×10^3	Litros
Metros cúbicos	$2,113 \times 10^3$	Pints (EUA, líquido)
Metros cúbicos	$1,057 \times 10^3$	Quartos (EUA, líquido)
Metros quadrados	$2,471 \times 10^{-4}$	Acres
Metros quadrados	1×10^4	Centímetros quadrados
Metros quadrados	$1,076 \times 10^1$	Pés quadrados
Metros quadrados	$1,55 \times 10^3$	Polegadas quadradas
Metros quadrados	$3,861 \times 10^{-7}$	Milhas quadradas
Metros quadrados	1×10^6	Milímetros quadrados
Metros quadrados	1,196	Jardas quadradas
Metros-quilograma	$9,807 \times 10^7$	Centímetros-dina
Metros-quilograma	1×10^5	Centímetros-grama
Metros-quilograma	7,233	Libras-pé
Microfarads	1×10^{-15}	Abfárades
Microfarads	1×10^{-6}	Fárades
Microfarads	9×10^5	Statfárades
Microgramas	1×10^{-6}	Gramas
Microlitros	1×10^{-6}	Litros
Micromícrons	1×10^{-12}	Metros
Mícrons	1×10^{-6}	Metros
Microohms	1×10^3	Abohms
Microohms	1×10^{-12}	Megaohms
Microohms	1×10^{-6}	Ohms
Mil	$2,54 \times 10^{-3}$	Centímetros
Mil	$8,333 \times 10^{-5}$	Pés
Mil	1×10^{-3}	Polegadas
Mil	$2,54 \times 10^{-8}$	Quilômetros
Mil	$2,778 \times 10^{-5}$	Jardas
Mil circulares	$5,067 \times 10^{-6}$	Centímetros quadrados
Mil circulares	$7,854 \times 10^{-7}$	Polegadas quadradas
Mil quadrados	1,273	Mil circular
Mil quadrados	$6,452 \times 10^{-6}$	Centímetros quadrados
Mil quadrados	1×10^{-6}	Polegadas quadradas
Milhas (inglesas)	$1,609 \times 10^5$	Centímetros

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Milhas (inglesas)	$5,28 \times 10^3$	Pés
Milhas (inglesas)	$6,336 \times 10^4$	Polegadas
Milhas (inglesas)	1,609	Quilômetros
Milhas (inglesas)	$1,609 \times 10^3$	Metros
Milhas (inglesas)	$8,684 \times 10^{-1}$	Milhas (náuticas)
Milhas (inglesas)	$1,76 \times 10^3$	Jardas
Milhas (inglesas)	$1,69 \times 10^{-13}$	Anos-luz
Milhas (náuticas)	$6,076 \times 10^3$	Pés
Milhas (náuticas)	1,852	Quilômetros
Milhas (náuticas)	$1,852 \times 10^3$	Metros
Milhas (náuticas)	1,1516	Milhas (terrestres)
Milhas (náuticas)	$2,0254 \times 10^3$	Jardas
Milhas / hora	$4,47 \times 10^1$	Centímetros / segundo
Milhas / hora	$8,8 \times 10^1$	Pés / minuto
Milhas / hora	1,467	Pés / segundo
Milhas / hora	1,6093	Quilômetros / hora
Milhas / hora	$2,682 \times 10^{-2}$	Quilômetros / minuto
Milhas / hora	$8,684 \times 10^{-1}$	Nós
Milhas / hora	$2,682 \times 10^1$	Metros / minuto
Milhas / hora	$1,667 \times 10^{-2}$	Milhas / minuto
Milhas / hora / segundo	$4,47 \times 10^1$	Centímetros / segundo / segundo
Milhas / hora / segundo	1,467	Pés / segundo / segundo
Milhas / hora / segundo	1,6093	Quilômetros / hora / segundo
Milhas / hora / segundo	$4,47 \times 10^{-1}$	Metros / segundo / segundo
Milhas / minuto	$2,682 \times 10^3$	Centímetros / segundo
Milhas / minuto	$8,8 \times 10^1$	Pés / segundo
Milhas / minuto	1,6093	Quilômetros / minuto
Milhas / minuto	$8,684 \times 10^{-1}$	Nós / minuto
Milhas / minuto	6×10^1	Milhas / hora
Milhas quadradas	$6,4 \times 10^2$	Acres
Milhas quadradas	$2,788 \times 10^7$	Pés quadrados
Milhas quadradas	2,59	Quilômetros quadrados
Milhas quadradas	$2,59 \times 10^6$	Metros quadrados
Milhas quadradas	$3,098 \times 10^6$	Jardas quadradas
Milhões de galões / dia	1,54723	Pés cúbicos / segundo
Miligramas	$1,5432 \times 10^{-2}$	Grains
Miligramas	1×10^{-3}	Gramas
Miligramas / litro	1	Partes por milhão (ppm)

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Milihenries	1×10^{-3}	Henries
Mililitros	1×10^{-3}	Litros
Milímetros	1×10^{-1}	Centímetros
Milímetros	$3,281 \times 10^{-3}$	Pés
Milímetros	$3,937 \times 10^{-2}$	Polegadas
Milímetros	1×10^{-6}	Quilômetros
Milímetros	1×10^{-3}	Metros
Milímetros	$6,214 \times 10^{-7}$	Milhas
Milímetros	$3,937 \times 10^1$	Mil
Milímetros	$1,094 \times 10^{-3}$	Jardas
Milímetros quadrados	$1,973 \times 10^3$	Mil circular
Milímetros quadrados	1×10^{-2}	Centímetros quadrados
Milímetros quadrados	$1,076 \times 10^{-5}$	Pés quadrados
Milímetros quadrados	$1,55 \times 10^{-3}$	Polegadas quadradas
Milimícrons	1×10^{-9}	Metros
Miner's inches	1,5	Pés cúbicos / minuto
Minims (EUA, fluido)	$6,1612 \times 10^{-2}$	Centímetros cúbicos
Minims (inglês)	$5,9192 \times 10^{-2}$	Centímetros cúbicos
Minutos (ângulo)	$1,667 \times 10^{-2}$	Graus
Minutos (ângulo)	$1,852 \times 10^{-4}$	Quadrantes
Minutos (ângulo)	$2,909 \times 10^{-4}$	Radianos
Minutos (ângulo)	6×10^1	Segundos
Minutos (tempo)	$9,9206 \times 10^{-5}$	Semanas
Minutos (tempo)	$6,944 \times 10^{-4}$	Dias
Minutos (tempo)	$1,667 \times 10^{-2}$	Horas
Minutos (tempo)	6×10^1	Segundos
Myriagrams	1×10^1	Quilogramas
Myriametros	1×10^1	Quilômetros
Myriawatts	1×10^1	Quilowatts
N		
Nails	2,25	Polegadas
Newtons	1×10^5	Dinas
Nós	$6,076 \times 10^3$	Pés / hora
Nós	1,852	Quilômetros / hora
Nós	1	Milhas (náuticas) / hora
Nós	1,151	Milhas (terrestres) / hora
Nós	$2,027 \times 10^3$	Jardas / hora
Nós	1,688	Pés / segundo
Nós	$5,144 \times 10^1$	Centímetros / segundo

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
O		
Ohm (internacional)	1,0005	Ohm (asbolut)
Ohms	1×10^{-6}	Megaohms
Ohms	1×10^6	Microhms
Onças	8	Drams
Onças	$4,375 \times 10^2$	Grains
Onças	$2,8349 \times 10^1$	Gramas
Onças	$6,25 \times 10^{-2}$	Libras
Onças	$9,115 \times 10^{-1}$	Onças (troy)
Onças	$2,79 \times 10^{-5}$	Toneladas (long)
Onças	$3,125 \times 10^{-5}$	Toneladas (short)
Onças (fluidos)	1,805	Polegadas cúbicas
Onças (fluidos)	$2,957 \times 10^{-2}$	Litros
Onças (troy)	$4,8 \times 10^2$	Grains
Onças (troy)	$3,1103 \times 10^1$	Gramas
Onças (troy)	1,097	Onças (avdp.)
Onças (troy)	2×10^1	Pennyweights (troy)
Onças (troy)	$8,333 \times 10^{-2}$	Libras (troy)
Onças / polegada quadrada	$4,309 \times 10^3$	Dinas / centímetro quadrado
Onças / polegada quadrada	$6,25 \times 10^{-2}$	Libras / polegada quadrada
P		
Pace	3×10^1	Polegadas
Palmos	$1,016 \times 10^1$	Centímetros
Parsec	$1,9 \times 10^{13}$	Milhas
Parsec	$3,084 \times 10^{13}$	Quilômetros
Partes por milhão (ppm)	$5,84 \times 10^{-2}$	Grains / galão (EUA)
Partes por milhão (ppm)	$7,016 \times 10^{-2}$	Grains / galão (imperial)
Partes por milhão (ppm)	8,345	Libras por milhão de galões
Pascals (Newtons / metro quadrado)	$1,450 \times 10^{-4}$	Libras / polegada quadrada
Pascals (Newtons / metro quadrado)	$1,020 \times 10^{-5}$	Quilogramas / centímetro quadrado
Pecks (EUA)	$2,5 \times 10^{-1}$	Bushels
Pecks (EUA)	$5,376 \times 10^2$	Polegadas cúbicas
Pecks (EUA)	8,8096	Litros
Pecks (EUA)	8	Quartos (seco)
Pecks (inglês)	$5,546 \times 10^2$	Polegadas cúbicas
Pecks (inglês)	9,0919	Litros
Pennyweights (troy)	$2,4 \times 10^1$	Grains
Pennyweights (troy)	5×10^{-2}	Onças (troy)

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Pennyweights (troy)	1,555	Gramas
Pennyweights (troy)	$4,1667 \times 10^{-3}$	Libras (troy)
Pés	$3,048 \times 10^1$	Centímetros
Pés	$3,048 \times 10^{-1}$	Quilômetros
Pés	$3,048 \times 10^{-1}$	Metros
Pés	$1,645 \times 10^{-4}$	Milhas (náuticas)
Pés	$1,894 \times 10^{-4}$	Milhas (terrestres)
Pés	$3,048 \times 10^2$	Milímetros
Pés	$1,2 \times 10^4$	Mil
Pés / minuto	$5,080 \times 10^{-1}$	Centímetros / segundo
Pés / minuto	$1,667 \times 10^{-2}$	Pés / segundo
Pés / minuto	$1,829 \times 10^{-2}$	Quilômetros / hora
Pés / minuto	$3,048 \times 10^{-1}$	Metros / minuto
Pés / minuto	$1,136 \times 10^{-2}$	Milhas / hora
Pés / segundo	$3,048 \times 10^1$	Centímetros / segundo
Pés / segundo	1,097	Quilômetros / hora
Pés / segundo	$5,921 \times 10^{-1}$	Nós
Pés / segundo	$1,829 \times 10^1$	Metros / minuto
Pés / segundo	$6,818 \times 10^{-1}$	Milhas / hora
Pés / segundo	$1,136 \times 10^{-2}$	Milhas / minuto
Pés / segundo quadrado	$3,048 \times 10^1$	Centímetros / segundo quadrado
Pés / segundo quadrado	1,097	Quilômetros / segundo quadrado
Pés / segundo quadrado	$3,048 \times 10^{-1}$	Metros / segundo quadrado
Pés / segundo quadrado	$6,818 \times 10^{-1}$	Milhas / hora / segundo
Pés cúbicos	$8,036 \times 10^{-1}$	Bushels (seco)
Pés cúbicos	$2,832 \times 10^4$	Centímetros cúbicos
Pés cúbicos	$1,728 \times 10^3$	Polegadas cúbicas
Pés cúbicos	$2,832 \times 10^{-2}$	Metros cúbicos
Pés cúbicos	$3,704 \times 10^{-2}$	Jardas cúbicas
Pés cúbicos	7,48052	Galões (EUA, líquido)
Pés cúbicos	$2,832 \times 10^1$	Litros
Pés cúbicos	$5,984 \times 10^1$	Pints (EUA, líquido)
Pés cúbicos	$2,992 \times 10^1$	Quartos (EUA, líquido)
Pés cúbicos / minuto	$4,72 \times 10^2$	Centímetros cúbicos / segundo
Pés cúbicos / minuto	$1,247 \times 10^{-1}$	Galões / segundo
Pés cúbicos / minuto	$4,72 \times 10^{-1}$	Litros / segundo
Pés cúbicos / minuto	$6,243 \times 10^1$	Libras d'água / minuto
Pés cúbicos / segundo	$6,46317 \times 10^{-1}$	Milhões de galões / dia

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Pés cúbicos / segundo	$4,48831 \times 10^2$	Galões / minuto
Pés d'água	$2,95 \times 10^{-2}$	Atmosferas
Pés d'água	$8,826 \times 10^{-1}$	Polegadas de mercúrio
Pés d'água	$3,048 \times 10^{-2}$	Quilogramas / centímetro quadrado
Pés d'água	$3,048 \times 10^2$	Quilogramas / metro quadrado
Pés d'água	$6,243 \times 10^1$	Libras / pé quadrado
Pés d'água	$4,335 \times 10^{-1}$	Libras / polegada quadrada
Pés quadrados	$2,296 \times 10^{-5}$	Acres
Pés quadrados	$1,833 \times 10^8$	Mil circular
Pés quadrados	$9,29 \times 10^2$	Centímetros quadrados
Pés quadrados	$1,44 \times 10^2$	Polegadas quadradas
Pés quadrados	$9,29 \times 10^{-2}$	Metros quadrados
Pés quadrados	$3,587 \times 10^{-8}$	Milhas quadradas
Pés quadrados	$9,29 \times 10^4$	Milímetros quadrados
Pés quadrados	$1,111 \times 10^{-1}$	Jardas quadradas
Pés-vela	$1,0764 \times 10^1$	Lumens / metro quadrado
Pés-vela	$1,0764 \times 10^1$	Lux
Pints (líquido)	$4,732 \times 10^2$	Centímetros cúbicos
Pints (líquido)	$1,671 \times 10^{-2}$	Pés cúbicos
Pints (líquido)	$2,887 \times 10^1$	Polegadas cúbicas
Pints (líquido)	$4,732 \times 10^{-4}$	Metros cúbicos
Pints (líquido)	$6,189 \times 10^{-4}$	Jardas cúbicas
Pints (líquido)	$1,25 \times 10^{-1}$	Galões (EUA)
Pints (líquido)	$4,732 \times 10^{-1}$	Litros
Pints (líquido)	5×10^{-1}	Quartos (líquido)
Pints (seco)	$3,36 \times 10^1$	Polegadas cúbicas
Pints (seco)	$1,5625 \times 10^{-2}$	Bushels
Pints (seco)	5×10^{-1}	Quartos
Pints (seco)	$5,5059 \times 10^{-1}$	Litros
Poise	1	Gramas / centímetro-segundo
Polegadas	2,54	Centímetros
Polegadas	$2,54 \times 10^{-2}$	Metros
Polegadas	$1,578 \times 10^{-5}$	Milhas
Polegadas	$2,54 \times 10^1$	Milímetros
Polegadas	1×10^3	Mil
Polegadas	$2,778 \times 10^{-2}$	Jardas
Polegadas	$2,54 \times 10^8$	Angstroms
Polegadas	$5,0505 \times 10^{-3}$	Rods

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Polegadas cúbicas	$1,639 \times 10^1$	Centímetros cúbicos
Polegadas cúbicas	$5,787 \times 10^{-4}$	Pés cúbicos
Polegadas cúbicas	$1,639 \times 10^{-5}$	Metros cúbicos
Polegadas cúbicas	$2,143 \times 10^{-5}$	Jardas cúbicas
Polegadas cúbicas	$4,329 \times 10^{-3}$	Galões (EUA)
Polegadas cúbicas	$1,639 \times 10^{-2}$	Litros
Polegadas cúbicas	$3,463 \times 10^{-2}$	Pints (EUA, líquido)
Polegadas cúbicas	$1,732 \times 10^{-2}$	Quartos (EUA, líquido)
Polegadas d'água (a 4° C)	$2,458 \times 10^{-3}$	Atmosferas
Polegadas d'água (a 4° C)	$7,355 \times 10^{-2}$	Polegadas de mercúrio
Polegadas d'água (a 4° C)	$2,54 \times 10^{-3}$	Quilogramas / centímetro quadrado
Polegadas d'água (a 4° C)	$5,781 \times 10^{-1}$	Onças / polegada quadrada
Polegadas d'água (a 4° C)	5,204	Libras / pés quadrados
Polegadas d'água (a 4° C)	$3,613 \times 10^{-2}$	Libras / polegada quadrada
Polegadas de mercúrio	$3,342 \times 10^{-2}$	Atmosferas
Polegadas de mercúrio	1,133	Pés d'água
Polegadas de mercúrio	$3,453 \times 10^{-2}$	Quilogramas / centímetro quadrado
Polegadas de mercúrio	$3,453 \times 10^2$	Quilogramas / metro quadrado
Polegadas de mercúrio	$7,073 \times 10^1$	Libras / pés quadrados
Polegadas de mercúrio	$4,912 \times 10^{-1}$	Libras / polegada quadrada
Polegadas quadradas	$1,273 \times 10^6$	Mil circular
Polegadas quadradas	6,452	Centímetros quadrados
Polegadas quadradas	$6,944 \times 10^{-3}$	Pés quadrados
Polegadas quadradas	$6,452 \times 10^2$	Milímetros quadrados
Polegadas quadradas	1×10^6	Mil quadrados
Polegadas quadradas	$7,716 \times 10^{-4}$	Jardas quadradas
Poundals	$1,3826 \times 10^4$	Dinas
Poundals	$1,41 \times 10^1$	Gramas
Poundals	$1,383 \times 10^{-3}$	Joules / centímetro
Poundals	$1,383 \times 10^{-1}$	Joules / metro (newtons)
Poundals	$1,41 \times 10^{-2}$	Quilogramas
Poundals	$3,108 \times 10^{-2}$	Libras
Q		
Quadrantes (ângulo)	9×10^1	Graus
Quadrantes (ângulo)	$5,4 \times 10^3$	Minutos
Quadrantes (ângulo)	1,571	Radianos
Quadrantes (ângulo)	$3,24 \times 10^5$	Segundos
Quantum de Planck	$6,624 \times 10^{-27}$	Ergs-segundo

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Quartos (líquido)	$9,464 \times 10^2$	Centímetros cúbicos
Quartos (líquido)	$3,342 \times 10^{-2}$	Pés cúbicos
Quartos (líquido)	$5,775 \times 10^1$	Polegadas cúbicas
Quartos (líquido)	$9,464 \times 10^{-4}$	Metros cúbicos
Quartos (líquido)	$1,238 \times 10^{-3}$	Jardas cúbicas
Quartos (líquido)	$2,5 \times 10^{-1}$	Galões (EUA)
Quartos (líquido)	$9,463 \times 10^{-1}$	Litros
Quartos (seco)	$6,72 \times 10^1$	Polegadas cúbicas
Quilate	2×10^2	Miligramas
Quilogramas	$9,80665 \times 10^5$	Dinas
Quilogramas	1×10^3	Gramas
Quilogramas	$9,807 \times 10^{-2}$	Joules / centímetro
Quilogramas	9,807	Joules / metro (newtons)
Quilogramas	$7,093 \times 10^1$	Poundals
Quilogramas	2,2046	Libras
Quilogramas	$9,842 \times 10^{-4}$	Tons (long)
Quilogramas	$1,102 \times 10^{-3}$	Tons (short)
Quilogramas	$3,5274 \times 10^1$	Onças (avdp.)
Quilogramas / centímetro quadrado	$9,80665 \times 10^5$	Dinas / centímetro quadrado
Quilogramas / centímetro quadrado	$9,678 \times 10^{-1}$	Atmosferas
Quilogramas / centímetro quadrado	$3,281 \times 10^1$	Pés d'água
Quilogramas / centímetro quadrado	$2,896 \times 10^1$	Polegadas de mercúrio
Quilogramas / centímetro quadrado	$2,048 \times 10^3$	Libras / pé quadrado
Quilogramas / centímetro quadrado	$1,422 \times 10^1$	Libras / polegada quadrada
Quilogramas / centímetro quadrado	$9,807 \times 10^4$	Pascais (Newtons / metro quadrado)
Quilogramas / metro	$6,72 \times 10^{-1}$	Libras / pé
Quilogramas / metro cúbico	1×10^{-3}	Gramas / centímetro cúbico
Quilogramas / metro cúbico	$6,243 \times 10^{-2}$	Libras / pés cúbico
Quilogramas / metro cúbico	$3,613 \times 10^{-5}$	Libras / polegada cúbica
Quilogramas / metro cúbico	$3,405 \times 10^{-10}$	Libras / mil-pé
Quilogramas / metro quadrado	$9,678 \times 10^{-5}$	Atmosferas
Quilogramas / metro quadrado	$9,807 \times 10^{-5}$	Bars
Quilogramas / metro quadrado	$3,281 \times 10^{-3}$	Pés d'água
Quilogramas / metro quadrado	$2,896 \times 10^{-3}$	Polegadas de mercúrio
Quilogramas / metro quadrado	$2,048 \times 10^{-1}$	Libras / pé quadrado
Quilogramas / metro quadrado	$1,422 \times 10^{-3}$	Libras / polegada quadrada
Quilogramas / metro quadrado	$9,80665 \times 10^1$	Dinas / centímetro quadrado
Quilogramas / milímetro quadrado	1×10^6	Quilogramas / metro quadrado

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Quilogramas-caloria	3,968	Btu
Quilogramas-caloria	$3,086 \times 10^3$	Libras-pé
Quilogramas-caloria	$1,558 \times 10^{-3}$	HP-hora
Quilogramas-caloria	$4,183 \times 10^3$	Joules
Quilogramas-caloria	$4,269 \times 10^2$	Quilogramas-metro
Quilogramas-caloria	4,186	Quilojoules
Quilogramas-caloria	$1,163 \times 10^{-3}$	Quilowatts-hora
Quilogramas-caloria / minuto	$5,143 \times 10^1$	Libras-pé / segundo
Quilogramas-caloria / minuto	$9,351 \times 10^{-2}$	HP
Quilogramas-caloria / minuto	$6,972 \times 10^{-2}$	Quilowatts
Quilogramas-metro	$9,296 \times 10^{-3}$	Btu
Quilogramas-metro	$9,807 \times 10^7$	Ergs
Quilogramas-metro	7,233	Libras-pé
Quilogramas-metro	9,807	Joules
Quilogramas-metro	$2,342 \times 10^{-3}$	Quilogramas-caloria
Quilogramas-metro	$2,723 \times 10^{-6}$	Quilowatts-hora
Quilolitros	1×10^3	Litros
Quilolitros	1,308	Jardas cúbicas
Quilolitros	$3,5316 \times 10^1$	Pés cúbicos
Quilolitros	$2,6418 \times 10^2$	Galões (EUA, líquido)
Quilômetros	1×10^5	Centímetros
Quilômetros	$3,281 \times 10^3$	Pés
Quilômetros	$3,937 \times 10^4$	Polegadas
Quilômetros	1×10^3	Metros
Quilômetros	$6,214 \times 10^{-1}$	Milhas (terrestres)
Quilômetros	$5,396 \times 10^{-1}$	Milhas (náuticas)
Quilômetros	1×10^6	Milímetros
Quilômetros	$1,0936 \times 10^3$	Jardas
Quilômetros / hora	$2,778 \times 10^1$	Centímetros / segundo
Quilômetros / hora	$5,468 \times 10^1$	Pés / minuto
Quilômetros / hora	$9,113 \times 10^{-1}$	Pés / segundo
Quilômetros / hora	$5,396 \times 10^{-1}$	Nós
Quilômetros / hora	$1,667 \times 10^1$	Metros / minuto
Quilômetros / hora	$6,214 \times 10^{-1}$	Milhas / hora
Quilômetros / hora / segundo	$2,778 \times 10^1$	Centímetros / segundo / segundo
Quilômetros / hora / segundo	$9,113 \times 10^{-1}$	Pés / segundo / segundo
Quilômetros / hora / segundo	$2,778 \times 10^{-1}$	Metros / segundo / segundo
Quilômetros / hora / segundo	$6,214 \times 10^{-1}$	Milhas / hora / segundo
Quilômetros quadrados	$2,471 \times 10^2$	Acres

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Quilômetros quadrados	1×10^{10}	Centímetros quadrados
Quilômetros quadrados	$1,076 \times 10^7$	Pés quadrados
Quilômetros quadrados	$1,55 \times 10^9$	Polegadas quadradas
Quilômetros quadrados	1×10^6	Metros quadrados
Quilômetros quadrados	$3,861 \times 10^{-1}$	Milhas quadradas
Quilômetros quadrados	$1,196 \times 10^6$	Jardas quadradas
Quilowatts	$5,692 \times 10^1$	Btu / minuto
Quilowatts	$4,426 \times 10^4$	Libras-pé / minuto
Quilowatts	$7,376 \times 10^2$	Libras-pé / segundo
Quilowatts	1,341	HP
Quilowatts	$1,434 \times 10^1$	Quilogramas-caloria / minuto
Quilowatts	1×10^3	Watts
Quilowatts-hora	$3,413 \times 10^3$	Btu
Quilowatts-hora	$3,6 \times 10^{13}$	Ergs
Quilowatts-hora	$2,655 \times 10^6$	Libras-pé
Quilowatts-hora	$8,5985 \times 10^5$	Gramas-caloria
Quilowatts-hora	1,341	HP-hora
Quilowatts-hora	$3,6 \times 10^6$	Joules
Quilowatts-hora	$8,605 \times 10^2$	Quilogramas-caloria
Quilowatts-hora	$3,671 \times 10^5$	Quilogramas-metro
Quintal (long)	$1,12 \times 10^2$	Libras
Quintal (long)	5×10^{-2}	Toneladas (long)
Quintal (long)	$5,08023 \times 10^1$	Quilogramas
Quintal (short)	$4,53592 \times 10^{-2}$	Toneladas (métricas)
Quintal (short)	$4,46429 \times 10^{-2}$	Toneladas (long)
Quintal (short)	$4,53592 \times 10^1$	Quilogramas
R		
Radianos	$5,7296 \times 10^1$	Graus
Radianos	$3,438 \times 10^3$	Minutos
Radianos	$6,366 \times 10^{-1}$	Quadrantes
Radianos	$2,063 \times 10^5$	Segundos
Radianos / segundo	$5,7296 \times 10^1$	Graus / segundo
Radianos / segundo	9,549	Revoluções / minuto (rpm)
Radianos / segundo	$1,592 \times 10^{-1}$	Revoluções / segundo
Radianos / segundo / segundo	$5,7296 \times 10^2$	Revoluções / minuto / minuto
Radianos / segundo / segundo	9,549	Revoluções / minuto / segundo
Radianos / segundo / segundo	$1,592 \times 10^{-1}$	Revoluções / segundo / segundo
Resmas	5×10^2	Folhas de papel

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Revoluções	$3,6 \times 10^2$	Graus
Revoluções	4	Quadrantes
Revoluções	6,283	Radianos
Revoluções / minuto (rpm)	6	Graus / segundo
Revoluções / minuto (rpm)	$1,047 \times 10^{-1}$	Radianos / segundo
Revoluções / minuto (rpm)	$1,667 \times 10^{-2}$	Revoluções / segundo
Revoluções / minuto / minuto	$1,745 \times 10^{-3}$	Radianos / segundo / segundo
Revoluções / minuto / minuto	$1,667 \times 10^{-2}$	Revoluções / minuto / segundo
Revoluções / minuto / minuto	$2,778 \times 10^{-4}$	Revoluções / segundo / segundo
Revoluções / segundo	$3,6 \times 10^2$	Graus / segundo
Revoluções / segundo	6,283	Radianos / segundo
Revoluções / segundo	6×10^1	Revoluções / minuto (rpm)
Revoluções / segundo / segundo	6,283	Radianos / segundo / segundo
Revoluções / segundo / segundo	$3,6 \times 10^3$	Revoluções / minuto / minuto
Revoluções / segundo / segundo	6×10^1	Revoluções / minuto / segundo
Rods	$2,5 \times 10^{-1}$	Chains (gunters)
Rods	5,029	Metros
Rods	$1,65 \times 10^1$	Pés
Rods	$1,98 \times 10^2$	Polegadas
Rods	$3,125 \times 10^{-3}$	Milhas
Rods (surveyors' meas.)	5,5	Jardas
Rope	2×10^1	Pés
S		
Scruples	2×10^1	Grains
Segundos (ângulo)	$2,778 \times 10^{-4}$	Graus
Segundos (ângulo)	$1,667 \times 10^{-2}$	Minutos
Segundos (ângulo)	$3,087 \times 10^{-6}$	Quadrantes
Segundos (ângulo)	$4,848 \times 10^{-6}$	Radianos
Semanas	$1,68 \times 10^2$	Horas
Semanas	$1,008 \times 10^4$	Minutos
Semanas	$6,048 \times 10^5$	Segundos
Slugs	$1,459 \times 10^1$	Quilogramas
Slugs	$3,217 \times 10^1$	Libras
Steres	$9,99973 \times 10^2$	Litros
T		
Temperatura (°C)	(°C) + 273,15	Temperatura absoluta (K)
Temperatura (°C)	(°C x 9/5) + 32	Temperatura (°F)
Temperatura (°F)	(°F) + 460	Temperatura absoluta (°R)

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Temperatura (°F)	$(°F - 32) \times 5/9$	Temperatura (°C)
Toneladas (long)	$1,016 \times 10^3$	Quilogramas
Toneladas (long)	$2,24 \times 10^3$	Libras
Toneladas (long)	1,12	Toneladas (short)
Toneladas (métricas)	1×10^3	Quilogramas
Toneladas (métricas)	$2,205 \times 10^3$	Libras
Toneladas (short)	$9,0718 \times 10^2$	Quilogramas
Toneladas (short)	$3,2 \times 10^4$	Onças
Toneladas (short)	$2,9166 \times 10^4$	Onças (troy)
Toneladas (short)	2×10^3	Libras
Toneladas (short)	$2,43 \times 10^3$	Libras (troy)
Toneladas (short)	$8,9287 \times 10^{-1}$	Toneladas (long)
Toneladas (short)	$9,078 \times 10^{-1}$	Toneladas (métrico)
Toneladas (short) / pé quadrado	$9,765 \times 10^3$	Quilogramas / metro quadrado
Toneladas (short) / pé quadrado	$1,389 \times 10^1$	Libras / polegada quadrada
Toneladas (short) / polegada quadrada	$1,406 \times 10^6$	Quilogramas / metro quadrado
Toneladas (short) / polegada quadrada	2×10^3	Libras / polegada quadrada
Toneladas d'água / 24 horas	$8,333 \times 10^1$	Libras d'água / hora
Toneladas d'água / 24 horas	$1,6643 \times 10^{-1}$	Galões / minuto
Toneladas d'água / 24 horas	1,3349	Pés cúbicos / hora
U		
Unidades astronômicas	$1,495 \times 10^8$	Quilômetros
V		
Velas / centímetro quadrado	3,146	Lamberts
Velas / polegada quadrada	$4,870 \times 10^{-1}$	Lamberts
Volt (absoluto)	$3,336 \times 10^{-3}$	Statvolts
Volt / polegada	$3,937 \times 10^{-7}$	Abvolt / centímetro
Volt / polegada	$3,937 \times 10^{-1}$	Volt / centímetro
Volts	1×10^8	Abvolts
Volts (internacional)	1,00033	Volts (absoluto) (EUA)
W		
Watt (internacional)	1,000165	Watt (absoluto)
Watts	3,4129	Btu / hora
Watts	$5,688 \times 10^{-2}$	Btu / minuto
Watts	1×10^7	Ergs / segundo
Watts	$4,427 \times 10^1$	Libras-pé / minuto

(continua)

(continuação)

Para conversão de:	Multiplicar por:	Para obter:
Watts	$7,378 \times 10^{-1}$	Libras-pé / segundo
Watts	$1,341 \times 10^{-3}$	HP
Watts	$1,36 \times 10^{-3}$	HP (métrico)
Watts	$1,433 \times 10^{-2}$	Quilogramas-caloria / minuto
Watts	1×10^{-3}	Quilowatts
Watts (abs.)	1	Joules / segundo
Watts-hora	3,413	Btu
Watts-hora	$3,6 \times 10^{10}$	Ergs
Watts-hora	$2,656 \times 10^3$	Libras-pé
Watts-hora	$8,605 \times 10^2$	Gramas-caloria
Watts-hora	$1,341 \times 10^{-3}$	HP-hora
Watts-hora	$8,605 \times 10^{-1}$	Quilogramas-caloria
Watts-hora	$3,672 \times 10^2$	Quilogramas-metro
Watts-hora	1×10^{-3}	Quilowatts / hora
Webers	1×10^8	Maxwells
Webers	1×10^5	Quilolines
Webers / metro quadrado	1×10^4	Gausses
Webers / metro quadrado	$6,452 \times 10^4$	Lines / polegada quadrada
Webers / metro quadrado	1×10^{-4}	Webers / centímetro quadrado
Webers / metro quadrado	$6,452 \times 10^{-4}$	Webers / polegada quadrada
Webers / polegada quadrada	$1,55 \times 10^7$	Gausses
Webers / polegada quadrada	1×10^8	Lines / polegada quadrada
Webers / polegada quadrada	$1,55 \times 10^{-1}$	Webers / centímetro quadrado
Webers / polegada quadrada	$1,55 \times 10^3$	Webers / metro quadrado

Apêndice H

Associações de classe

Associações de classe diversas

ALEMANHA

Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt eV. (AgPU)
(Grupo de Trabalho em PVC e Meio Ambiente)

Am Hofgarten 1-2

D-53113 Bonn

Fone: +49-228-917-830

Fax: +49-228-538-9594

E-mail: agpu@agpu.com

Internet: www.agpu.com

Federation of European Plastic Window Manufacturers (EPW)
(Federação dos Fabricantes Europeus de Esquadrias em Plástico)

Walter Kolb Str. 1-7

D-60594 Frankfurt/Main

Fone: +49-69-955054-0

Fax: +49-69-955054-11

E-mail: epw@window.de

Internet: www.window.de

German Plastics and Rubber Machinery Association (VDMA)
(Associação Alemã de Máquinas para Plásticos e Borrachas)

Lyoner Strasse 18

60528 Frankfurt/Main

Fone: +49-69-66-031-832

Fax: +49-69-66-031-840

E-mail: guk@vdma.org

Internet: www.vdma.org

Institute of Plastic Technology and Plastic Machinery
(Instituto de Tecnologia e Maquinário para Plástico)

Schutzenbahn 70

45127 Essen

Fone: +49-201-183-2902

Fax: +49-201-183-2877

E-mail: ikquadrat@uni-essen.de

Internet: www.ikquadrat.uni-essen.de

Plastics and Rubber Machinery Association within VDMA
(Associação de Maquinário para Plástico e Borracha na VDMA)
Lyoner Strasse 18
60528 Frankfurt
Fone: +49-69-66-031-832
Fax: +49-69-66-031-840
E-mail: guk@vdma.org
Internet: www.vdma.org

ARGENTINA

Câmara Argentina da Indústria Plástica
Jeronimo Salguero 1939
1425 Buenos Aires
Fone: +54-11-4821-9603
Fax: +54-11-4826-5480
E-mail: caip@caip.org.ar
Internet: www.caip.org.ar

AUSTRÁLIA

Vinyl Council of Australia
(Instituto Australiano do PVC)
P. O. Box 211
Richmond, Victoria 3121
Fone: +61-3-9368-4856
Fax: +61-3-9396-2267
E-mail: info@vinyl.org.au
Internet: www.vinyl.org.au

ÁUSTRIA

European Association Plastics of Recycling and Recovery
Organisations (EPRO)
(Associação Europeia de Recuperação de Plásticos)
Rue du Commerce 31
B-1000 Bruxelles
Fone: +32-2-456-8449
Fax: +32-2-456-8339
E-mail: epro@epro-plasticsrecycling.org
Internet: www.eupro-plasticsrecycling.org

BÉLGICA

Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME)
(Associação dos Fabricantes de Plásticos Europeus)
Ave. E. Van Nieuwenhuysse 4
P. O. Box 3
B-1160 Bruxelas
Fone: +32-2-676-1732
Fax: +32-2-675-3935
E-mail: info@plasticseurope.org
Internet: www.apme.org

**European Automotive Trim Suppliers (EATS)
(Associação Europeia dos Fornecedores de Acabamentos
Automobilísticos)**

Ave. de Cortenbergh 66
P. O. Box 8
B-1040 Bruxelas
Fone: +32-2-732-4124
Fax: +32-2-732-4218
E-mail: ms.cms@cbcfree.net

**European Council for Plasticisers and Intermediates (ECPI)
(Conselho Europeu para Plastificantes e Intermediários)**

Ave. E. Van Nieuwenhuysse 4, Box 1
B-1160 Bruxelas
Fone: +32-2-676-7260
Fax: +32-2-676-7392
E-mail: ccr@cefic.be
Internet: www.ecpi.org

**European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM)
(Conselho Europeu dos Produtores de PVC)**

Ave. E Van Nieuwenhuysse 4
Box 4
B-1160 Bruxelas
Fone: +32-2-676-7441
Fax: +32-2-676-7447
Internet: www.ecvm.org

**European Decorative Foils Association
(Associação Europeia de Filmes Decorativos)**

Ave. de Cortenbergh 66
P. O. Box 8
B-1040 Bruxelas
Fone: +32-2-732-4143
Fax: +32-2-732-4143

**European Plastics Converters (EuPC)
(Convertedores de Plásticos Europeus)**

Ave. de Cortenbergh 66
P. O. Box 4
B-1000 Bruxelas
Fone: +32-2-732-4124
Fax: +32-2-732-4218
E-mail: info@eupc.org
Internet: www.eupc.org

European Plastics Pipe and Fitting Association (TEPPFA)
(Associação Europeia de Tubos e Conexões de Plástico)
Ave. de Cortenbergh 66
P. O. Box 8
B-1000 Bruxelas
Fone: +32-2-736-2406
Fax: +32-2-736-5882
E-mail: info@teppfa.org
Internet: www.teppfa.com

European Plastics Recyclers (EuPR)
(Recicladores de Plásticos Europeus)
Ave. de Cortenbergh, 66
P. O. Box 8
B-1000 Bruxelas
Fone: +32-2-742-9682
Fax: +32-2-732-6312
E-mail: eupr@eupc.org
Internet: www.eupr.org

European Polyvinyl Film Manufacturers' Association (EPFMA)
(Associação Europeia dos Fabricantes de Filmes de PVC)
Ave. Louise 475/6
P. O. Box 8
B-1050 Bruxelas
Fone: +32-2-732-4124
Fax: +32-2-732-4218
E-mail: info@epfma.org
Internet: www.epfma.org

European PVC Coated Fabrics Group (EPCOAT)
(Grupo Europeu dos Fabricantes de Tecidos Recobertos com PVC)
Ave. de Cortenbergh 66
P. O. Box 4
B-1000 Bruxelas
Fone: +32-2-732-4124
Fax: +32-2-732-4218
E-mail: epcoat@epfma.org

European PVC Flooring Manufacturers Group (EPFLOOR)
(Associação Europeia de Fabricantes de Pisos de PVC)
Ave. de Cortenbergh 66
P. O. Box 4
B-1000 Bruxelas
Fone: +32-2 732-4124
Fax: +32-2-732-4218
E-mail: epfloor@eupc.org

European PVC Window Profile and Related Building Products Association (EPPA)

(Associação Européia dos Fabricantes de Perfis de PVC para Esquadrias e Produtos de Construção Civil Correlatos)

Ave. de Cortenbergh, 66

P. O. Box 4

B-1000 Bruxelas

Fone: +32-2-739-6384

Fax: +32-2-732-4218

E-mail: info@eppa-profiles.org

Internet: www.eppa-profiles.org

European Rigid PVC Film Association

(Associação Européia dos Fabricantes de Filmes de PVC Rígido)

Ave. de Cortenbergh 66

P. O. Box 4

B-1000 Bruxelas

Fone: +32-2-739-6370

Fax: +32-2-732-4143

E-mail: Joachim.Eckstein@infraserv-hoechst.com

Internet: www.plastics.net/erpa

European Stabilisers Producers Associations (ESPA)

(Associações Européias dos Produtores de Estabilizantes)

Ave. E. van Nieuwenhuysse, 4

B-1160 Bruxelas

Fone: +32-2-676-7211

Fax: +32-2-676-7301

E-mail: sfa@cefic.be

Internet: www.stabilisers.org

BRASIL

Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM)

Av. Chedid Jafet, 222 - Bloco C, 4º andar, Vila Olímpia

04551-065 São Paulo SP

Fone: (11) 2148-4700

Fax: (11) 2148-4760

Internet: www.abiquim.org.br

Associação Brasileira de Embalagem (ABRE)

Rua Oscar Freire, 379 - 15º andar, Conj. 152

01426-001 São Paulo SP

Fone: (11) 3082-9722

Fax: (11) 3081-9201

E-mail: abre@abre.org.br

Internet: www.abre.org.br

Associação Brasileira dos Fabricantes de Brinquedos (ABRINQ)

Av. Santo Amaro, 1386, 3º andar, Vila Nova Conceição
04506-001 São Paulo SP

Fone: (11) 3045-3710

Fax: (11) 3845-1561

E-mail: abrinq@abrinq.com.br

Internet: www.abrinq.com.br

Associação Brasileira dos Fabricantes de Materiais e Equipamentos para Saneamento (ASFAMAS)

Av. Rio Branco, 185 Gr. 112

20045-900 Rio de Janeiro RJ

Fone: (11) 2262-2861

Fax: (11) 2533-2861

E-mail: asfamas@ibm.net

Internet: www.asfamas.org.br

Associação Brasileira de Industrias de Componentes para Couro e Calçados (ASSINTECAL)

R. Júlio de Castilhos, 256, Centro

93510-130 Novo Hamburgo RS

Fone: (51) 584-5200

Fax: (51) 584-5201

E-mail: assintecal@assintecal.com.br

Internet: www.assintecal.org.br

Associação Brasileira da Indústria de Laminados Plásticos e Espumas Flexíveis (ABRAPLA)

Rua Visconde de Pirajá, 303, Sala 706

22410-001 Rio de Janeiro RJ

Fone: (21) 2262-1706

Fax: (21) 2240-8372

E-mail: abrapla@bighost.com.br

Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST)

Av. Paulista, 2439, 8º Andar, Conj. 81/82

01311-936 São Paulo SP

Fone: (11) 3060-9688

Fax: (11) 3060-9686

E-mail: abiplast@abiplast.org.br

Internet: www.abiplast.org.br

Associação Brasileira de Polímeros (ABPol)

Rua Germiniano da Costa, 355, Centro

Caixa Postal 490

13560-970 São Carlos SP

Fone/Fax: (16) 3374-3949

E-mail: abpol@abpol.com.br

Internet: www.abpol.com.br

Associação Sul-Americana da Indústria de Álcalis e Cloro-Soda e Derivados (CLOROSUR)

Associação Brasileira da Indústria de Álcalis e Cloro-Derivados (ABICLOR)

Rua Sabará, 566 Conj. 71/73

01239-010 São Paulo SP

Fone: (11) 3258-0497

Fax: (11) 3231-5993

E-mail: clorosur@dglnet.com.br ou abiclor@dglnet.com.br

Internet: www.clorosur.org

Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA)

Av. Brasil, 2880

13070-178 Campinas SP

Fone: (19) 3743-1900

Fax: (19) 3241-8445

E-mail: adicetea@ital.sp.gov.br

Internet: www.cetea.ital.org.br

CEDIPLAC Soluções para o Habitat Humano

Caixa Postal 26.660

05116-970 São Paulo SP

Fone: (11) 3032-1477

Fax: (11) 3032-1477

E-mail: cediplac@cediplac.org.br

Internet: www.cediplac.org.br

Instituto do PVC

R. James Watt, 142, 12º andar, Conj. 122

04576-050 São Paulo SP

Fone: (11) 5506-5211

Fax: (11) 5506-5211

E-mail: info@institutodopvc.org

Internet: www.institutodopvc.org

Instituto Nacional do Plástico (INP)

Av. Faria Lima, 1779, 6º andar, Conj. 62

São Paulo SP

Fone: (11) 3814-8142

Fax: (11) 3814-8604

Internet: www.plastics.org.br

Plastivida

Rua James Watt 142, 12º andar, Conj. 121

04576-050 São Paulo SP

Fone: (11) 5505-0521

Fax: (11) 5505-0521

Internet: www.plastivida.org.br

Sindicato dos Produtores de Resinas Sintéticas (SIRESP)

Av. Paulista, 1313, 8º andar, Conj. 810

01311-910 São Paulo SP

Fone: (11) 287-2619

Fax: (11) 3284-9812

E-mail: siresp@siresp.org.br

Internet: www.siresp.org.br

CANADÁ**Canadian Plastics Industry Association**

(Associação Canadense da Indústria do Plástico)

5915 Airport Rd., Suite 712

Mississauga, Ontario

L4V 1W1

Fone: +1-905-678-7405

Fax: +1-905-678-0774

Internet: www.cpia.ca

Environment & Plastics Industry Council

(Conselho de Meio Ambiente e Indústria do Plástico)

5915 Airport Rd., Suite 712

Mississauga, Ontario L4V 1W1

Fone: +1-905-678-7405

Fax: +1-905-678-0774

E-mail: rgauvin@cpia.ca

Internet: www.plastics.ca

Vinyl Council of Canada (VCC) (Instituto Canadense do PVC)

5915 Airport Rd., Suite 712

Mississauga, Ontario L4V 1W1

Fone: +1-905-678-7405

Fax: +1-905-678-0774

Internet: www.cpia.ca/StaticContent/StaticPages/vcc

CHILE**Associação Chilena de Plásticos**

Av. Andres Bello 2777, 5o Piso, Of. 507

Las Condes, Santiago

Fone: +56-2-203-3342

Fax: +56-2-203-3343

CHINA**China Plastics Processing Industry Association (Associação**

Chinesa da Indústria de Processamento de Plásticos)

6 E. Chang An Ave.

100740 Beijing

Fone: 01-512112-2413

E-mail: cppiacppia.com.cn

Internet: www.cppia.com.cn

ESPAÑA

Confederação Espanhola das Indústrias de Plástico

Coslada 18

28028 Madrid

Fone: +34-90-228-1828

Fax: +34-91-356-5628

E-mail: anaip@anaip.es

Internet: www.anaip.es

EUA

American Architectural Manufacturers Association (AAMA) (Associação Americana dos Fabricantes de Produtos para Arquitetura)

1827 Walden Office Square, Suite 550

Schaumburg, IL 60173

Fone: +1-847-303-5664

Fax: +1-847-303-5774

E-mail: webmaster@aamanet.org

Internet: www.aamanet.org

American Chemistry Council (Conselho Americano de Química)

1300 Wilson Blvd.

Arlington, VA 22209

Fone: +1-202-776-8258

Fax: +1-703-741-6000

E-mail: webmaster@acs.org

Internet: www.americanchemistry.com

American Chemical Society (Sociedade Americana de Química)

1155 Sixteenth Street, NW

Washington DC 20036

Fone: +1-202-872-4600

Fax: +1-703-741-5000

E-mail: webmaster@acs.org

Internet: www.acs.org

American Plastics Council (APC) (Conselho Americano de Plásticos)

1300 Wilson Blvd.

Arlington VA 22209

Fone: +1-703-741-5000

Fax: +1-202-296-7119

Internet: www.plastics.org

American Society for Quality
(Sociedade Americana para a Qualidade)
P.O. Box 3005
Milwaukee, WI 53201-3005
Fone: +1-414-272-8575
Fax: +1-414-272-1734
Internet: www.asq.org

American Water Works Association (AWWA)
(Associação Americana das Empresas de Água)
6666 W. Quincy Ave
Denver, CO 80235
Fone: +1-303-794-7711
Fax: +1-303-347-0804
Internet: www.awwa.org

Association of Postconsumer Plastic Recyclers (APR)
(Associação dos Recicladores de Plásticos Pós-consumo)
1300 Wilson Blvd.
Arlington, VA 22209
Fone: +1-703-741-5578
Fax: +1-703-741-5646
E-mail: cotchan@plastics.org
Internet: www.plasticsrecycling.org

Chemical Fabrics & Film Association Inc.
(Associação dos Tecidos e Filmes Sintéticos)
1300 Sumner Ave.
Cleveland, OH 44115-2851
Fone: +1-216-241-7333
Fax: +1-216-241-0105
E-mail: cffa@chemicalfabricsandfilm.com
Internet: www.chemicalfabricsandfilm.com

Chlorine Chemistry Council
(Conselho de Química do Cloro)
1300 Wilson Boulevard
Arlington, VA 22209
Fone: +1-703-741-5000
Internet: www.c3.org

Industrial Fabrics Association International (IFAI)
(Associação Internacional de Tecidos Industriais)
1801 County Rd. B W.
Roseville, MN 55113
Fone: +1-651-222-2508
Fax: +1-651-631-9334
E-mail: generalinfo@ifai.com
Internet: www.ifai.com

**National Plastics Center & Museum
(Museu e Centro Nacional do Plástico)**

210 Lancaster St.
Leominster, MA 01 453-4324
Fone: +1-978-537-9529
Fax: +1-978-537-3220
E-mail: info@plastics.museum.org
Internet: www.plasticsmuseum.org

**National Tooling & Machining Association
(Associação Nacional de Ferramentaria e Usinagem)**

9300 Livingston Rd.
Fort Washington, MD 20744
Fone: +1-301 -248-6200
Fax: +1-301-248-7104
Internet: www.ntma.org

**Plastics Institute of America, Inc.
(Instituto Americano de Plásticos)**

333 Aiken St.
Lowell, MA 01854
Fone: +1-978-934-3130
Fax: +1-978-458-4141
E-mail: info@plasticsinstitute.org
Internet: www.plasticsinstitute.org

**Polymer Processing Institute (PPI)
(Instituto do Processamento de Polímeros)**

GITC Bldg., Suite 3901, New Jersey Institute of Technology
Newark, NJ 07102-1982
Fone: +1-973-596-3267
Fax: +1-973-642-4594
E-mail: kshyun@polymer-ppi.org
Internet: www.polymers-ppi.org

**Society of Plastics Engineers (SPE)
(Sociedade dos Engenheiros de Plásticos)**

14 Fairfield Dr.
P. O. Box 403
Brookfield, CT 06804-0403
Fone: +1-203-775-0471
Fax: +1-203-775-8490
E-mail: info@4spe.org
Internet: www.4spe.org

Society of the Plastics Industry, Inc. (SPI)
(Sociedade das Indústrias de Plásticos)
1667 K St. N.W., Suite 1000
Washington, DC 20006
Fone: +1-202-974-5200
Fax: +1-202-296-7005
E-mail: blimbach@socplas.org
Internet: www.plasticsindustry.org

The Chlorine Institute, Inc.
(Instituto do Cloro)
1300 Wilson Blvd.
Arlington, VA 22209
Fone: +1-703-741-5760
Fax: +1-703-741-6068
E-mail: aonna@cl2.com
Internet: www.cl2.com

The Construction Specifications Institute
(Instituto da Especificação em Construção)
99 Canal Center Plaza, Suite 300
Alexandria VA 22301
Fone: +1-800-689-2900
Fax: +1-703-684-8436
E-mail: csi@csinet.org
Internet: www.csinet.org

The Vinyl Institute
(Instituto Norte-Americano do PVC)
1300 Wilson Blvd., Suite 800
Arlington, VA 22209
Fone: +1-703-741-5670
Fax: +1-703-741-5672
E-mail: tburns@socpias.org
Internet: www.vinylinfo.org

Toy Industry Association
(Associação dos Fabricantes de Brinquedos)
1115 Broadway, Suite 400
New York, NY 10010
Fone: +1-212-675-1141
E-mail: info@toy-tia.org
Internet: www.toy-tma.com

Uni-Bell PVC Pipe Association
(Associação dos Produtores de Tubos de PVC dos EUA)
2655 Villa Creek Drive, Suite 155
Dallas, TX 75234
Fone: +1-972-243-3902
Fax: +1-972-243-3907
E-mail: info@uni-bell.org
Internet: www.uni-bell.org

FRANÇA

Autovinyle
(Consórcio entre Fornecedores de Produtos de PVC para a
Indústria Automobilística e Montadoras na França)
69, Rue du Chevaleret
75013 Paris
Fone: +32-0-1361-0250
Fax: +32-0-1367-2018
E-mail: jan.degrees@lvm.be
Internet: www.autovinyle.com

Plasteurofilm, European Federation of Plastic Film Producers
(Federação Europeia dos Produtores de Filmes Plásticos)
Rue de Prony 65
75854 Paris Cedex 17
Fone: +33-1-4754-0130
Fax: +33-1-4754-0130
E-mail: webmaster@plasteurofilm.org
Internet: www.plasteurofilm.org

HOLANDA

Federatie Nederlandse Rubber - En Kunststoffindustrie
(Associação Holandesa da Indústria de Borracha e Plástico)
Vlietweg 16
Postbus 420
2260 AK Leidschendam
Fone: 070-3-17-5490
Fax: 070-3-17-7408
E-mail: info@nrk.nl
Internet: www.nrk.nl

ITÁLIA

Assoplast
c/o Federchimica, Via Accademia 33
20131 Milão
Fone: +39-2-268-101
Fax: +39-2-268-10311
E-mail: info@plastica.it
Internet: www.plastica.it

JAPÃO**VEC – Vinyl Environmental Council
(Instituto Japonês do PVC)**

Fone: +81-3-3297-5601

Fax: +81-3-3297-5783

E-mail: info@vec.gr.jpInternet: www.vec.gr.jp**Japan Die & Mold Industry Association (Associação Japonesa
das Indústrias de Moldes e Matrizes)**Rm. 206, Kikaishinko Bldg., 5-8 Shiba-koen, 3-Chome
Minato-ku, Tóquio

Fone: +81-3-3433-6536

Fax: +81-3-3433-6614

E-mail: jdma@jdma.netInternet: www.jdma.net**Japan Plastics Industry Federation (Federação das Indústrias
Japonesas de Plásticos)**

5-18-17 Roppongi, Minato-ku

Tóquio 106

Fone: +81-3-3586-9761

Fax: +81-3-3586-9760

E-mail: jpifsohm@mb.infoweb.ne.jpInternet: www.jpif.gr.jp**Plastic Waste Management Institute (Instituto do Gerenciamento
de Resíduos Plásticos)**

Fukide Bldg. 1-13, 4-chome, Toranomon, Minato-ku

Tóquio 105

Fone: +81-3-3437-2251

Fax: +81-3-3437-5270

PARAGUAI

CPIP Câmara Paraguaia da Indústria Plástica

Ruta Nemby 584 y Pasaje Vapor Cue

Vilia Elisa - Asunción

Fone: +59521-94-3905

Fax: +59521-94-3909

PORTUGAL**Associação Portuguesa da Indústria de Moldes (CEFAMOL)**

Av. D. Dinis, nº 17

Apartado 257

2431-903 Marinha Grande

Fone: +351-244-575150

Fax: +351-244-575159

E-mail: cefamol@mail.telepac.ptInternet: www.cefamol.pt

Associação Portuguesa de Indústrias Plásticas
Rua D. Estefania 32-2 Esq.
1000 Lisboa 1
Fone: +351-1-315-0633
Fax: +351-1-314-7760

REINO UNIDO

British Plastics Federation (Federação Britânica de Plásticos)
6 Bath Place, Rivington St.
Londres, Inglaterra EC2A 3JE
Fone: +44-207-457-5000
Fax: +44-207-457-5045
E-mail: bpf@bpf.co.uk
Internet: www.bpf.co.uk

European Plasticised PVC Film Manufacturers' Association
(Associação Europeia dos Fabricantes de Filmes de PVC Plastificado)
c/o Secretaries KPMG, Fountain Precinct, 1 Balm Green
Sheffield, Inglaterra S1 3AF
Fone: +44-1142-766-789
Fax: +44-1142-092-421

Institute of Materials, Minerals and Mining (Instituto de Materiais, Minérios e Minas)
1 Carlton House Terrace
Londres, Inglaterra SW1Y 5DB
Fone: +44-20-7451-7300
Fax: +44- 20-7839-1702
E-mail: bernie.rickinson@iom3.org
Internet: www.iom3.org

TAIWAN

Taiwan Regional Association of Synthetic Leather Industries
(Associação Regional das Indústrias de Couro Sintético)
5F, 30 Nanking W. Rd.
Taipei, Taiwan R.O.C.
Fone: +886-2-559-0204
Fax: +886-2-559-8823

URUGUAI

Associação Uruguaia das Indústrias de Plástico
Av. Gral. Rondeau 1665, Esquina Galicia
11100 Montevideo
Fone: +5982-92-3405
Fax: +5982-92-0995

Apêndice I

Sites de interesse na Internet

Institutos de normatização

Alemanha (DIN): www2.din.de
Argentina (IRAM): www.iram.com.ar
Austrália (SAI): www.standards.com.au
Áustria (ON): www.on-norm.at
Bélgica (IBN): www.ibn.be
Brasil (ABNT): www.abnt.org.br
Canadá (SCC): www.scc.ca
Chile (INN): www.inn.cl
China (SAC): www.sac.gov.cn
Colômbia (ICONTEC): www.icontec.org.co
Coréia (KATS): www.ats.go.kr
Dinamarca (DS): www.ds.dk
Equador (INEN): www.inen.gov.ec
Espanha (AENOR): www.aenor.es
Estados Unidos (ANSI): www.ansi.org
Europa (CEN - Comitê Europeu de Normatização): www.cenorm.be
Finlândia (SFS): www.sfs.fi
França (AFNOR): www.afnor.fr
Holanda (NEN): www.nen.nl
Índia (BIS): www.bis.org.in
Israel (SII): www.sii.org.il
Itália (UNI): www.uni.com
Japão (JISC): www.jisc.org
México (DGN): www.economia.gob.mx/?P=85
Noruega (NSF): www.nsf.no
Portugal (IPQ): www.ipq.pt
Reino Unido (BSI): www.bsi-global.com
Rússia (GOST R): www.gost.ru
Suécia (SIS): www.sis.se
Suíça (SNV): www.snv.ch
Uruguai (UNIT): www.unit.org.uy
Venezuela (FONDONORMA): www.fondonorma.org.ve

Sites relacionados ao cloro e ao PVC

AgPU (Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt – Grupo Alemão de Trabalho em PVC e Meio Ambiente): www.agpu.de

API PVC - und Umweltberatung (Instituto Austríaco do PVC):
www.pvc.at

Arbeitsgemeinschaft der Schweizerischen PVC-Industrie (Instituto Suíço do PVC): www.pvch.ch

Autovinyle (Consórcio de fabricantes de produtos de PVC para a indústria automobilística e montadoras francesas):
www.autovinyle.com

BPF Vinyls Group (Grupo do PVC na Federação Britânica de Plásticos): www.bpf.co.uk/bpfgroups/Vinyls_Group.cfm

Centro di Informazione sul PVC (Instituto Italiano do PVC):
www.pvcforum.it

Chlorine Chemistry Council (Conselho de Química do Cloro): www.c3.org

Clorosur (Associação Sul-Americana da Indústria de Cloro-Soda e Derivados): www.clorosur.org

CMA Phthalate Ester Panel (Painel sobre ftalatos do CMA - Associação dos Fabricantes de Produtos Químicos dos EUA):
www.phthalates.org

Centre Français d'Informations sur les Phtalates (Centro Francês de Informações sobre Ftalatos): www.phtalates.info

European Council of Vinyl Manufacturers (Conselho Europeu dos Fabricantes de PVC): www.ecvm.org

European Council for Plasticisers and Intermediates (Conselho Europeu dos Fabricantes de Plastificantes e Intermediários):
www.ecpi.org

www.DEHP-facts.com (específico sobre DOP)

www.DBP-facts.com (específico sobre DBP)

www.DINP-facts.com (específico sobre DINP)

www.BBP-facts.com (específico sobre BBP)

www.DEF-facts.com (específico sobre DEF)

www.pvc-toys.com (específico sobre brinquedos)

www.medicalplast.com (específico sobre artigos de uso médico)

www.floorplast.com (específico sobre pisos vinílicos)

www.cableplast.com (específico sobre cabos elétricos)

Informações diversas sobre PVC: www.vinylfacts.com

Informações sobre a reciclagem do PVC I: www.recyclepvc.com

Informações sobre a reciclagem do PVC II: www.recovinyl.org

Informações sobre o compromisso voluntário dos fabricantes europeus de PVC com o meio ambiente: www.pvcinitiative.com

Instituto do PVC: www.institutodopvc.org
International Council of Toy Industries: www.toy-icti.org
Japanese Plasticizer Industry Association (Associação Japonesa das Indústrias de Plastificantes): www.kasozai.gr.jp
Phthalates Information Centre – Denmark (Centro Dinamarquês de Informações sobre Ftalatos): www.phthalater.dk
Projetando com PVC: www.projetandocompvc.com.br
Profession Plastique (informações sobre PVC e plásticos na França): www.proplast.org
PVC Foro Ibérico (Instituto do PVC para Espanha e Portugal): www.foroibericopvc.com
PVC Forum (Instituto Norueguês do PVC): www.pvc-forum.com
PVC Info (Instituto Belga do PVC): www.pvcinfo.be
PVC Information Council Denmark (Insituto Dinamarquês do PVC): www.pvc.dk
PVC Plus (Informações diversas sobre PVC na Alemanha): www.pvcplus.de
Swedish PVC Forum (Instituto Sueco do PVC): www.plastkemiforetagen.se/PVC/Index.htm
The Chlorine Institute (Instituto do Cloro dos EUA): www.ci2.com
The Chlorophiles (Informações diversas sobre cloro na Europa): www.ping.be/~ping5859/index.html
The Vinyl Institute (Instituto Norte-Americano do PVC): www.vinylinstitute.org
Toy Manufacturers of America (Associação dos Fabricantes de Brinquedos dos EUA): www.toy-tma.com
Unibell PVC Pipe Association (Associação dos Fabricantes de Tubos de PVC dos EUA): www.uni-bell.org
Vinyl By Design (Informações diversas sobre o PVC na construção civil nos EUA): www.vinylbydesign.com
Vinyl Council of Australia (Instituto Australiano do PVC): www.vinyl.org.au
Vinyl Council of Canada (Instituto Canadense do PVC): www.cpia.ca/StaticContent/StaticPages/vcc/index.html
Vinyl Environmental Council – VEC (Instituto Japonês do PVC): www.vec.gr.jp
Vinyl – One material, infinite uses (Informações diversas sobre PVC na América do Norte): www.vinyl.org
Vinyl Siding Institute (Instituto Norte-Americano de Siding): www.vinylsiding.org
Vinyltoys (Informações diversas sobre brinquedos de PVC): www.vinyltoys.com

Bancos de dados de patentes para consulta

A busca de patentes consiste de diferentes tipos de informações tecnológicas que podem ser obtidas de patentes depositadas em geral, servindo como orientação segura e necessária em pesquisas de desenvolvimento. É, também, uma excelente base de dados para novos investimentos na indústria. Para uma empresa moderna, a informação tecnológica é indispensável, tanto como ferramenta para o desenvolvimento de novos produtos, como para o aperfeiçoamento dos já existentes, servindo de subsídio ao planejamento estratégico da empresa.

No Brasil a lei em vigor é a de nº 9.279 de 14 de maio de 1996. Ela regula direitos e obrigações relativos à Propriedade Industrial, que compreende a concessão de patentes de invenção e de modelo de utilidade, concessão de registro de desenho industrial e de marcas, além de repressão às falsas indicações geográficas e à concorrência desleal.

Existem sites que permitem a busca de documentos de patentes, dentre os quais destacam-se alguns dos principais e mais utilizados bancos de dados on-line:

Normas brasileiras (Instituto Nacional da Propriedade Industrial):
www.inpi.gov.br

Normas americanas (acesso pago a alguns recursos):
www.delphion.com

Normas americanas (acesso gratuito): www.freepatentsonline.com

Normas européias: www.espacenet.com

Instituições de ensino em polímeros, instituições de fomento e centros de pesquisa

Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM): www.ccdm.ufscar.br

Centro de Tecnologia da Embalagem (CETEA): www.cetea.ital.org.br

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq): www.cnpq.br

Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP): www.finep.gov.br

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP): www.fapesp.br

Instituto Adolfo Lutz: www.ial.sp.gov.br

Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA):
www.ima.ufrj.br

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT): www.ipt.br

Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL): www.ital.sp.gov.br

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp): www.unicamp.br
Universidade Estadual de Ponta Grossa: www.uepg.br
Universidade Federal da Paraíba (UFPB): www.ufpb.br
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ): www.ufrj.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS): www.ufrgs.br
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar): www.ufscar.br
Universidade Luterana do Brasil (ULBRA): www.ulbranet.com.br
Universidade de São Paulo: www.usp.br
Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP): www.univap.br

Outras associações e sites de interesse

ABAPI (Associação Brasileira dos Agentes da Propriedade Industrial): www.abapi.com.br
ABIA (Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação): www.abia.org.br
ABICALÇADOS (Associação Brasileira das Indústrias de Calçados): www.abicalcados.com.br
ABIEF (Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis): www.abief.com.br
ABIMAQ (Associação Brasileira da Indústria de Máquinas e Equipamentos): www.abimaq.org.br
ABINEE (Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica): www.abinee.org.br
ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico): www.abiplast.org.br
ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química: www.abiquim.org.br
ABPol - Associação Brasileira de Polímeros (ABPol): www.abpol.com.br
ABRE (Associação Brasileira de Embalagem): www.abre.org.br
ABRINQ (Associação Brasileira dos Fabricantes de Brinquedos): www.abrinq.com.br
ASSINTECAL (Associação Brasileira da Indústria de Componentes para Couro e Calçados): www.assintecal.org.br
Brasil Plastics on the Internet (show-room interativo com empresas do mercado brasileiro do plástico): www.plastico.com.br
CEDIPLAC (Soluções para o Habitat Humano): www.cediplac.org.br
CEMPRE (Compromisso Empresarial para a Reciclagem): www.cempre.org.br

- Chemical Manufacturers Association (Associação dos Fabricantes de Produtos Químicos dos EUA): <http://es.epa.gov/techinfo/facts/cma/cma.html>
- Clube do Plástico (fórum para troca de mensagens técnicas sobre plásticos e polímeros em geral): www.egroups.com/group/Clube-do-Plastico
- FDA - Food and Drug Administration (Administração de Alimentos e Fármacos dos EUA): www.fda.gov
- Habitat for Humanity International (organização não governamental ligada à área de habitação): www.habitat.org
- ILI (site de acesso a normas nacionais e internacionais, incluindo ASTM, ISO, DIN, NBR e JIS): www.ili-info.com
- INP (Instituto Nacional do Plástico): www.plastics.org.br
- Macrogalleria (curso de Ciência dos Polímeros na Internet, em português): www.pslc.ws/portug/
- MatWeb.com (banco de dados para consulta de propriedades de materiais diversos): www.matweb.com
- Plastics Zone (página sobre injeção e simulação de processo de injeção de termoplásticos): www.plasticszone.com
- Plastivida: www.plastivida.org.br
- Polymer-Search.com (pesquisa de informações sobre polímeros): www.polymer-search.com
- RAPRA (centro de caracterização e banco de dados diversos sobre polímeros): www.rapra.net
- Recursos Básicos sobre Plásticos e Polímeros (página com uma série de links para diversos artigos sobre polímeros e ciência dos polímeros): www.gorni.eng.br/textpol.html
- Sindicel/ABC (Sindicato da Indústria de Condutores Elétricos, Trefilação e Laminação de Metais Não-Ferrosos do Estado de São Paulo): www.sindicelabc.org.br
- SpecialChem (pesquisa sobre fornecedores de diversos aditivos): www.specialchem.com
- Strictly Extrusion (fórum de discussão de assuntos relacionados à extrusão de plásticos em geral, incluindo PVC): www.strictly-extrusion.com
- Underwriters Laboratories (UL): www.ul.com
- Webelements (tabela periódica eletrônica): www.webelements.com

Endereços atualizados em 15 de março de 2006.

Apêndice J

Tabela periódica

Adaptado de www.webelements.com.

PERÍODOS																																																					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																				
1 H	2 He											3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																								
2 G	3 R	4 U	5 P	6 O	7 S	Metais de transição						13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																																				
3 U	4 P	5 O	6 S	7 G	8 R	9 L	10 B	11 C	12 N	13 O	14 F	15 Ne	16 Na	17 Mg	18 Al	19 Si	20 P	21 S	22 Cl	23 Ar	24 K	25 Ca	26 Sc	27 Ti	28 V	29 Cr	30 Mn	31 Fe	32 Co	33 Ni	34 Cu	35 Zn	36 Ga	37 Ge	38 As	39 Se	40 Br	41 Kr															
4 O	5 S	6 G	7 L	8 B	9 C	10 N	11 O	12 F	13 Ne	14 Na	15 Mg	16 Al	17 Si	18 P	19 S	20 Cl	21 Ar	22 K	23 Ca	24 Sc	25 Ti	26 V	27 Cr	28 Mn	29 Fe	30 Co	31 Ni	32 Cu	33 Zn	34 Ga	35 Ge	36 As	37 Se	38 Br	39 Kr	40 Rb	41 Sr	42 Y	43 Zr	44 Nb	45 Mo	46 Tc	47 Ru	48 Rh	49 Pd	50 Ag	51 Cd	52 In	53 Sn	54 Sb	55 Te	56 I	57 Xe
5 S	6 G	7 L	8 B	9 C	10 N	11 O	12 F	13 Ne	14 Na	15 Mg	16 Al	17 Si	18 P	19 S	20 Cl	21 Ar	22 K	23 Ca	24 Sc	25 Ti	26 V	27 Cr	28 Mn	29 Fe	30 Co	31 Ni	32 Cu	33 Zn	34 Ga	35 Ge	36 As	37 Se	38 Br	39 Kr	40 Rb	41 Sr	42 Y	43 Zr	44 Nb	45 Mo	46 Tc	47 Ru	48 Rh	49 Pd	50 Ag	51 Cd	52 In	53 Sn	54 Sb	55 Te	56 I	57 Xe	
6 S	7 L	8 B	9 C	10 N	11 O	12 F	13 Ne	14 Na	15 Mg	16 Al	17 Si	18 P	19 S	20 Cl	21 Ar	22 K	23 Ca	24 Sc	25 Ti	26 V	27 Cr	28 Mn	29 Fe	30 Co	31 Ni	32 Cu	33 Zn	34 Ga	35 Ge	36 As	37 Se	38 Br	39 Kr	40 Rb	41 Sr	42 Y	43 Zr	44 Nb	45 Mo	46 Tc	47 Ru	48 Rh	49 Pd	50 Ag	51 Cd	52 In	53 Sn	54 Sb	55 Te	56 I	57 Xe		
7 S	8 L	9 B	10 C	11 N	12 O	13 F	14 Ne	15 Na	16 Mg	17 Al	18 Si	19 P	20 S	21 Cl	22 Ar	23 K	24 Ca	25 Sc	26 Ti	27 V	28 Cr	29 Mn	30 Fe	31 Co	32 Ni	33 Cu	34 Zn	35 Ga	36 Ge	37 As	38 Se	39 Br	40 Kr	41 Rb	42 Sr	43 Y	44 Zr	45 Nb	46 Mo	47 Tc	48 Ru	49 Rh	50 Pd	51 Ag	52 Cd	53 In	54 Sn	55 Sb	56 Te	57 I	58 Xe		
8 S	9 L	10 B	11 C	12 N	13 O	14 F	15 Ne	16 Na	17 Mg	18 Al	19 Si	20 P	21 S	22 Cl	23 Ar	24 K	25 Ca	26 Sc	27 Ti	28 V	29 Cr	30 Mn	31 Fe	32 Co	33 Ni	34 Cu	35 Zn	36 Ga	37 Ge	38 As	39 Se	40 Br	41 Kr	42 Rb	43 Sr	44 Y	45 Zr	46 Nb	47 Mo	48 Tc	49 Ru	50 Rh	51 Pd	52 Ag	53 Cd	54 In	55 Sn	56 Sb	57 Te	58 I	59 Xe		
9 S	10 L	11 B	12 C	13 N	14 O	15 F	16 Ne	17 Na	18 Mg	19 Al	20 Si	21 P	22 S	23 Cl	24 Ar	25 K	26 Ca	27 Sc	28 Ti	29 V	30 Cr	31 Mn	32 Fe	33 Co	34 Ni	35 Cu	36 Zn	37 Ga	38 Ge	39 As	40 Se	41 Br	42 Kr	43 Rb	44 Sr	45 Y	46 Zr	47 Nb	48 Mo	49 Tc	50 Ru	51 Rh	52 Pd	53 Ag	54 Cd	55 In	56 Sn	57 Sb	58 Te	59 I	60 Xe		
10 S	11 L	12 B	13 C	14 N	15 O	16 F	17 Ne	18 Na	19 Mg	20 Al	21 Si	22 P	23 S	24 Cl	25 Ar	26 K	27 Ca	28 Sc	29 Ti	30 V	31 Cr	32 Mn	33 Fe	34 Co	35 Ni	36 Cu	37 Zn	38 Ga	39 Ge	40 As	41 Se	42 Br	43 Kr	44 Rb	45 Sr	46 Y	47 Zr	48 Nb	49 Mo	50 Tc	51 Ru	52 Rh	53 Pd	54 Ag	55 Cd	56 In	57 Sn	58 Sb	59 Te	60 I	61 Xe		
11 S	12 L	13 B	14 C	15 N	16 O	17 F	18 Ne	19 Na	20 Mg	21 Al	22 Si	23 P	24 S	25 Cl	26 Ar	27 K	28 Ca	29 Sc	30 Ti	31 V	32 Cr	33 Mn	34 Fe	35 Co	36 Ni	37 Cu	38 Zn	39 Ga	40 Ge	41 As	42 Se	43 Br	44 Kr	45 Rb	46 Sr	47 Y	48 Zr	49 Nb	50 Mo	51 Tc	52 Ru	53 Rh	54 Pd	55 Ag	56 Cd	57 In	58 Sn	59 Sb	60 Te	61 I	62 Xe		
12 S	13 L	14 B	15 C	16 N	17 O	18 F	19 Ne	20 Na	21 Mg	22 Al	23 Si	24 P	25 S	26 Cl	27 Ar	28 K	29 Ca	30 Sc	31 Ti	32 V	33 Cr	34 Mn	35 Fe	36 Co	37 Ni	38 Cu	39 Zn	40 Ga	41 Ge	42 As	43 Se	44 Br	45 Kr	46 Rb	47 Sr	48 Y	49 Zr	50 Nb	51 Mo	52 Tc	53 Ru	54 Rh	55 Pd	56 Ag	57 Cd	58 In	59 Sn	60 Sb	61 Te	62 I	63 Xe		
13 S	14 L	15 B	16 C	17 N	18 O	19 F	20 Ne	21 Na	22 Mg	23 Al	24 Si	25 P	26 S	27 Cl	28 Ar	29 K	30 Ca	31 Sc	32 Ti	33 V	34 Cr	35 Mn	36 Fe	37 Co	38 Ni	39 Cu	40 Zn	41 Ga	42 Ge	43 As	44 Se	45 Br	46 Kr	47 Rb	48 Sr	49 Y	50 Zr	51 Nb	52 Mo	53 Tc	54 Ru	55 Rh	56 Pd	57 Ag	58 Cd	59 In	60 Sn	61 Sb	62 Te	63 I	64 Xe		
14 S	15 L	16 B	17 C	18 N	19 O	20 F	21 Ne	22 Na	23 Mg	24 Al	25 Si	26 P	27 S	28 Cl	29 Ar	30 K	31 Ca	32 Sc	33 Ti	34 V	35 Cr	36 Mn	37 Fe	38 Co	39 Ni	40 Cu	41 Zn	42 Ga	43 Ge	44 As	45 Se	46 Br	47 Kr	48 Rb	49 Sr	50 Y	51 Zr	52 Nb	53 Mo	54 Tc	55 Ru	56 Rh	57 Pd	58 Ag	59 Cd	60 In	61 Sn	62 Sb	63 Te	64 I	65 Xe		
15 S	16 L	17 B	18 C	19 N	20 O	21 F	22 Ne	23 Na	24 Mg	25 Al	26 Si	27 P	28 S	29 Cl	30 Ar	31 K	32 Ca	33 Sc	34 Ti	35 V	36 Cr	37 Mn	38 Fe	39 Co	40 Ni	41 Cu	42 Zn	43 Ga	44 Ge	45 As	46 Se	47 Br	48 Kr	49 Rb	50 Sr	51 Y	52 Zr	53 Nb	54 Mo	55 Tc	56 Ru	57 Rh	58 Pd	59 Ag	60 Cd	61 In	62 Sn	63 Sb	64 Te	65 I	66 Xe		
16 S	17 L	18 B	19 C	20 N	21 O	22 F	23 Ne	24 Na	25 Mg	26 Al	27 Si	28 P	29 S	30 Cl	31 Ar	32 K	33 Ca	34 Sc	35 Ti	36 V	37 Cr	38 Mn	39 Fe	40 Co	41 Ni	42 Cu	43 Zn	44 Ga	45 Ge	46 As	47 Se	48 Br	49 Kr	50 Rb	51 Sr	52 Y	53 Zr	54 Nb	55 Mo	56 Tc	57 Ru	58 Rh	59 Pd	60 Ag	61 Cd	62 In	63 Sn	64 Sb	65 Te	66 I	67 Xe		
17 S	18 L	19 B	20 C	21 N	22 O	23 F	24 Ne	25 Na	26 Mg	27 Al	28 Si	29 P	30 S	31 Cl	32 Ar	33 K	34 Ca	35 Sc	36 Ti	37 V	38 Cr	39 Mn	40 Fe	41 Co	42 Ni	43 Cu	44 Zn	45 Ga	46 Ge	47 As	48 Se	49 Br	50 Kr	51 Rb	52 Sr	53 Y	54 Zr	55 Nb	56 Mo	57 Tc	58 Ru	59 Rh	60 Pd	61 Ag	62 Cd	63 In	64 Sn	65 Sb	66 Te	67 I	68 Xe		
18 S	19 L	20 B	21 C	22 N	23 O	24 F	25 Ne	26 Na	27 Mg	28 Al	29 Si	30 P	31 S	32 Cl	33 Ar	34 K	35 Ca	36 Sc	37 Ti	38 V	39 Cr	40 Mn	41 Fe	42 Co	43 Ni	44 Cu	45 Zn	46 Ga	47 Ge	48 As	49 Se	50 Br	51 Kr	52 Rb	53 Sr	54 Y	55 Zr	56 Nb	57 Mo	58 Tc	59 Ru	60 Rh	61 Pd	62 Ag	63 Cd	64 In	65 Sn	66 Sb	67 Te	68 I	69 Xe		
19 S	20 L	21 B	22 C	23 N	24 O	25 F	26 Ne	27 Na	28 Mg	29 Al	30 Si	31 P	32 S	33 Cl	34 Ar	35 K	36 Ca	37 Sc	38 Ti	39 V	40 Cr	41 Mn	42 Fe	43 Co	44 Ni	45 Cu	46 Zn	47 Ga	48 Ge	49 As	50 Se	51 Br	52 Kr	53 Rb	54 Sr	55 Y	56 Zr	57 Nb	58 Mo	59 Tc	60 Ru	61 Rh	62 Pd	63 Ag	64 Cd	65 In	66 Sn	67 Sb	68 Te	69 I	70 Xe		
20 S	21 L	22 B	23 C	24 N	25 O	26 F	27 Ne	28 Na	29 Mg	30 Al	31 Si	32 P	33 S	34 Cl	35 Ar	36 K	37 Ca	38 Sc	39 Ti	40 V	41 Cr	42 Mn	43 Fe	44 Co	45 Ni	46 Cu	47 Zn	48 Ga	49 Ge	50 As	51 Se	52 Br	53 Kr	54 Rb	55 Sr	56 Y	57 Zr	58 Nb	59 Mo	60 Tc	61 Ru	62 Rh	63 Pd	64 Ag	65 Cd	66 In	67 Sn	68 Sb	69 Te	70 I	71 Xe		
21 S	22 L	23 B	24 C	25 N	26 O	27 F	28 Ne	29 Na	30 Mg	31 Al	32 Si	33 P	34 S	35 Cl	36 Ar	37 K	38 Ca	39 Sc	40 Ti	41 V	42 Cr	43 Mn	44 Fe	45 Co	46 Ni	47 Cu	48 Zn	49 Ga	50 Ge	51 As	52 Se	53 Br	54 Kr	55 Rb	56 Sr	57 Y	58 Zr	59 Nb	60 Mo	61 Tc	62 Ru	63 Rh	64 Pd	65 Ag	66 Cd	67 In	68 Sn	69 Sb	70 Te	71 I	72 Xe		
22 S	23 L	24 B	25 C	26 N	27 O	28 F	29 Ne	30 Na	31 Mg	32 Al	33 Si	34 P	35 S	36 Cl	37 Ar	38 K	39 Ca	40 Sc	41 Ti	42 V	43 Cr	44 Mn	45 Fe	46 Co	47 Ni	48 Cu	49 Zn	50 Ga	51 Ge	52 As	53 Se	54 Br	55 Kr	56 Rb	57 Sr	58 Y	59 Zr	60 Nb	61 Mo	62 Tc	63 Ru	64 Rh	65 Pd	66 Ag	67 Cd	68 In	69 Sn	70 Sb	71 Te	72 I	73 Xe		
23 S	24 L	25 B	26 C	27 N	28 O	29 F	30 Ne	31 Na	32 Mg	33 Al	34 Si	35 P	36 S	37 Cl	38 Ar	39 K	40 Ca	41																																			

Número atômico	Símbolo	Nome do elemento	Massa atômica (g/mol)	Ponto de fusão (K)*	Ponto de ebulição (K)*	Estado físico (298 K)	Densidade do sólido (g/cm ³)
1	H	Hidrogênio	1,00794	14,025	20,268	gasoso	0,0000899
2	He	Hélio	4,002602	0,95	4,22	gasoso	-
3	Li	Lítio	6,941	453,69	1615	sólido	0,535
4	Be	Berílio	9,012182	1.560	2742	sólido	1,848
5	B	Boro	10,811	2.349	4200	sólido	2,46
6	C	Carbono	12,0107	3.800	4300	sólido	2,267
7	N	Nitrogênio	14,00674	63,05	77,36	gasoso	-
8	O	Oxigênio	15,9994	54,8	90,2	gasoso	-
9	F	Flúor	18,9984032	53,53	85,03	gasoso	-
10	Ne	Neônio	20,1797	24,56	27,07	gasoso	-
11	Na	Sódio	22,98977	370,87	1.156	sólido	0,968
12	Mg	Magnésio	24,305	923	1.363	sólido	1,737
13	Al	Alumínio	26,98153	933,7	2.792	sólido	2,702
14	Si	Silício	28,0855	1.687	3.173	sólido	2,33
15	P	Fósforo	30,973762	317,3	550	sólido	1,823
16	S	Enxofre	32,006	388,36	717,87	sólido	1,96
17	Cl	Cloro	35,4527	171,6	239,11	gasoso	-
18	Ar	Argônio	39,948	83,8	87,3	gasoso	-
19	K	Potássio	39,0983	336,8	1.032	sólido	0,856
20	Ca	Cálcio	40,078	1.115	1.757	sólido	1,55
21	Sc	Escândio	44,95591	1.814	3.103	sólido	2,985
22	Ti	Titânio	47,867	1.941	3.560	sólido	4,507
23	V	Vanádio	50,9415	2.183	3.680	sólido	6,11
24	Cr	Cromo	51,9961	2.180	2.944	sólido	7,14
25	Mn	Manganês	54,938049	1.519	2.334	sólido	7,47
26	Fe	Ferro	55,845	1.811	3.134	sólido	7,874
27	Co	Cobalto	58,9332	1.768	3.200	sólido	8,9
28	Ni	Níquel	58,6934	1.728	3.186	sólido	8,908
29	Cu	Cobre	63,546	1.357,77	3.200	sólido	8,92
30	Zn	Zinco	65,39	692,68	1.180	sólido	7,14
31	Ga	Gálio	69,723	302,91	2.477	sólido	5,907
32	Ge	Germânio	72,61	1.211,4	3.093	sólido	5,323
33	As	Arsênio	74,9216	1.090	887	sólido	5727
34	Se	Selênio	78,96	494	958	sólido	4,819
35	Br	Bromo	79,904	265,8	332	sólido	-
36	Kr	Criptônio	83,8	115,79	119,93	gasoso	-
37	Rb	Rubídeo	84,4658	312,46	961	sólido	1,532
38	Sr	Estrôncio	87,62	1.050	1.655	sólido	2,63

* Temperatura em Kelvin (°C = K - 273,15).

(continua)

(continuação)

Número atômico	Símbolo	Nome do elemento	Massa atômica (g/mol)	Ponto de fusão (K)*	Ponto de ebulição (K)*	Estado físico (298 K)	Densidade do sólido (g/cm ³)
39	Yb	Ítrio	88,90585	1.799	3.609	sólido	4,472
40	Zr	Zircônio	91,224	2.128	4.682	sólido	6,511
41	Nb	Nióbio	92,90638	2.750	5.017	sólido	8,57
42	Mo	Molibdênio	95,94	2.896	4.912	sólido	10,28
43	Tc	Tecnécio	98**	2.430	4.538	sólido	11,5
44	Ru	Rutênio	101,07	2.607	4.423	sólido	12,37
45	Rh	Ródio	102,9055	2.237	3.968	sólido	12,45
46	Pd	Paládio	106,42	1.828,05	3.236	sólido	12,023
47	Ag	Prata	107,8682	1.234,93	2.435	sólido	10,49
48	Cd	Cádmio	112,411	594,22	1.040	sólido	8,65
49	In	Índio	114,818	429,75	2.345	sólido	7,31
50	Sn	Estanho	118,71	505,08	2.875	sólido	7,31
51	Sb	Antimônio	121,76	903,78	1.860	sólido	6,697
52	Te	Telúrio	127,6	722,66	1.261	sólido	6,24
53	I	Iodo	126,90447	113	184,35	sólido	-
54	Xe	Xenônio	131,29	-111,9	-107,1	gasoso	-
55	Cs	Césio	132,90447	301,59	944	sólido	1,873
56	Ba	Bário	137,327	1.000	2.143	sólido	3,51
57	La	Lantânio	138,9055	1.193	3.743	sólido	6,146
58	Ce	Cério	140,116	1.068	3.633	sólido	6,689
59	Pr	Praseodímio	140,90765	1.208	3.563	sólido	6,64
60	Nd	Neodímio	144,24	1.297	3.373	sólido	6,8
61	Pm	Promécio	145*	1.373	3.273	sólido	7,264
62	Sm	Samário	150,36	1.345	2.076	sólido	7,353
63	Eu	Európio	151,964	1.099	1.800	sólido	5,244
64	Gd	Gadolínio	157,25	1.585	3.523	sólido	7,901
65	Tb	Térbio	158,92534	1.629	3.503	sólido	8,219
66	Dy	Disprósio	162,5	1.680	2.840	sólido	8,551
67	Ho	Hólmio	164,93032	1.734	2.993	sólido	8,795
68	Er	Érbio	167,26	1.770	3.141	sólido	9,066
69	Tm	Túlio	168,93421	1.818	2.223	sólido	9,321
70	Yb	Ítrio	173,04	1.097	1.469	sólido	6,57
71	Lu	Lutécio	174,967	1.925	3.675	sólido	9,841
72	Hf	Háfnio	178,49	2.506	4.876	sólido	13,31
73	Ta	Tântalo	180,9479	3.290	5.731	sólido	16,65
74	W	Tungstênio	183,84	3.695	5.828	sólido	19,25
75	Re	Rênio	186,207	3.459	5.869	sólido	21,02

* Temperatura em Kelvin ($^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273,15$).

** Isótopo mais estável.

(continua)

(continuação)

Número atômico	Símbolo	Nome do elemento	Massa atômica (g/mol)	Ponto de fusão (K)*	Ponto de ebulição (K)*	Estado físico (298 K)	Densidade do sólido (g/cm ³)
76	Os	Ósmio	190,23	3.306	5.285	sólido	22,61
77	Ir	Írídio	192,217	2.739	4.701	sólido	22,65
78	Pt	Platina	195,078	2.041,4	4.098	sólido	21,09
79	Au	Ouro	196,96655	1.337,33	3.129	sólido	19,3
80	Hg	Mercúrio	200,59	234,32	629,88	líquido	13,546
81	Tl	Tálio	204,3833	577	1746	sólido	11,85
82	Pb	Chumbo	207,2	600,61	2.022	sólido	11,34
83	Bi	Bismuto	208,98038	544,4	1.837	sólido	9,78
84	Po	Polônio	210**	527	1.235	sólido	9,196
85	At	Astato	210**	575	-	sólido	-
86	Rn	Radônio	222**	202	211,3	gasoso	-
87	Fr	Frâncio	223,0197**	300	950	líquido	não tabelado
88	Ra	Rádio	226,02**	973,2	1.413	sólido	5
89	Ac	Actínio	227	1.323	3.573	sólido	10,07
90	Th	Tório	232,0381	2.115	5.093	sólido	11,724
91	Pa	Protactínio	231,03588	1.841	4.500	sólido	15,37
92	U	Urânio	238,0289	1.405,3	4.200	sólido	19,05
93	Np	Netúnio	237**	910	4.273	sólido	20,45
94	Pu	Plutônio	244**	912,5	3.503	sólido	19,816
95	Am	Americío	243**	1.449	2.880	sólido	-
96	Cm	Cúrio	247**	1.613	3.383	sólido	13,51
97	Bk	Berquélio	247**	1.259	-	sólido	14,78
98	Cf	Califórnio	251**	1.173	-	sólido	-
99	Es	Einstênio	252**	1.133	-	sólido	-
100	Fm	Férmio	257**	1.800	-	suposto sólido	-
101	Md	Mendelévio	258**	1.100	-	suposto sólido	-
102	No	Nobélio	259**	1.100	-	suposto sólido	-
103	Lr	Laurêncio	262**	1.900	-	suposto sólido	-
104	Rf	Ruterfórdio	261,11**	-	-	suposto sólido	-
105	Db	Dúbnio	262,11**	-	-	suposto sólido	-
106	Sg	Seabórgio	266**	-	-	suposto sólido	-

* Temperatura em Kelvin ($^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273,15$).

** Isótopo mais estável.

(continua)

(continuação)

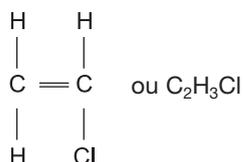
Número atômico	Símbolo	Nome do elemento	Massa atômica (g/mol)	Ponto de fusão (K)*	Ponto de ebulição (K)*	Estado físico (298 K)	Densidade do sólido (g/cm ³)
107	Bh	Bóhrío	264**	-	-	suposto sólido	-
108	Hs	Hássio	269**	-	-	suposto sólido	-
109	Mt	Meitenério	268**	-	-	suposto sólido	-
110	Ds	Darmstádio	281**	-	-	suposto sólido	-
111	Rg	Roentgênio	272**	-	-	suposto sólido	-
112	Uub	Unúbio	285**	-	-	suposto sólido	-
113	Uut	Unúnrio	284**	-	-	suposto sólido	-
114	Uuq	Ununquádrío	289**	-	-	suposto sólido	-
115	Uup	Unumpêntío	288**	-	-	suposto sólido	-
116	Uun	Ununhêxío	292**	-	-	suposto sólido	-

* Temperatura em Kelvin ($^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273,15$).

** Isótopo mais estável.

Exemplo de cálculo de massa atômica

Cálculo da massa atômica do monômero cloreto de vinila (MVC), cuja estrutura química é:



Para realizar o cálculo da massa atômica do MVC, basta somar a massa atômica de cada um dos constituintes da molécula, de acordo com os valores fornecidos na tabela. Neste caso,

$$\begin{aligned}
 \text{Massa atômica} &= 2 \text{ carbonos} + 3 \text{ hidrogênios} + 1 \text{ cloro} \\
 &= 2 \times 12,0107 + 3 \times 1,00794 + 1 \times 35,4527 \\
 &= 62,50 \text{ g/mol}
 \end{aligned}$$

Entendendo a tabela periódica

A tabela periódica mostra a semelhança entre dois ou mais elementos. Quando observadas as propriedades dos elementos, nota-se a semelhança entre algumas. Essas semelhanças se repetem em intervalos, sempre relacionados ao número atômico. Por exemplo, para o grupo 2 da tabela periódica:

Nº atômico	Elemento	Configuração eletrônica
2	He	1s ²
4	Be	[He].2s ²
12	Mg	[Ne].3s ²
20	Ca	[Ar].4s ²
38	Sr	[Kr].5s ²
56	Ba	[Xe].6s ²
88	Ra	[Rn].7s ²

Observa-se, para o grupo 2, que todos os elementos apresentam a configuração eletrônica com o orbital s totalmente preenchido em intervalos regulares (intervalos periódicos), à medida que o número atômico vai aumentando. Pode-se observar que as configurações eletrônicas desses elementos são semelhantes, o que os leva a serem quimicamente semelhantes.

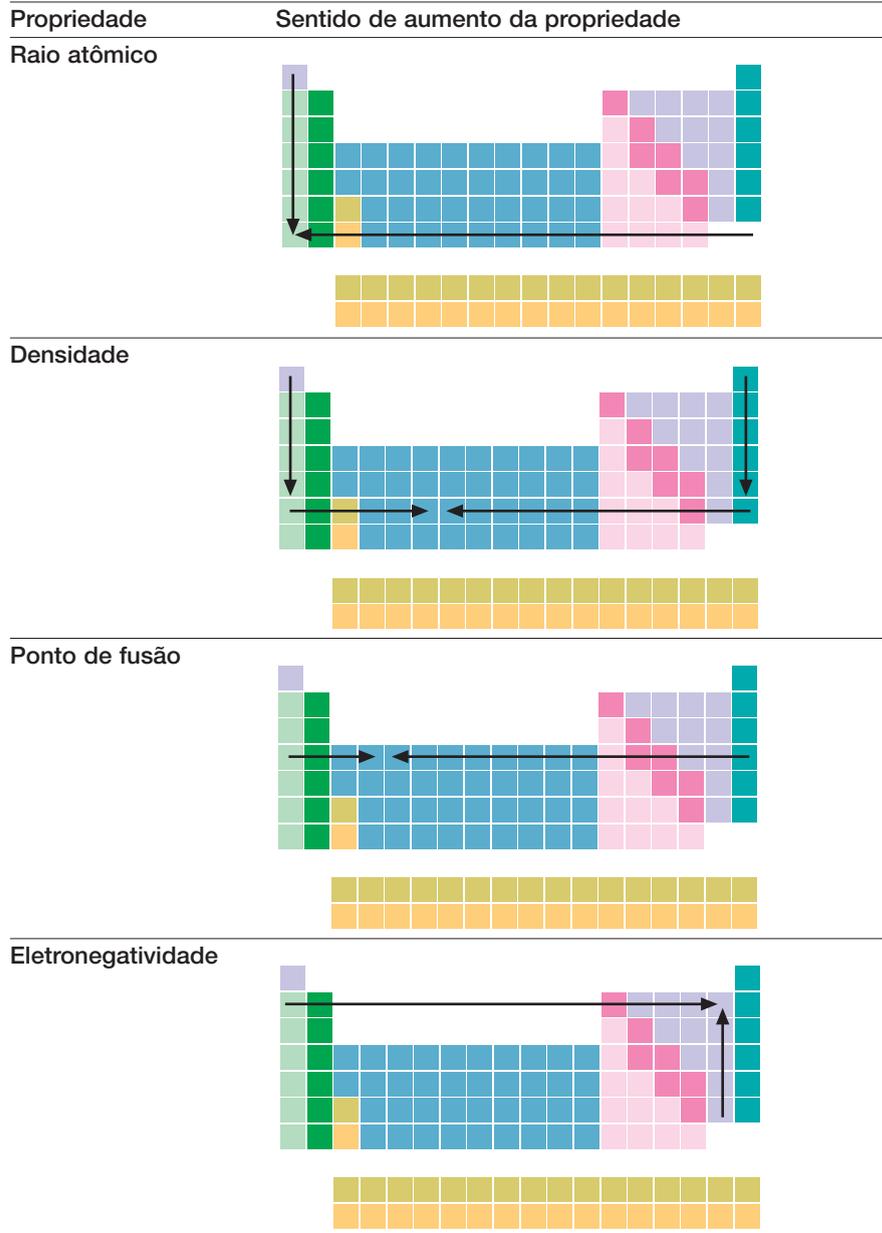
A lei periódica

“As propriedades físicas e químicas dos elementos são funções periódicas de seus números atômicos”.

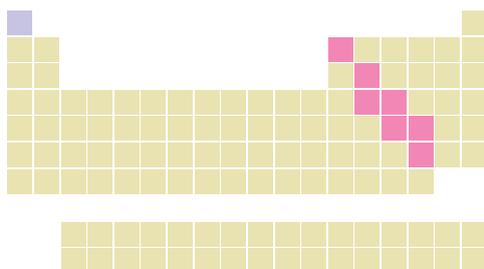
Na tabela periódica os elementos estão arranjados horizontalmente, em seqüência numérica, de acordo com seus números atômicos, resultando disto o aparecimento de sete linhas horizontais ou períodos. Cada período, à exceção do primeiro, começa com um metal e termina com um gás nobre. Os períodos diferem em comprimento, variando de 2 elementos no mais curto a 32 elementos no mais longo.

São formadas as linhas verticais dos elementos pelas estruturas similares da camada externa, tal como exemplificado para o grupo 2. Estas colunas são denominadas grupos. Em alguns deles, os elementos estão relacionados tão intimamente em suas propriedades que são denominados de famílias. O grupo 2, por exemplo, é conhecido como sendo a família dos metais alcalinos terrosos.

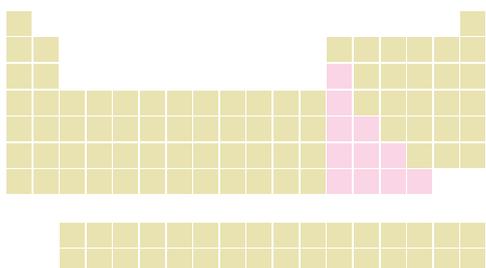
Exemplos de algumas propriedades periódicas dos elementos e sua relação com a configuração da tabela periódica



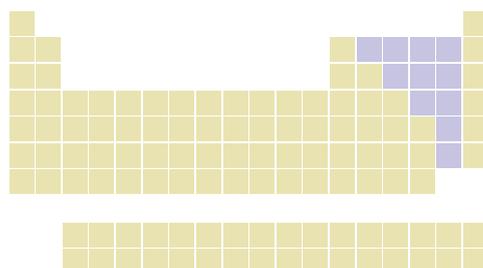
Os metalóides ou semi-metais



A diagonal de elementos que se inicia no boro, passando pelo silício, germânio, arsênio, antimônio, telúrio e polônio separa os elementos à direita em não-metais e à esquerda em metais. Os elementos pertencentes à diagonal são os metalóides, que apresentam propriedades intermediárias entre os metais e os não-metais.

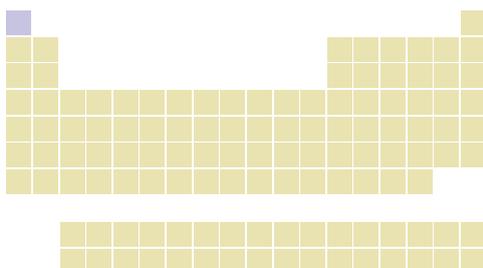


Os metais



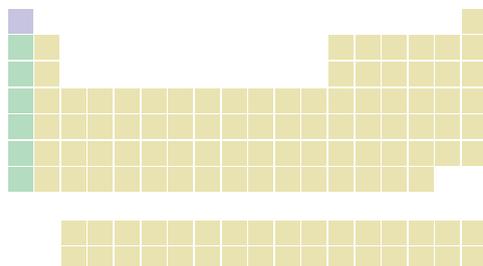
Os não-metais

O hidrogênio



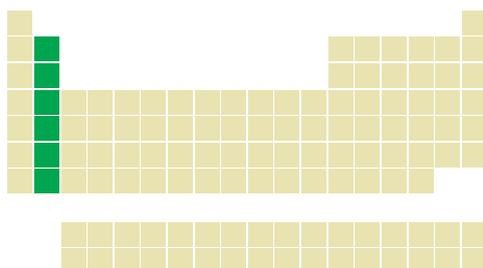
Alguns autores consideram o elemento hidrogênio como pertencente ao grupo 1, por apresentar algumas semelhanças com os metais alcalinos. Outros, por sua vez, colocaram-no como se pertencesse ao grupo 17, devido à formação do íon H^+ (hidreto). Em algumas tabelas periódicas este elemento encontra-se isolado, não estando situado em nenhum grupo.

Grupo 1
Hidrogênio e metais alcalinos
(lítio, sódio, potássio, rubídio, célio e frâncio)



Os elementos do grupo 1 são caracterizados pela configuração eletrônica da camada de valência igual a ns^1 . Todos ocorrem como íons +1. Com exceção do hidrogênio, todos são metais e não são encontrados livres na natureza. Reagem com quase todos os metais. Eles são chamados de metais alcalinos, porque reagem com a água, formando hidróxidos (MOH, onde M é o metal alcalino), chamados comumente de álcalis.

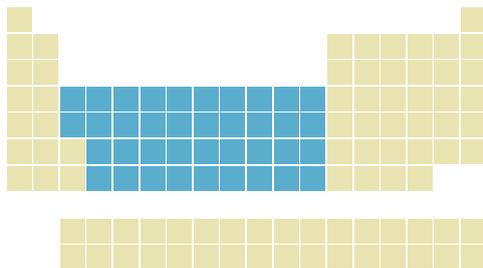
Grupo 2
Metais alcalinos terrosos
(berílio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário e rádio)



Os elementos do grupo 2 são caracterizados pela configuração eletrônica da camada de valência igual a ns^2 . Formam compostos no estado de oxidação +2, como por exemplo o óxido de cálcio - CaO. O nome do grupo deriva da época da alquimia, onde os alquimistas medievais chamavam as substâncias que não se fundiam e não sofriam transformações com o calor, utilizando-se os meios de aquecimento da época, de “terrosos”. Esses elementos são metais e apresentam alta reatividade, não ocorrendo livres na natureza. Ocorrem sob a forma de compostos, como cátions +2.

Grupos 3 ao 12

Os elementos de transição

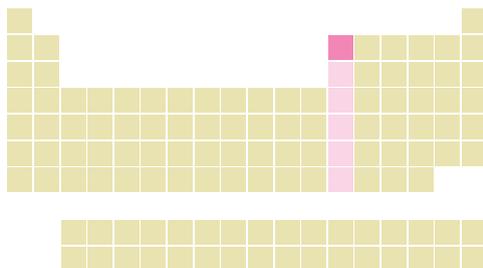


O grande bloco dos elementos da parte central da tabela periódica é uma ponte entre os elementos do bloco s (grupos 1 e 2) e os elementos do bloco p (grupos 13 a 18). As três primeiras linhas (escândio ao zinco, itérbio ao cádmio e lantânio ao mercúrio) correspondem aos elementos de transição ou metais de transição. Todos esses elementos possuem o subnível d entre seus elétrons de valência, por isso também são chamados de “elementos do bloco d”. Os elementos colocados na tabela periódica entre o lantânio e o háfnio, e entre o actíneo e o elemento 112 são chamados de lantanídeos ou série dos lantanídeos, e actinídeos ou série dos actinídeos respectivamente. Todos esses elementos possuem o subnível f entre seus elétrons de valência, por isso também são chamados de “elementos do bloco f”.

Os transférmicos: Os elementos a partir do 101 ao 116 são chamados de “elementos transférmicos”, devido ao fêrmio, elemento de número atômico 100, e tiveram seus nomes revisados em fevereiro de 1997 pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Esses elementos não ocorrem na natureza, sendo produzidos artificialmente em laboratórios através de reações nucleares controladas. Alguns deles ainda dependem de confirmação de sua efetiva descoberta, uma vez que sua determinação pode ter sido feita de maneira indireta.

Grupo 13

Família do boro (boro, alumínio, gálio, índio e tálio)



O grupo 13 é o primeiro grupo do bloco p. Seus membros possuem a configuração da camada de valência igual a ns^2np^1 , com número

de oxidação +3 para seus elementos. Com exceção do boro, que é um metalóide, todos os elementos do grupo são metais.

Grupo 14

Família do carbono

(carbono, silício, germânio, estanho e chumbo)

Diagrama da tabela periódica com o Grupo 14 destacado em cores: carbono (azul), silício (verde), germânio (laranja), estanho (verde) e chumbo (laranja).

Os elementos do grupo 14 são caracterizados pela configuração da camada de valência igual a ns^2np^2 . Tem como primeiro elemento o carbono, o mais importante elemento para os seres vivos, seguido pelo silício, que é um dos elementos fundamentais para a tecnologia dos semicondutores. O carbono é o único elemento da tabela periódica que forma mais de 1.000.000 de compostos e tem seu próprio ramo da química, a chamada Química Orgânica. O carbono é distintamente um não-metal, enquanto que o silício e o germânio são metalóides e o estanho e o chumbo são metais.

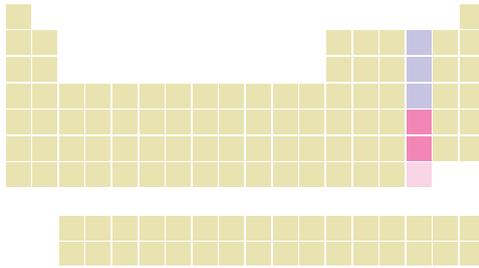
Grupo 15

Família do nitrogênio

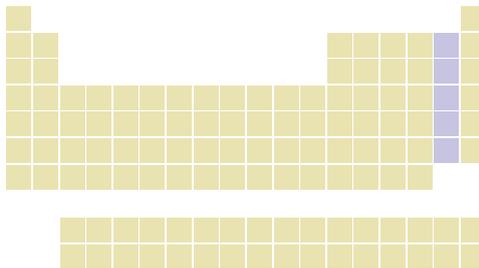
(nitrogênio, fósforo, arsênio, antimônio e bismuto)

Diagrama da tabela periódica com o Grupo 15 destacado em cores: nitrogênio (azul), fósforo (verde), arsênio (laranja), antimônio (verde) e bismuto (laranja).

São caracterizados pela configuração eletrônica ns^2np^3 na camada de valência. Esta configuração dá aos elementos uma variação no número de oxidação de -3 a +5. O nitrogênio e o fósforo são não-metais, o arsênio é um metalóide e o antimônio e o bismuto são metais.

Grupo 16**Família do oxigênio (oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e polônio)**

São caracterizados pela configuração eletrônica ns^2np^4 na camada de valência, sendo todos não-metais. Formam compostos com metais e com o hidrogênio, situações em que o número de oxidação é -2. Os números de oxidação +2, +4 e +6 ocorrem quando os elementos do grupo formam compostos com outros elementos do seu próprio grupo, ou com os elementos do grupo 17, os halogênios.

Grupo 17**Halogênios (flúor, cloro, bromo, iodo e astato)**

São caracterizados pela configuração eletrônica ns^2np^5 na camada de valência. Mostram muita regularidade nas propriedades físicas, na eletronegatividade e nos raios atômicos e iônicos. O flúor possui algumas propriedades anômalas, tais como sua força como agente oxidante e a baixa solubilidade da maioria dos fluoretos.

Grupo 18**Gases nobres****(hélio, neônio, argônio, criptônio, xenônio e radônio)**

O diagrama mostra a tabela periódica com os elementos do Grupo 18 (Gases Nobres) destacados em verde. O grupo inclui Hélio, Neônio, Argônio, Criptônio, Xenônio e Radônio. Os outros elementos da tabela são representados por quadrados amarelos.

São caracterizados pela configuração eletrônica ns^2np^6 na camada mais externa. Têm a camada externa totalmente preenchida de elétrons, o que os torna elementos quimicamente inertes. Esses elementos são encontrados na natureza como gases monoatômicos, não reativos. O radônio é um gás radioativo.

45. Referências

- Acetoze, A. L.; Nunes, L. R.; Cukierman, J. (1996). *Manual Trikem de produtos utilizados na construção civil*. São Paulo: Editora Pini.
- Agnelli, J. A. M. (2000). *Apostila do curso de aperfeiçoamento em tecnologia de polímeros. Módulo 1. Introdução a materiais poliméricos*. São Carlos: Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
- ASTM D-257 (1999). *Standard test methods for DC resistance or conductance of insulating materials*. <http://www.astm.org/>
- ASTM D-635 (1997). *Standard test method for rate of burning and/or extent and time of burning of self-supporting plastics in a horizontal position*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-648 (1997). *Standard test method for deflection temperature of plastics under flexural load*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-1525 (1997). *Standard test method for Vicat softening temperature of plastics*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-1705 (1997). *Standard test method for particle size analysis of powdered polymers and copolymers of vinyl chloride*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-1755 (1997). *Standard specification for poly (vinyl chloride) resins*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-1895 (1997). *Standard test methods for apparent density, bulk factor and pourability of plastic materials*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-1921 (1997). *Standard test methods for particle size (sieve analysis) of plastic materials*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-1929 (1997). *Standard test method for determining ignition temperature of plastics*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

- ASTM D-2115 (1997). *Standard practice for oven heat stability of poly (vinyl chloride) compositions*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-2396 (1997). *Standard test methods for powder-mix time of poly (vinyl chloride) (PVC) resins using a torque rheometer*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-2538 (1997). *Standard practice for fusion of poly (vinyl chloride) (PVC) compounds using a torque rheometer*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-2863 (1997). *Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index)*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-2873 (1997). *Standard test method for interior porosity of poly (vinyl chloride) (PVC) resins by mercury intrusion porosimetry*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-3030 (1997). *Standard test method for volatile matter (including water) of vinyl chloride resins*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-3367 (1997). *Standard test method for plasticizer sorption of poly (vinyl chloride) resins under applied centrifugal force*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-3596 (1997). *Standard practice for determination of gels (fish-eyes) in general-purpose poly (vinyl chloride) (PVC) resins*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-3749 (1997). *Standard test method for residual vinyl chloride monomer in poly (vinyl chloride) resins by gas chromatographic headspace technique*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-3801 (1997). *Standard test method for measuring the comparative burning characteristics of solid plastics in a vertical position*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-4202 (1997). *Standard test method for thermal stability of poly (vinyl chloride) (PVC) resin*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D-4443 (1997). *Standard test methods for determining residual vinyl chloride monomer content in PPB range in vinyl chloride homo- and co-polymers by headspace gas chromatography*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

- ASTM E-176 (1999). *Standard terminology of fire standards*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- Billmeyer Jr., F. W. (1984). *Textbook of polymer science*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons.
- Blass, A. (1988). *Processamento de polímeros*. 2. ed. Florianópolis: Editora da UFSC.
- Butters, G. (editor). (1982). *Particulate nature of PVC: formation, nature and processing*. London: Applied Science Publishers.
- CMAI (2000). *World vinyls analysis*. Houston: Chemical Market Associates.
- Davidson, J. A.; Witenhafer, D. E. (1980). Particle structure of suspension poly (vinyl chloride) and its origin in the polymerization process. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. (18), 51-69.
- Doolittle, A. K. (1954). *The technology of solvents and plasticisers*. New York: John Wiley & Sons.
- Doolittle, A. K. (1965). *Plasticiser technology*. New York: Reinhold.
- DuPont (2000). *Polymers, light and the science of TiO₂*.
- Gächter, R.; Müller, H. (1990). *Plastics additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics*. 3. ed. Munich: Hanser Publishers.
- Gallo, J. B.; Agnelli, J. A. M. (1999). Redução do risco de incêndio em materiais poliméricos. *Revista do plástico reforçado*.
- Instituto do PVC (1998). *Radiografia da indústria de transformação do PVC*.
- Katchy, E. M. (1983). Effects of dry blending on the morphology of PVC powder particles. *Journal of Applied Polymer Science*. (28), 1847-1869.
- Mano, E. B. (1985). *Introdução a polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher.
- Mano, E. B. (1991). *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Edgard Blücher.
- Miles, D. C.; Briston, J. H. (1975). *Tecnologia dos polímeros*. Tradução de Caetano Belliboni. São Paulo: Polígono.
- Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (editores). (1986). *Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties*. 2. ed. New York: Marcel Dekker.

- Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (editores). (1988). *Encyclopedia of PVC – Volume 2: Compound design and additives*. 2. ed. New York: Marcel Dekker.
- Nass, L. I. (editor). (1977). *Encyclopedia of PVC – Volume 3*. New York: Marcel Dekker.
- Nass, L. I.; Grossman, R. F. (editores). (1998). *Encyclopedia of PVC – Volume 4: Conversion and fabrication processes*. 2. ed. New York: Marcel Dekker.
- Norsk Hydro (1992). *PVC and the environment*. Norsk Hydro ASA.
- Owen, E. D. (1984). *Degradation and stabilisation of PVC*. London: Elsevier Applied Science Publishers.
- Plastivida (1998). *Plásticos: o que são, de onde vêm; principais aplicações; técnicas de transformação*.
- Rodolfo Jr., A. (1999). *Resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão*. 100 pp. Monografia apresentada no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie.
- Sarvetnick, H. A. (1972). *Plastisols and organosols*. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Schramm, G. (1994). *A practical approach to rheology and rheometry*. Karlsruhe: Gebrueder Haake GmbH.
- Schwaegerle, P. R. (1986). The effect of grain shape on the properties of PVC resins and compounds. *Journal of vinyl technology*. (8), 1, 32-36.
- Summers, J. W. (1997). A review of vinyl technology. *Journal of vinyl & additive technology*. (3), 130-139.
- Titow, W. V. (1984). *PVC technology*. 4. ed. London: Elsevier Applied Science Publishers.
- Wenig, W. (1978). The microstructure of poly (vinyl chloride) as revealed by X-ray and light scattering. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. (16), 1635-1649.
- Wickson, E. J. (editor). (1993). *Handbook of polyvinyl chloride formulating*. New York: John Wiley & Sons.
- Wiebeck, H; Piva, A. M. (2000). *Reciclagem mecânica do PVC: Uma oportunidade de negócio*. São Paulo: Instituto do PVC.

Instituto do PVC

O Instituto do PVC representa a união de todos os segmentos da cadeia produtiva do PVC no Brasil e um novo conceito de gestão associativa. Conta, entre seus sócios, com fabricantes de matérias-primas, insumos e utilidades, produtores de resinas, aditivos, fabricantes de equipamentos, transformadores, recicladores e distribuidores.

A Entidade situa-se em um contexto onde a consciência ambiental vem exigindo uma postura mais atuante e participativa de todas as empresas envolvidas, pois somente com uma posição ecologicamente correta e com informações científicas e atualizadas será possível deixar clara a importância da indústria do PVC para a sociedade brasileira.

Essa importância se reflete em benefícios como saneamento básico, habitação, economia de energia, conservação de recursos naturais, lazer, saúde e segurança.

Visão

“Ser pleno e positivamente reconhecido por todos os segmentos da sociedade como legítimo e pró-ativo representante da indústria brasileira do PVC.”

Missão

“Representar os interesses dos seus sócios - sem perda do direito da individualidade de cada um - junto ao mercado, comunidade, governo, instituições e entidades nacionais e internacionais, promovendo o desenvolvimento da indústria do PVC, adotando sempre posturas éticas e respeitando o meio ambiente e o bem-estar da sociedade brasileira.”

Conexões internacionais

Seguindo a tendência mundial, o Instituto do PVC aliou-se às seguintes entidades internacionais:

- Acoplásticos - Colômbia
- AgPU - *Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e.V.* - Alemanha
- AAPVC - *Asociación Argentina del PVC* - Argentina
- ECVN - *European Council of Vinyl Manufacturers* - Europa
- PACIA/VCA - *Plastics and Chemicals Industries Association/Vinyl Council of Austrália* - Austrália
- VEC - *Vinyl Environmental Council* - Japão
- VI - *The Vinyl Institute* - Estados Unidos
- VCC - *Vinyl Council of Canada* - Canadá

Compromissos e objetivos

Com o compromisso atender as expectativas e necessidades de seus associados, e como referência do setor, o Instituto do PVC trabalha na disseminação de informações para a mídia, associações de classe, legisladores, formadores de opinião, comunidade científica e acadêmica, e para a própria sociedade como um todo. Seus objetivos são:

- Promover o crescimento de mercado do PVC;
- Difundir para a sociedade as qualidades técnicas e ambientais, sua versatilidade e reciclabilidade;
- Orientar as empresas para adotarem posturas socialmente responsáveis.

Serviços prestados pelo Instituto

Meio ambiente: coleta seletiva, incineração, reciclagem e seus aspectos socioeconômicos, além de várias outras informações.

Técnico-científico: plastificantes, estabilizantes, aditivos, processamento, tecnologia e aplicações do PVC.

Mercado: consumo de resinas de PVC, produção, importação, exportação e segmentação no Brasil e no mundo.

Informações: Proporciona atualizações sobre a situação do PVC no Brasil e no mundo, nos seus mais diversos aspectos: socioambiental, tecnológico e mercadológico.

Informativo: PVC Atualidades (trimestral): distribuído para toda a cadeia produtiva do PVC e também para formadores de opinião, mídia, legisladores, órgãos governamentais, entidades associativas e comunidade acadêmica e científica;

“PVC on line”: informações sistemáticas dirigidas à mídia;

PVC em dia e Notícia Importante: Notícias recentes sobre a situação do PVC no Brasil e no mundo. Dirigidos exclusivamente aos associados e aliados.

Internet: Portal “Instituto do PVC” (www.institutodopvc.org). Disponível em *português, espanhol e inglês*, contendo informações relevantes sobre a cadeia produtiva do PVC e *hot sites* sobre o setor.

Publicações e Impresses: “O PVC na Indústria de Construção - Uma Contribuição à Construção Sustentável”, “Ftalatos na Europa - Uma Análise da Situação Atual e Perspectivas”, “PVC na Área Médica: Lado a Lado com as Conquistas da Medicina”, “Embalagens de PVC; Versáteis e Competitivas”, “PVC na Arquitetura: Beleza, Funcionalidade e Inovação”, “Contribuição do PVC para o Desenvolvimento Sustentável” (www.institutodopvc.org/dspvc), “Reciclagem Mecânica do PVC: uma Oportunidade de Negócios”, entre outros

Seminários/Congressos/Conferências/“Workshops”: Realizados com regularidade, com destaque para o 1º Congresso Brasileiro do PVC (jun./05), evento que abordou temas nacionais e internacionais e que contribuiu para ampliar o conhecimento dos associados sobre assuntos específicos.

Convênios com a comunidade científica e acadêmica: Identificação e desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas.

Consultoria e apoio: Prestação de serviços sobre questões estratégicas, técnico-científicas e ambientais.

Literatura técnica: Disponibilização de literatura técnica nacional e internacional.

Comitês: Coordenação de comitês que analisam temas e deflagram ações específicas.

Meio ambiente

A questão ambiental faz parte da agenda de discussões das principais empresas do mundo. Eventos sobre o tema se sucedem ininterruptamente de forma a envolver indústrias, governos e sociedade, sendo a atividade industrial hoje monitorada de perto por praticamente todos os segmentos da sociedade.

Nesse contexto, os produtores brasileiros de resinas de PVC adotaram o programa *Responsible Care*® (Atuação Responsável®)

coordenado e liderado pela ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química, que se refere a um compromisso das empresas químicas em conduzir seus processos de fabricação de forma a gerar o menor impacto ambiental possível, através de melhoria contínua dos processos produtivos, certificações e auditorias específicas, tratamento de efluentes e programas com participação das comunidades vizinhas às fábricas.

Desenvolvimento Sustentável

A cadeia produtiva do PVC tem dado importante contribuição para o Desenvolvimento Sustentável, ajudando na conservação dos recursos naturais, melhorando a qualidade de vida das pessoas e contribuindo para o crescimento econômico.

Responsabilidade Social

A Responsabilidade Social é uma importante ferramenta para a sustentabilidade das empresas. Uma gestão socialmente responsável traz vários benefícios para as corporações, como aumento de produtividade, redução de custos, melhora no processo ambiental, e gestão de recursos humanos. E, acima de tudo, valorização de sua imagem institucional. O Instituto do PVC tem plena convicção de que a cadeia produtiva do PVC caminha nessa direção tendo, para tanto, buscado instrumentos eficazes para atingir esse objetivo. A título de exemplo, fazemos referência aos programas Produção mais Limpa e Desenvolvimento Sustentável.

Não dá para imaginar a vida contemporânea sem o PVC

O PVC ou Policloreto de Vinila é um dos produtos sintéticos mais importantes dentre as várias resinas de origem petroquímica. Proveniente de duas matérias-primas naturais (sal marinho: 57% e petróleo: 43%), foi o primeiro plástico a ser desenvolvido no mundo. Sua enorme e formidável variedade de aplicações se dá graças às suas propriedades, características, versatilidade e excelente relação custo/benefício.

O PVC é largamente utilizado tanto na área médica e alimentícia quanto na construção civil, embalagens, calçados, brinquedos, fios e cabos, revestimentos, indústria automobilística, etc., onde sua presença tem se mostrado tão necessária quanto indispensável.

É um dos plásticos mais versáteis que existe, além de resistente, impermeável, durável, inócuo e 100% reciclável; o PVC não enferruja e não se corrói; é isolante térmico e acústico e não propaga

fogo, podendo ser produzido em qualquer cor, desde transparente até opaco e de rígido a flexível.

Seu maior uso é na construção civil, segmento que necessita de produtos competitivos, econômicos energeticamente e de longa vida útil. O ciclo de vida de 64% dos produtos de PVC varia de 15 a 100 anos, sendo a média superior a 60 anos.

Na área médica, não existe produto melhor e mais seguro para ser usado em bolsas de sangue e soro, tubos endotraqueais, catéteres cardiovasculares, entre várias outras aplicações.

Essas são algumas das razões que garantem ao PVC um futuro duradouro, pois é um produto indispensável à vida contemporânea.

Instituto do PVC

Rua James Watt, 142, conjunto 122
CEP 04576-050, São Paulo, SP
Telefone/fax: (11) 5506-5211
E-mail: info@institutodopvc.org
Internet: www.institutodopvc.org

Plastivida

A **Plastivida Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos** é a Entidade que representa institucionalmente a cadeia produtiva do setor para divulgar a importância dos plásticos na vida moderna e promover sua utilização ambientalmente correta, ao mesmo tempo em que prioriza iniciativas de responsabilidade social.

Objetivos principais

- Melhorar continuamente a imagem dos plásticos
- Incentivar a coleta seletiva e a reciclagem
- Contribuir com as empresas da cadeia produtiva dos plásticos na adoção de posturas éticas e sócio-ambientais responsáveis
- Promover o crescimento sustentável do mercado de plásticos

Áreas prioritárias de atuação

- *Educação Ambiental*: elaboração de projetos educacionais para fomentar a reflexão sócio-ambiental, difundir conhecimentos, estimular a mudança de valores e participar da construção de uma sociedade que se apóie nos princípios do Desenvolvimento Sustentável.
- *Institucional*: elaboração de pareceres e propostas para uma Política Nacional e Estadual de Resíduos Sólidos para o aperfeiçoamento das legislações ambientais em todo país, além do acompanhamento dos Projetos de Lei que tramitam no Congresso Nacional. Relacionamento/interação com entidades congêneres do Brasil e do exterior.
- *Científica e Tecnológica*: elaboração de estudos e divulgação de conhecimento sobre os aspectos sócio-ambientais que envolvem os plásticos, inovações, novas aplicações e tendências de mercado, bem como sobre sua contribuição para a qualidade de vida e conseqüente bem-estar da sociedade.
- *Responsabilidade Social*: sensibilização do governo e da sociedade para a adoção de programas de responsabilidade sócio-ambiental, priorizando a inclusão social.

Estrutura

A Plastivida é dirigida por um Conselho Diretor, constituído por representantes das empresas associadas, ao qual se subordina a Diretoria Executiva, que presta apoio à toda cadeia produtiva dos plásticos. Para tanto, conta com o apoio dos seguintes Comitês, formados por representantes das empresas participantes:

- *Comunicação*: atua na divulgação das ações da Entidade.
- *Relações Institucionais*: acompanha a legislação ambiental e dá apoio à Diretoria Executiva na representação da Entidade junto ao Poder Executivo e ao Poder Legislativo.
- *Técnico*: gera e disponibiliza conhecimento técnico-científico sobre os plásticos, coleta seletiva, reciclagem, meio ambiente, saúde e segurança.
- *Responsabilidade Social*: atua na promoção e implementação de programas específicos.
- *Degradação*: pesquisa os plásticos degradáveis e biodegradáveis, priorizando seus impactos ambientais.

Atividades

- Promove Simpósios, Seminários e Palestras para debater temas ligados à utilização social e ambientalmente responsável dos plásticos.
- Realiza Estudos sobre os vários aspectos que envolvem os plásticos, tanto do ponto de vista técnico como estratégico.
- Atua junto à mídia para conscientizar a população sobre a importância da coleta seletiva e reciclagem.
- Divulga o conhecimento sobre os plásticos e suas aplicações, reciclabilidade, degradabilidade e biodegradabilidade, mercado brasileiro da reciclagem e outros temas correlatos.
- Edita o Plastivida Jornal, periódico com as atividades da Entidade e artigos sobre a importância do plástico na vida moderna. Simultaneamente emite Informativos específicos para os associados (Plastivida Informa), Sindicatos (Plastivida em Ação) e para a Mídia (Plastivida em Pauta).
- Dispõe no *site* da Entidade cadastro nacional gratuito de compradores e vendedores de plásticos para reciclagem.

- Disponibiliza Manual para condomínios residenciais e comerciais interessados na implantação de coleta seletiva de seus resíduos.
- Vídeos com informações sobre reciclagem e biodegradabilidade.

Plastivida Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos

Rua James Watt, 142, 12º andar, conj. 121

CEP 04576-050, São Paulo, SP

Telefone: (11) 5505-0521

Fax: (11) 5505-0521

Internet: www.plastivida.org.br

Programa NEO PVC - Núcleo de Estudos Orientados do PVC

Objetivo

Programa de incentivo à pesquisa orientada à geração e divulgação de tecnologia de aplicação do PVC com os seguintes objetivos:

- Geração de inovações tecnológicas
- Formação e capacitação de mão de obra especializada
- Criação e difusão de conhecimento
- Fortalecimento da relação com Academias e seus membros (formadores de opinião)

Linhas de pesquisa

- Sustentabilidade do PVC em Materiais e Componentes para Construção Civil
 - Pesquisas com enfoque em novas aplicações, durabilidade, desempenho e segurança dos componentes em PVC para a Construção Civil.
- Tecnologia de composição (blendas e compósitos)
 - A versatilidade do PVC pode ser ampliada a partir da inovação e potencialização de novos compostos com custo e/ou desempenho diferenciados frente ao conhecimento dominado.
- Inovações em aplicações
 - Inovação no uso do PVC ampliando sua base de aplicações e conseqüente demanda futura.



Conheça mais sobre este programa acessando www.neopvc.com.br.

Projetando com PVC

Website patrocinado pela Braskem S/A e destinado aos especificadores da indústria da Construção Civil, notadamente Engenheiros e Arquitetos.

Apresenta de forma interativa as principais aplicações do PVC na Arquitetura e na Construção Civil trazendo, para cada família de produtos, informações como mercado, características, instalação, manutenção, normas, relacionamento com o meio ambiente, Programas Setoriais da Qualidade e listagem de fornecedores.

O *website* traz ainda um extrato de publicações nos quais diversos produtos de PVC são apresentados.



Conheça mais acessando www.projetandocompvc.com.br.

Índice geral

7	Apresentação
9	Apresentação da 2ª edição
11	1. PVC e sua utilização
14	2. PVC – um material ambientalmente correto
16	3. Histórico da obtenção das resinas de PVC
18	4. Conceitos básicos sobre características moleculares de polímeros
	<i>Polímeros</i>
19	<i>Monômeros</i>
	<i>Polimerização</i>
	<i>Homopolímeros</i>
	<i>Copolímeros</i>
20	<i>Peso molecular e demais parâmetros relacionados</i>
22	5. Matérias-primas e processos de obtenção do monômero cloreto de vinila (MVC)
	5.1. Cloro
24	5.2. Eteno
25	5.3. Obtenção do monômero cloreto de vinila (MVC)
	5.3.1. Processo balanceado
28	5.3.2. Rota do acetileno
	5.3.3. Rota do etano
30	6. Síntese do PVC
	6.1. Mecanismo de polimerização via radicais livres
33	6.2. Processo de polimerização em suspensão
35	6.2.1. Variáveis de processo que afetam as características das partículas do PVC obtido pelo processo de suspensão
	<i>Temperatura de polimerização</i>
	<i>Conversão</i>
36	<i>Sistema dispersante primário</i>
37	<i>Sistema dispersante secundário</i>
	<i>Agitação</i>
38	<i>Outras variáveis</i>

39	6.3. Processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão
	6.3.1. Processo de polimerização em emulsão
41	6.3.2. Polimerização em micro-suspensão
	6.3.3. Pós-tratamento
42	6.4. Processo de polimerização em massa
44	6.5. Processo de polimerização em solução
45	7. Aspectos morfológicos das resinas de PVC obtidas pelos diversos processos de polimerização
	7.1. Resinas de suspensão e massa
51	7.2. Resinas de emulsão e micro-suspensão
53	8. Copolímeros vinílicos de importância industrial
55	9. Látices de PVC
56	10. Características das resinas de PVC
	10.1. Peso molecular
59	10.2. Distribuição de tamanho de partícula
60	10.3. Densidade aparente e fluxo seco
62	10.4. Porosidade e absorção de plastificantes
65	10.5. Géis ou <i>fish-eyes</i>
66	10.6. Contaminação
	10.7. Estabilidade térmica
68	10.8. Voláteis
	10.9. MVC residual
69	10.10. Propriedades dielétricas
70	10.11. Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento
	10.12. Viscosidade a altas taxas de cisalhamento
	10.13. Teor de comonômero
71	10.14. Extraíveis em metanol
	10.15. pH do látex
	10.16. Concentração de sólidos
72	11. Aditivos
73	11.1. Notação do teor de aditivos em formulações de PVC
74	11.2. Simulação do peso específico de compostos de PVC

78	12. Plastificantes
80	12.1. Propriedades dos plastificantes
	<i>Características essenciais</i>
	<i>Características desejáveis</i>
81	12.2. Mecanismos de plastificação
84	12.3. Ação dos plastificantes
86	12.4. Tipos de plastificantes
90	12.4.1. Ftalatos
92	12.4.2. Fosfatados
93	12.4.3. Trimelitatos
	12.4.4. Diésteres alifáticos
94	12.4.5. Benzoatos
	12.4.6. Plastificantes poliméricos
95	12.4.7. Citratos
96	12.4.8. Óleos epoxidados
	12.4.9. Parafinas cloradas
97	13. Estabilizantes
	13.1. Mecanismo de degradação do PVC
99	13.2. Degradação térmica
100	13.3. Degradação fotoquímica
101	13.4. Estabilizantes térmicos
102	13.4.1. Compostos à base de chumbo
103	13.4.2. Compostos à base de estanho
104	13.4.3. Compostos à base de cálcio e zinco
105	13.4.4. Compostos à base de bário/cádmio, bário/zinco e bário/cádmio/zinco
106	13.4.5. Estabilizantes orgânicos diversos
	<i>Éster de ácido aminocrotônico</i>
	<i>Derivados de uréia</i>
	<i>Óleos epoxidados</i>
	<i>Fosfitos orgânicos</i>
108	13.5. Antioxidantes
109	13.6. Absorvedores de radiação ultravioleta (UV)
111	14. Lubrificantes
114	15. Cargas e reforços
116	15.1. Carbonato de cálcio
118	15.2. Caulim

118	15.3. Amianto
119	15.4. Pó de madeira
121	15.5. Fibra de vidro
	15.6. Talco
122	15.7. Nanotecnologia e nanocompósitos
128	15.8. Sílicas
129	16. Auxiliares de processamento
131	17. Modificadores de impacto
133	18. Pigmentos
135	<i>Estabilidade térmica</i>
	<i>Sensibilidade ao cisalhamento</i>
	<i>Reatividade química</i>
	<i>Resistência química</i>
	<i>Resistência à radiação UV e ao intemperismo</i>
136	<i>Resistência à migração</i>
	<i>Efeitos nas propriedades físicas</i>
	<i>Toxicidade e aprovação para contato com alimentos e fármacos</i>
	<i>Pigmentos mais comumente utilizados em compostos de PVC</i>
137	18.1. Dióxido de titânio
140	18.2. Negro de fumo
145	19. Agentes de expansão
149	20. Controladores de viscosidade
	20.1. Redutores de viscosidade
150	20.2. Resinas <i>blending</i>
152	20.3. Espessantes
154	21. Solventes
158	22. Agentes promotores de adesão
160	23. Biocidas
161	24. Antiestáticos
163	25. Antibloqueios e deslizantes (<i>slip</i>)
	25.1. Agentes antibloqueio
164	25.2. Agentes deslizantes (<i>slip</i>)
165	26. Retardantes de chama e supressores de fumaça

168	27. Outros aditivos
	27.1. Fosqueantes
170	27.2. Agentes para aumento da temperatura de distorção ao calor (HDT)
	27.3. Desmoldantes
172	28. Blendas de PVC com outros polímeros
	28.1. Blendas poliméricas: importância, definições e conceitos
175	28.2. Critérios para seleção de polímeros e elastômeros para formação de blendas com PVC
	<i>Pré-mistura com o PVC</i>
	<i>Características de fluxo</i>
176	<i>Miscibilidade</i>
	<i>Processamento</i>
	<i>Propriedades</i>
	<i>Custo</i>
177	28.3. Blendas comerciais de PVC
	28.3.1. Blendas de PVC com borracha nitrílica (NBR)
179	28.3.2. Blendas de PVC com poliuretanos termoplásticos
180	28.3.3. Blendas de PVC com ABS
181	28.3.4. Blendas de PVC com MBS
	28.3.5. Blendas de PVC com copolímeros contendo etileno
182	<i>Copolímeros de etileno com acetato de vinila (EVA)</i>
	<i>Copolímeros de etileno-acetato de vinila-monóxido de carbono (EVACO)</i>
183	28.3.6. Outros polímeros e elastômeros miscíveis e compatíveis com o PVC
	<i>Polietileno clorado (CPE)</i>
	<i>Polimetilmetacrilato (PMMA)</i>
	<i>Terpolímeros de acrilonitrila-estireno-éster acrílico (ASA)</i>
184	29. CPVC
186	30. Noções de reologia
	30.1. Definições
	30.2. Parâmetros importantes em Reologia
	<i>Tensão de cisalhamento</i>
	<i>Taxa de cisalhamento</i>
187	
188	30.3. Viscosidade e comportamento dos fluidos
190	30.4. Comportamentos dependentes do tempo
191	30.5. Efeito da concentração na viscosidade
193	30.6. Viscosimetria de plastissóis e composto de PVC

- 196 **31. Preparação de misturas de resinas de PVC com aditivos**
- 197 **31.1. Compostos de PVC**
- 198 *Compostos rígidos*
- 198 *Compostos flexíveis*
- 200 *Compostos rígidos e flexíveis com agentes de expansão na formulação*
- 200 **31.2. Plastissóis, organossóis e outras dispersões de resinas de PVC**
- 201 **31.2.1. Classificação das dispersões de resinas de PVC**
- 201 *Plastissóis*
- 201 *Organossóis*
- 202 *Rigissóis*
- 202 *Plastigéis*
- 207 **31.2.2. Mistura, homogeneização e desaeração**
- 207 **32. Gelificação e fusão de resinas de PVC**
- 216 **32.1. Efeito da formulação e das condições de processamento no processo de gelificação e fusão de resinas de PVC**
- 218 **32.1.1. Efeito da formulação no processo de gelificação do composto de PVC**
- 218 *Presença de lubrificantes externos e internos*
- 218 *Presença de modificadores de fluxo*
- 220 *Presença de cargas minerais*
- 220 *Peso molecular (valor K) da resina de PVC*
- 221 **32.1.2. Efeito das condições de processamento no processo de gelificação do composto de PVC**
- 222 *Temperatura de processamento*
- 222 *Nível de cisalhamento*
- 222 *Taxa de preenchimento da rosca*
- 224 **33. Moldagem por extrusão**
- 225 *Compostos de PVC rígido*
- 225 *Compostos de PVC flexível*
- 226 **33.1. Extrusoras de rosca simples ou monorrosca**
- 228 **33.2. Extrusoras de rosca dupla**
- 229 **33.3. Extrusoras planetárias**
- 230 **33.4. Principais processos de fabricação de produtos de PVC baseados em extrusão**
- 232 **33.4.1. Extrusão de tubos rígidos de PVC**
- 232 **33.4.2. Extrusão de perfis rígidos de PVC**
- 233 **33.4.3. Extrusão de chapas de PVC**
- 233 **33.4.4. Extrusão de perfis e chapas de PVC rígido expandido**
- 234 **33.4.5. Extrusão de mangueiras e perfis flexíveis de PVC**
- 235 **33.4.6. Extrusão de filmes**
- 236 **33.4.7. Extrusão de isolamento de fios e cabos elétricos**

237	34. Moldagem por injeção
238	34.1. Equipamentos e processo
244	35. Sopro
	35.1. Moldagem por extrusão-sopro
247	35.2. Moldagem por injeção-sopro
248	36. Calandragem
	36.1. A calandra
250	36.2. O processo de pré-calandragem
251	36.3. O processo de calandragem
252	36.4. Linhas de pós-calandragem
	<i>Rolos extratores e estiramento pós-calandra</i>
	<i>Impressão</i>
	<i>Gravação (embossing)</i>
253	<i>Resfriamento</i>
	<i>Medição e controle de espessura do laminado</i>
	<i>Corte de aparas</i>
254	<i>Embobinamento</i>
255	36.5. Linhas especiais
	<i>Calandragem de pisos</i>
	<i>Laminação via calandragem</i>
256	37. Espalmagem
	37.1. Generalidades
257	37.2. Equipamentos básicos de espalmagem
259	37.3. Espalmagem por faca
263	37.4. Espalmagem por cilindro
264	37.5. Espalmagem por transferência (espalmagem reversa)
265	37.6. Decoração superficial e acabamento de espalmados
267	37.7. Testes e ensaios em laminados espalmados
268	38. Moldagem rotacional
270	39. <i>Slush moulding</i>
273	40. Imersão
	40.1. Imersão a quente
275	40.2. Imersão a frio

276	41. Outros processos de moldagem de plastissóis
	41.1. Revestimento por spray (<i>spray coating</i>)
277	41.2. Massa automobilística
280	41.3. Adesivos
281	42. Expansão mecânica de pastas de PVC
282	42.1. O processo de expansão mecânica
284	42.2. Propriedades do plastisol para expansão mecânica
285	42.3. Principais diferenças entre espumas de PVC obtidas pelos processos mecânico e químico
286	42.4. Produtos obtidos através do processo de expansão mecânica
287	43. Reciclagem do PVC
291	44. Apêndices
293	Apêndice A
	Resistência química dos compostos de PVC
	<i>Introdução</i>
294	<i>Resistência química de compostos de PVC rígido</i>
295	<i>Resistência química de compostos de PVC flexível</i>
296	<i>Tabela de resistência química de compostos de PVC</i>
311	Apêndice B
	Propriedades de referência dos compostos de PVC
319	Apêndice C
	PVC e o fogo
321	Apêndice D
	Normas de referência
322	<i>Terminologia aplicada a plásticos e borrachas</i>
323	<i>Testes para resinas de PVC</i>
326	<i>Normas relacionadas a compostos e pastas de PVC</i>
327	<i>Normas relacionadas a testes e ensaios de plásticos (especialmente PVC)</i>
331	<i>Normas relacionadas a produtos de PVC diversos</i>
341	Apêndice E
	Glossário de termos aplicados a polímeros
352	Apêndice F
	Tabela de conversão de unidades
	<i>Exemplo de utilização da tabela de conversão</i>

379	Apêndice G Tabela de peneiras-padrão
380	Apêndice H Associações de classe <i>Associações de classe diversas</i>
395	Apêndice I Sites de interesse na Internet <i>Institutos de normatização</i>
396	<i>Sites relacionados ao cloro e ao PVC</i>
398	<i>Bancos de dados de patentes para consulta</i> <i>Instituições de ensino em polímeros, instituições de fomento e centros de pesquisa</i>
399	<i>Outras associações e sites de interesse</i>
401	Apêndice J Tabela periódica
414	45. Referências
418	Instituto do PVC
423	Plastivida
426	Programa NEO PVC - Núcleo de Estudos Orientados do PVC
427	Projetando com PVC

Índice das figuras

- 13 Figura 1
PVC no Brasil em 2005
- 15 Figura 2
Tempo aproximado de vida em serviço de produtos de PVC, em função do percentual de aplicação
- 24 Figura 3
Distribuição do consumo de petróleo por tipo de aplicação
- 27 Figura 4
Representação esquemática do processo balanceado de obtenção do monômero cloreto de vinila
- 34 Figura 5
Representação esquemática do processo de polimerização em suspensão
- 42 Figura 6
Representação esquemática dos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão
- 43 Figura 7
Representação esquemática do processo de polimerização em massa
- 44 Figura 8
Representação esquemática do processo de polimerização em solução
- 46 Figura 9
Partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão visualizada no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Aumento de 645x
- Figura 10
Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, cortada de modo a exibir sua estrutura interna e observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Observam-se a membrana (abaixo) e as partículas primárias (acima), bem como a porosidade interna da resina
- 47 Figura 11
Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura, na qual a membrana apresenta aberturas que permitem acesso à estrutura interna da mesma. Observam-se facilmente os aglomerados de partículas primárias e os vazios responsáveis pela porosidade. Aumento de 344x

- 47 Figura 12
Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão utilizada como *blending* em pastas de PVC, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 500x
- 48 Figura 13
Micrografia de uma partícula de copolímero de cloreto de vinila/acetato de vinila obtido pelo processo de polimerização em suspensão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 700x
- 50 Figura 14
Representação esquemática de um cristalito de PVC
- 51 Figura 15
Representação esquemática das espécies presentes na morfologia de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão
- 52 Figura 16
Micrografia de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em emulsão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 16.000x
- Figura 17
Micrografia de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em micro-suspensão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 16.000x
- 59 Figura 18
Relação entre o valor K e o peso molecular numérico médio de resinas de PVC
- 63 Figura 19
Registro fotográfico, realizado em um microscópio óptico com estágio quente, do processo de absorção de plastificante a 80°C por uma resina de PVC para uso geral em produtos flexíveis. É possível observar a evolução da absorção do plastificante pelas partículas da resina, denotado pela alteração na coloração (pela mudança do índice de refração das mesmas), bem como pelo inchamento
- 78 Figura 20
Esquema do modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas do PVC. Os símbolos δ^+ e δ^- denotam as cargas eletrostáticas formadas pelo desbalanceamento de eletronegatividade entre o cloro e o hidrogênio, ligados ao mesmo átomo de carbono da cadeia polimérica (dipolo elétrico)
- 82 Figura 21
Mecanismo de plastificação do PVC segundo Doolittle. Observa-se o efeito de atenuação das ligações dipolo-dipolo devido à presença da molécula de plastificante tipo ftalato em meio às cadeias poliméricas, bem como o aumento da distância entre as cargas eletrostáticas presentes nas moléculas do PVC
- 84 Figura 22
Representação esquemática do mecanismo de plastificação de misturas de PVC com plastificantes

- 85 Figura 23
Efeito do tipo e teor de plastificante na dureza de um composto de PVC
- 86 Figura 24
Efeito do tipo e teor de plastificante na temperatura de fragilização de um composto de PVC
- 98 Figura 25
Esquema do processo de desidrocloração em uma cadeia do polímero PVC
- 123 Figura 26
Estrutura cristalina do argilomineral montmorilonita
- 124 Figura 27
Diferentes estruturas possíveis em um nanocompósito polímero-argila
- 125 Figura 28
Exemplo de nanocompósito de PVC/montmorilonita (50 pcr de DOP + 10% de argila) mostrando uma estrutura de partículas intercaladas e parcialmente esfoliadas
- Figura 29
Exemplo de nanocompósito de PVC/montmorilonita mostrando uma estrutura de partículas intercaladas (setas claras) e esfoliadas (setas escuras)
- 142 Figura 30
Representação gráfica dos efeitos do tamanho de agregado primário e da estrutura em algumas propriedades de negros de fumo utilizados em plásticos
- 144 Figura 31
Representação esquemática do fenômeno de percolação, com conseqüente formação do caminho para dissipação e condução de cargas elétricas
- 150 Figura 32
Representação gráfica do efeito da incorporação de redutores de viscosidade na viscosidade de pastas de PVC
- 151 Figura 33
Representação esquemática do efeito da incorporação de resina tipo *blending* em plastissóis
- Figura 34
Efeito da incorporação de resina *blending* na viscosidade de uma pasta de PVC
- 152 Figura 35
Efeito da incorporação de resina *blending*, em substituição à resina de emulsão, na viscosidade de uma pasta de PVC referência (100 partes de resina para 60 partes de DOP)
- 153 Figura 36
Representação gráfica do efeito da incorporação de espessantes na viscosidade de pastas de PVC
- 187 Figura 37
Cisalhamento de um corpo entre dois planos paralelos

- 189 Figura 38
Ilustração dos comportamentos de fluido newtoniano, dilatante e pseudoplástico
- 190 Figura 39
Comportamento de fluxo de fluidos de Bingham
- 191 Figura 40
Comportamentos tixotrópico e reopéxico
- 197 Figura 41
Representação esquemática de um misturador intensivo utilizado na preparação de compostos de PVC
- 199 Figura 42
Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo/resfriador vertical
- Figura 43
Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo/resfriador horizontal (tipo *Ribbon Blender*)
- 203 Figura 44
Representação esquemática de um misturador de alta velocidade: (a) disco de agitação, (b) aleta
- Figura 45
Representação esquemática de um misturador de baixa velocidade com movimento planetário
- 204 Figura 46
Exemplo de um misturador de baixa velocidade com duplas pás em Z ou sigma
- 206 Figura 47
Representação esquemática de um moinho de três rolos
- 208 Figura 48
Micrografia eletrônica de varredura de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão. Aumento de 150x
- Figura 49
Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido. Observa-se o completo revestimento das partículas de resina de PVC com os aditivos incorporados ao composto. Aumento de 150x
- 209 Figura 50
Curva típica obtida em um ensaio de avaliação do perfil de gelificação e fusão de uma resina ou composto de PVC. A linha sólida denota o torque, enquanto que a linha pontilhada denota a temperatura da massa.
- 211 Figura 51
Resultado do experimento conduzido no Centro Técnico de Serviços da Braskem S/A.

- 212 Figura 52
Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC que passou pela etapa de densificação durante a fase inicial do processo de gelificação (Amostra 1). Aumento de 150x
- Figura 53
Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido no início do processo de gelificação (Amostra 2). Aumento de 800x
- 213 Figura 54
Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido gelificado e no início do processo de fusão das partículas primárias (Amostra 3). Aumento de 2.000x
- Figura 55
Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido completamente fundido (Amostra 4). Aumento de 2.000x
- 215 Figura 56
Relação entre a resistência ao impacto por queda de dardo e o grau de gelificação, obtido por DSC, de amostras de tubos de PVC rígido
- 217 Figura 57
Efeito da incorporação de um lubrificante externo no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido
- Figura 58
Efeito da incorporação de um lubrificante interno no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido
- 218 Figura 59
Efeito da incorporação de um modificador de fluxo no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido
- 219 Figura 60
Efeito do teor de carga mineral no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido
- 220 Figura 61
Efeito do valor K da resina de PVC no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido
- 221 Figura 62
Efeito da temperatura no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido
- 222 Figura 63
Efeito do nível de cisalhamento no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido.
- 223 Figura 64
Efeito do nível de preenchimento do volume da câmara de mistura no processo de gelificação e fusão de um composto de PVC rígido.
- 224 Figura 65
Representação esquemática de uma extrusora

- 227 Figura 66
 Rosca de um estágio
 Figura 67
 Rosca de dois estágios
- 228 Figura 68
 Tipos de extrusoras de rosca dupla: (a) paralela; (b) cônica
- 229 Figura 69
 Representação esquemática de uma extrusora planetária
- 230 Figura 70
 Maior detalhamento das seções de extrusão de uma extrusora planetária
- 231 Figura 71
 Processo de extrusão de tubos de PVC
 Figura 72
 Representação esquemática de uma matriz típica para extrusão de
 tubos de PVC
- 232 Figura 73
 Representação esquemática do processo de extrusão de perfis rígidos
 de PVC
- 233 Figura 74
 Processo de extrusão de chapas de PVC
- 234 Figura 75
 Representação esquemática do processo de produção de perfis de PVC
 rígido expandido por meio de expansão livre: (a) matriz, (b) calibrador
 Figura 76
 Representação esquemática do processo de produção de perfis de
 PVC rígido expandido pelo processo Celuka
- 235 Figura 77
 Processo de produção de filmes de PVC pelo processo balão
- 236 Figura 78
 Matrizes de recobrimento de fios e cabos elétricos: (a) matriz tipo
 tubular; (b) matriz de alta pressão
- 238 Figura 79
 Representação esquemática de um conjunto de injeção do tipo rosca-pistão
- 239 Figura 80
 Detalhe do anel de bloqueio
- 240 Figura 81
 Representação esquemática de uma injetora convencional
- 241 Figura 82
 Principais tipos de pontos de injeção utilizados na moldagem do PVC
- 243 Figura 83
 Representação esquemática de uma injetora rotativa

- 244 Figura 84
Representação esquemática do processo de moldagem por extrusão-sopro, incluindo: tomada do *parison* pelo molde, sopro e extração
- 246 Figura 85
Representação esquemática do processo de moldagem a sopro com estiramento (biorientação): (1) tomada do *parison* pelo molde inicial; (2) sopro da pré-forma; (3) extração da pré-forma; (4) estiramento; (5) sopro do frasco final; (6) extração
- 247 Figura 86
Representação esquemática do processo de moldagem por injeção-sopro com estiramento: (1) pré-forma injetada; (2) aquecimento da pré-forma (necessário nos processos descontínuos); (3) alimentação no molde; (4) estiramento seguido de (5) sopro do frasco; (6) extração do produto final
- 249 Figura 87
Arranjos de cilindros comumente utilizados para produção de laminados de PVC: (a) “L” invertido; (b) “Z” inclinado; (c) “L”; (d) modelo de impressão de três rolos
- 254 Figura 88
Representação esquemática de uma linha completa de calandragem de laminados de PVC
- 258 Figura 89
Representação esquemática de uma linha simples de espalmagem
- Figura 90
Representação esquemática de uma linha de três cabeças de espalmagem
- 259 Figura 91
Espalmagem por meio de faca suspensa
- 260 Figura 92
Espalmagem por meio de faca apoiada sobre cilindro
- Figura 93
Espalmagem por meio de faca apoiada sobre esteira
- Figura 94
Espalmagem por meio de faca invertida
- 261 Figura 95
Perfis de faca mais utilizados no processo de espalmagem de pastas de PVC
- 263 Figura 96
Representação esquemática do processo de espalmagem por meio de cilindro de transferência
- Figura 97
Representação esquemática do processo de espalmagem por cilindro reverso
- 265 Figura 98
Cilindro de gravação

- 266 Figura 99
Cilindro de serigrafia
- 269 Figura 100
Representação esquemática do processo de moldagem rotacional
- 271 Figura 101
Representação esquemática do processo de *slush moulding*: (a) molde vazio; (b) preenchimento do molde com a pasta; (c) gelificação em banho de aquecimento; (d) retirada do excesso de pasta não gelificada; (e) retorno ao banho de aquecimento para fusão da pasta; (f) peças moldadas extraídas do molde
- 274 Figura 102
Representação esquemática do processo de moldagem por imersão a quente
- 278 Figura 103
Aplicação, por *spray*, de massa para proteção da carroceria contra batidas de pedras
- Figura 104
Aplicação, por filete, de massa para vedação de juntas da carroceria
- 279 Figura 105
Aplicação, por pincelamento, de massa de vedação em juntas da carroceria
- Figura 106
Interior do veículo após a aplicação da massa de vedação
- 282 Figura 107
Cabeçote aerador: estator (à esquerda) e rotor (à direita)
- 283 Figura 108
Diagrama esquemático de um misturador/aerador para produção de espumas mecânicas de PVC. Principais componentes: (1) bomba principal para plastisol; (2) cabeçote misturador/aerador; (3) regulador de contrapressão; (4) controlador de fluxo de ar/gás; (5) medidor (rotâmetro) para ar/gás; (6) suprimento de ar/gás; (7) redutor de pressão; (8) válvula manual de ar; (9) controle de contrapressão; (10) descarga constante de espuma.
- 287 Figura 109
Distribuição dos materiais que compõem o resíduo sólido urbano
- 288 Figura 110
Distribuição média dos plásticos encontrados no resíduo sólido urbano

Índice das tabelas

- 11 Tabela 1
Dados de consumo *per capita* de PVC em alguns países selecionados
- 50 Tabela 2
Sumário da morfologia do PVC obtido pelos processos de polimerização em suspensão e massa
- 58 Tabela 3
Resumo dos principais índices de determinação do peso molecular médio em resinas de PVC comerciais e sua relação com o grau de polimerização e pesos moleculares numérico e ponderal médios
- 72 Tabela 4
Principais aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC
- 75 Tabela 5
Principais aditivos utilizados nas formulações de PVC e seus respectivos pesos específicos
- 85 Tabela 6
Algumas propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes graus de plastificação.
- 87 Tabela 7
Nomenclatura e abreviação de alguns plastificantes
- 89 Tabela 8
Quadro comparativo das vantagens e desvantagens das principais famílias de plastificantes para PVC
- 107 Tabela 9
Principais características dos compostos de PVC afetadas por diferentes sistemas de estabilização
- Tabela 10
Alguns efeitos gerais dos estabilizantes nos compostos de PVC
- 113 Tabela 11
Principais diferenças entre lubrificantes internos e externos utilizados em formulações de PVC.
- 115 Tabela 12
Algumas características de cargas minerais utilizadas em compostos de PVC
- 118 Tabela 13
Propriedades dielétricas de algumas cargas utilizadas em PVC comparativamente ao caulim calcinado

134	Tabela 14 Principais diferenças entre pigmentos orgânicos e inorgânicos
138	Tabela 15 Índices de refração de alguns minerais utilizados em plásticos
141	Tabela 16 Efeitos do tamanho dos agregados primários e da estrutura em diversas propriedades de negros de fumo utilizados em plásticos
146	Tabela 17 Alguns agentes expansores químicos disponíveis para uso em formulações de PVC
155	Tabela 18 Parâmetros de solubilidade de diversas substâncias químicas
157	Tabela 19 Principais solventes oxigenados utilizados no PVC
162	Tabela 20 Tipos de materiais em função da resistividade elétrica volumétrica
185	Tabela 21 Comparativo de propriedades de resinas de PVC versus resinas de CPVC
261	Tabela 22 Correlação entre os perfis de faca apresentados na figura 78 e as situações de utilização dos mesmos
285	Tabela 23 Formulação típica para espuma mecânica de PVC
	Tabela 24 Diferenças entre os processos de expansão mecânica e química de plastissóis
286	Tabela 25 Produtos obtidos a partir de plastissóis de PVC expandidos mecanicamente

Edição ProEditores Associados Ltda.
Projeto e produção gráfica PW Gráficos e Editores Associados Ltda.
Capa Keenwork Design
Revisão Luiz Guasco
Desenhos André Wissenbach
Fotolitos Bureau Digital Bandeirante
Impressão e acabamento CLY
Distribuição Prolivros
Rua Luminárias, 94
05439-000, São Paulo, SP
Tel./fax: 11 3864-7477
e-mail: atendimento@prolivros.com.br
www.prolivros.com.br

1ª edição
Novembro de 2002
2ª edição revista e ampliada
Abril de 2006

A Braskem patrocina a segunda edição, revista e ampliada, do livro *Tecnologia do PVC*. Para o lançamento desta edição contamos com a valiosa contribuição de profissionais que atuam na cadeia produtiva do PVC e com a dedicada participação de docentes da Universidade Federal de São Carlos, em projeto liderado por profissionais da Braskem.

A publicação aborda os aspectos mais relevantes e de interesse da cadeia produtiva do PVC, incluindo capítulos dedicados à Gelificação e Fusão do PVC, Nanocompósitos de PVC, CPVC (PVC Clorado) e ao processo de expansão mecânica de plastisol.

O objetivo da Braskem ao apoiar esta publicação é promover o desenvolvimento tecnológico, na convicção de que o domínio do conhecimento é ferramenta essencial para a inovação e o crescimento sustentado do PVC.



ISEN 85-7165-014-4



Braskem

www.braskem.com.br