

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**COMPÓSITOS DE PVC COM  
REFUGOS DE “RELEASE LINERS”**

Autor: Químico Simone Rodrigues Ribeiro

Orientador: Profa. Dra. Leila Peres

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo  
Dezembro/2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Ribeiro, Simone Rodrigues  
R354c Compósitos de PVC com refugos de "release liners" /  
Simone Rodrigues Ribeiro. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Leila Peres.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Celulose. 2. Cloreto de polivinila. 3. Compósitos poliméricos. 4. Sustentabilidade. 5. Silicones. I. Peres, Leila. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

## Título em Inglês: PVC composites with scraped release liners

**Palavras-chave em Inglês: PVC composites with scraped release liners**  
**Palavras-chave em Inglês: Cellulose, PVC (Chemical), Polimeric composites, Sustainability, Silicones**

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

## **Área de concentração: Ciência e Tecnologia Titulação: Mestre em Engenharia Química**

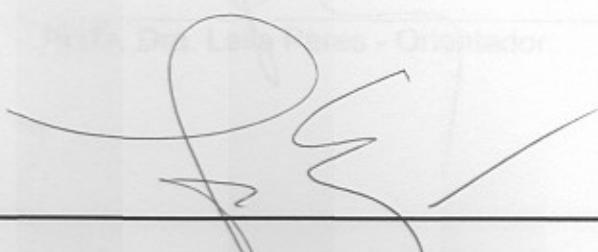
Banca examinadora: João Sinézio de Carvalho Campos, Simone Ungari Azzolino Redondo

Data da defesa: 09/12/2009

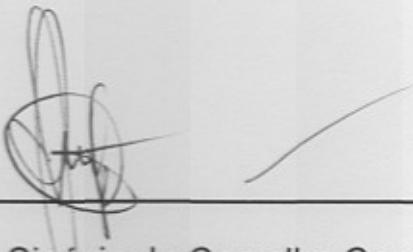
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

R-197

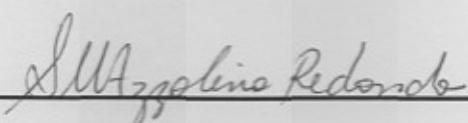
Dissertação de Mestrado defendida por Simone Rodrigues Ribeiro e aprovada em  
09 de dezembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Leila Peres  
(Orientadora)

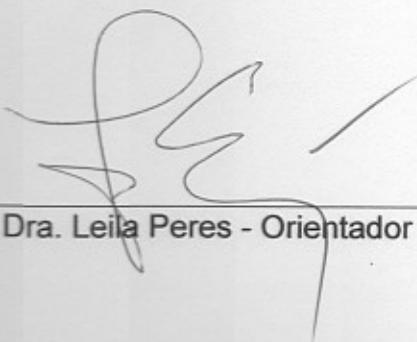


Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos  
(Titular)



Dra. Simone Ungari Azzolino Redondo  
(Titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



---

Profa. Dra. Leila Peres - Orientador

Ao meu marido Nilson

e meus filhos Bruno e Beatriz

A todos, amigos e amor, minha vida, minha eterna gratidão.

Ao meu marido Nilson  
e meus filhos Bruno e Beatriz  
A vocês meu amor, minha vida, minha eterna gratidão.

V

## AGRADECIMENTOS

Conhecemos pessoas que vem e que ficam,

Outras que, vem e passam.

Existem aquelas que,

Vem, ficam e depois de algum tempo se vão.

Mas existem aquelas que vem e se vão com uma enorme vontade de ficar...

Charles Chaplin

A todos que estando presentes ou distantes contribuíram para a realização dessa dissertação quero agradecer:

À Profa. Dra. Leila, pela orientação, apoio, compreensão, incentivo, paciência, uma das suas maiores qualidades, confiança e sobretudo a amizade.

Ao meu querido marido Nilson, que sempre me apoiou e compreendeu os momentos que precisei me dedicar a esse trabalho, ajudando, amparando e cuidando dos nossos filhos.

Aos meus filhos, duas perolas presentes em minha vida.

À Simone Redondo, pelas análises realizadas no (LAC) Laboratório de Analises Corporativo da 3M do Brasil, incentivo e pelas discussões tão enriquecedoras que contribuíram em muito para esse trabalho.

À Vanessa Correa que me ajudou a obter os protótipos me ensinando a manusear alguns equipamentos do laboratório de Elétricos da 3M do Brasil.

À Gislaine Silva, que no início desse trabalho realizou algumas análises no LAC Laboratório de Analises Corporativo da 3M do Brasil e incentivo e idéias.

Aos meus colegas do departamento de laboratório de pesquisa e desenvolvimento da 3M do Brasil.

Aos professores, Sinézio e Lucia Mei, pelas sugestões dadas em minha qualificação.

À Empresa 3M do Brasil, tanto pelo fornecimento de matérias primas, bem como, utilização dos equipamentos de Laboratório.

"A mente que se abre a uma nova idéia,  
jamais voltará ao seu tamanho original."

Albert Einstein

"O que vale na vida não é o ponto  
de partida e sim a caminhada.

Caminhando e semeando,  
no fim terás o que colher."

Cora Coralina.

## RESUMO

Compósitos poliméricos são materiais que têm atraído cada vez maior atenção dos cientistas, assim como da indústria. “Release liners” são materiais com propriedade antiaderente utilizados para proteger a(s) face(s) adesiva(s) de uma fita adesiva, substrato e rótulos adesivos, sendo compostos basicamente de papéis revestidos de uma camada de silicone, que os tornam não-biodegradáveis, resultando em materiais pós-uso de longa vida. Em 2007 o mercado total mundial de “release liners” atingiu 30 bilhões de metros quadrados sendo a sua disposição primariamente em aterros sanitários.

O presente trabalho tem como proposta o desenvolvimento de uma alternativa de reuso deste material, através da sua utilização em um compósito baseado em “release liner” triturado incorporado a uma matriz polimérica de PVC. Seu desempenho foi comparado com o de um compósito formado por papel sem silicone e PVC. As propriedades desses materiais foram avaliadas por meio de ensaios mecânicos de resistência à tração (tensão e alongamento na ruptura) e resistência à abrasão. A morfologia do compósito foi investigada por meio de microscopia ótica e microscopia eletrônica varredura (MEV) de forma a entender melhor a correlação entre estrutura e propriedades. Ensaios de análise térmica (TGA) como também testes de resistência à chama e de absorção de umidade foram realizados com a intenção de observar a influência da presença de “release liners” na matriz polimérica.

Os resultados de análise térmica mostraram um aumento de resistência térmica dos compósitos com “release liner” em relação à matriz polimérica de PVC. Embora a resistência mecânica dos compósitos tenha se mostrado inferior à matriz de PVC, devido à deficiência de compatibilidade, houve melhores resultados de resistência à abrasão do compósito quando comparado com o PVC, o que indica uma possível aplicação em revestimentos e a viabilidade da reciclagem do “release liner” sem prévia separação em silicone e fibras de celulose.

**Palavras-chave:** “liners”, polidimetilsiloxano, PVC, sustentabilidade e reciclagem

## ABSTRACT

Polymeric composites were given a huge attention from scientists as well as from the industry. "Release liners" are materials with anti-adherent properties used to protect the adhesive faces of adhesives tapes, adhesive subtract or adhesives labels, basically composed by papers coated with a silicone layer, which makes them non-biodegradable resulting in a long life after their use. In 2007 the total worldwide release liner market was around 30 billion sqm. Their mainly disposal is primary into land fills.

The present work aims at the development of an alternative to reutilization this material, thought its utilization in a composite based on grinded liner incorporated in PVC polymeric matrix. The performance was compared to a PVC composite made by paper without silicone and PVC. The properties of these materials were analyzed through mechanical analysis of traction resistance (strain and elongation on rupture), and abrasive resistance. The composite morphology was investigated with the use of optical microscopy and scanning electronic microscopy (SEM) in order to better understand the correlation between structure and properties. Thermo gravimetric analyses (TGA) tests were also performed with the objective to assess the influence of the presence of "release liners" in PVC polymeric matrix. Additionally, flame resistant tests and moisture absorption tests were conducted in order to observe the influence of presence of release liners in polymeric matrix.

TGA results have shown a thermal resistance increase of composites content release liners when compared to composites with PVC polymeric matrix. Although the composites mechanical resistance has shown inferior results, when compared to PVC matrix, due to compatibility deficiency, there was higher abrasion resistance composites compared to PVC, which indicates a possible application in covering the viability to recycle "release liners" without previous splitting between silicone and cellulose fibers.

**Keywords:** *release liners, polidimethylsiloxane, PVC, recycling, sustainability*

## **NOMENCLATURA**

BOPP = polipropileno bi orientado

CRA = controlador de “release”

DOP = dioctilftalato

EB = “elétron bean”

HCl = ácido clorídrico

MEV = microscopia eletrônica varredura

PDMS = polidimetilsiloxanos

PE = polietileno

PET = poliéster

PS = poliestireno

Pt= platina

Sn= estanho

PVC = poli(cloreto de vinila)

Tg = temperatura de transição vítreia

TGA = análise termogravimétrica

UV = ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>VI</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>X</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>XI</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1. O SILICONE .....	3
2.2. O “RELEASE LINER” .....	5
2.2.1. IMPORTÂNCIA DO “RELEASE LINER” .....	11
2.2.2. TIPOS DE “RELEASE LINER” .....	11
2.2.3. PAPEL PARA USO NO “RELEASE LINER”.....	11
2.2.4. FILMES POLIMÉRICOS .....	12
2.2.5. TIPOS DE TRATAMENTO ANTIADERENTES.....	12
2.2.6. PROCESO DE APLICAÇÃO DE SILICONES.....	14
2.2.7. O MERCADO DE LINERS.....	16
2.2.8. UTILIZAÇÃO DO LINER EM RECICLAGEM.....	19
2.3. O PVC.....	25
2.3.1. FABRICAÇÃO DO PVC.....	28
2.3.2. HISTÓRIA E DESENVOLVIMENTO DO PVC.....	29
2.4. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS.....	30
2.5. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MANTAS DE PVC.....	32

2.5.1. PRÉ-CALANDRAGEM.....	32
2.5.2. O PROCESSO DE CALANDRAGEM.....	33
2.5.3. CALANDRAGEM DE PISOS.....	35
2.6. PVC E O FOGO.....	36
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>38</b>
3.1. MATERIAIS.....	38
3.2. MÉTODOS.....	40
3.2.1. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO PROCESSO EXPERIMENTAL..	40
3.2.2. PROCEDIMENTO DE TRITURAÇÃO DO LINER.....	41
3.2.3. FORMULAÇÃO E CONDIÇÕES DE PROCESSO .....	42
3.2.4. TESTES DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	47
3.2.5. TESTES DE RESISTÊNCIA À ABRASÃO.....	47
3.2.6. MICROSCOPIA ÓTICA.....	49
3.2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	49
3.2.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	49
3.2.9. ABSORÇÃO DE UMIDADE.....	50
3.2.10. RESISTÊNCIA À CHAMA.....	51
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
4.1. TESTES DE RESISTÊNCIA Á TRAÇÃO.....	52
4.2. TESTES DE RESISTÊNCIA À ABRASÃO.....	55
4.3. MICROSCOPIA ÓTICA.....	56
4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	58
4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	61

4.6. RESISTÊNCIA À CHAMA.....	70
4.7. TESTES DE ABSORÇÃO DE UMIDADE.....	71
<b>5 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>73</b>
<b>6 – TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>74</b>
<b>7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>75</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

A importância econômica dos materiais compósitos é notória e crê-se que venha a crescer nos próximos anos. Existe uma grande diversidade de processos de fabricação de materiais compósitos, que vão desde os compósitos ditos de «grande difusão» até os componentes da indústria aeroespacial de elevado desempenho mecânico e termomecânico. Compósitos poliméricos têm recebido, portanto grande atenção por parte de pesquisadores e da indústria.

“Release liners” são materiais que por possuírem propriedades antiaderentes são utilizados para proteger fitas adesivas, substratos adesivos, rótulos adesivos da auto-colagem até o momento do uso dos mesmos, são compostos basicamente de papéis revestidos de uma camada silicone. Estudo recente da AWA Alexander Watson Associates<sup>1</sup> relata que o consumo mundial de “release liners” é por volta de 30 bilhões m<sup>2</sup>/ ano.

Na Figura 1 pode-se observar a representação do uso do “release liner” numa fita dupla-face. Ele é o primeiro material a ser retirado quando da utilização de uma fita adesiva, ou seja, é um material dispensado. O “release liner” é, portanto, largamente utilizado na área industrial, em segmentos específicos (embalagens de incontáveis produtos, automóveis, brinquedos, etc.), o que pode facilitar em muito um possível trabalho de segregação, visando sua reutilização.

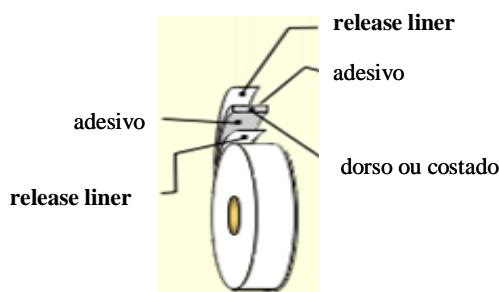


Figura 1 - Representação do uso de “release liner” em uma fita dupla-face

Nesse contexto se enquadra um dos principais objetivos deste trabalho que é chamar a atenção para o problema do descarte de “release liners” no Brasil, apresentando um estudo de caso para viabilizar sua reutilização.

A maior parte dos “release liners” é constituída de fibras de celulose, mas devido ao revestimento com silicone, se tornam não biodegradáveis, possuindo assim vida longa pós-uso. “Liners” descartados são abundantes, uma vez que são dispensados, sendo assim resíduos de baixo custo, que apresentam potencial para servir como um agente de reforço em polímeros.

A reciclagem de materiais tem sido cada vez mais estudada, pois a sustentabilidade dos processos é benéfica para a sociedade como um todo. O PVC (policloreto de vinila) é um material extensamente usado, principalmente no Brasil, por se tratar de um material de baixo custo, de ampla aplicação, especialmente na construção civil e no saneamento. Existem vários trabalhos na literatura abordando sua utilização como material reciclável<sup>2,3</sup>. Quanto ao “release liner”, existem estudos na direção do desenvolvimento e aprimoramento de “liners” biodegradáveis, ou produtos “linerless”, mas esses ainda estão muito incipientes, pois requerem vasta pesquisa e aprofundamento em trabalhos científicos. Alguns trabalhos têm sido realizados com a finalidade de reciclagem do “release liner”<sup>4</sup>, mas são onerosos, pois envolvem alguns processos para a retirada da camada de silicone que recobre o papel.

Compósitos poliméricos, materiais compostos por uma matriz polimérica e um agente de reforço, objetivando uma melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e às vezes até mesmo de barreira da resina, têm recebido grande atenção por parte de pesquisadores e da indústria. Muitos materiais têm sido usados como agente de reforço em matrizes poliméricas, entretanto, nenhum estudo foi encontrado na literatura usando “release liner” em compósitos de PVC. O PVC é o segundo termoplástico mais utilizado no mundo<sup>2</sup>, podendo ser combinado com uma gama de plastificantes que produzem compostos que variam desde um sólido rígido, até um material com aspecto de borracha ou até mesmo um gel ou líquido viscoso.

O presente trabalho investiga a preparação de compósitos de “release liner” triturado e também de papel sem tratamento de silicone triturado, com matriz polimérica

de PVC. Para melhor entender a correlação entre estrutura e propriedades, as propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas, em comparação ao PVC puro, por meio de ensaios de resistência à tração, à abrasão e alongamento e a morfologia dos compósitos foi investigada por meio de microscopia ótica e microscopia eletrônica exploratória (MEV). O efeito da celulose e do “liner” na degradação térmica da matriz de PVC foi estudada a através de análise termo gravimétrica (TGA) e do teste de resistência à chama. Verificou-se também o efeito da celulose e do “release liner” na absorção de água do compósito.

## 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. O SILICONE

Grande parte dos materiais que vulgarmente se usa no dia-a-dia são polímeros, formados por unidades repetitivas simples – monômeros, os quais são caracterizados por possuírem elevados pesos moleculares. Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Um exemplo de polímeros sintéticos são os silicones que são materiais poliméricos que contêm silício, oxigênio e grupos orgânicos. Resultam da condensação de organosilanos, tais como siloxanos, que são constituídos por silício e oxigênio.

A representação da obtenção do silicone pode ser vista na figura 2, a partir do quartzo encontrado na natureza.

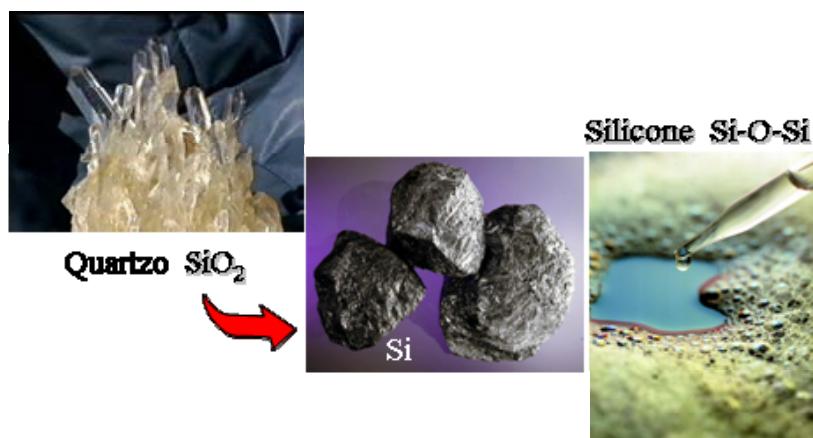
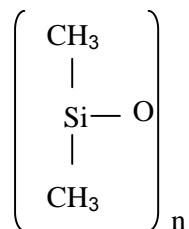
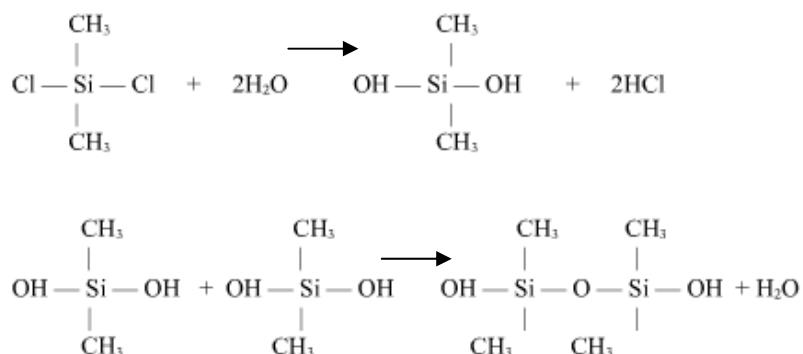


Figura 2: Fonte na natureza para a fabricação do silicone e seu processo

Os silicones com grupos metilas, os polidimetilsiloxanos, material utilizado no trabalho em questão, são provavelmente o grupo mais importante, resultando da hidrolise do diclodometilsiloxano, cuja unidade estrutural pode ser representada por:



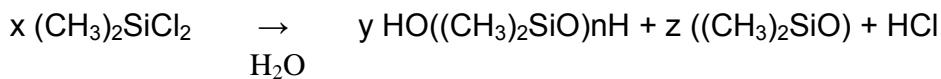
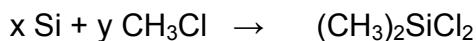
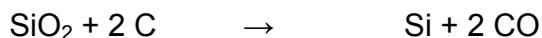
A obtenção de um polímero de polidimetilsiloxano pode ser descrita da seguinte forma:



A existência de um grupo OH em cada extremidade da cadeia permite que a polimerização seja continua e a cadeia aumente de tamanho.

Os polidimetilsiloxanos podem ser preparados com uma grande variedade de viscosidades, propriedades lubrificantes e reatividades. São extensivamente utilizados na indústria química como lustre de automóveis, em tecidos, em vidraria, como lubrificantes, como agentes de hidrofugação, vernizes, misturas isolantes, promotores de adesão e antiaderência<sup>3</sup>.

A reação de obtenção mostra quimicamente como isso acontece:



Na figura 3 podemos ver duas configurações de polidimetilsiloxanos : cadeia linear que permite maior flexibilidade e baixa tensão superficial, ou seja , proporciona menor força de remoção, e cadeias cíclicas , estrutura mais rígida, apresentando menor flexibilidade.

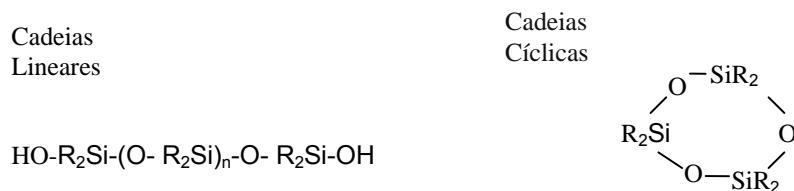


Figura 3: Representação de cadeias de polidimetilisiloxanos

## 2.2. O “RELEASE LINER”

Definição: é um carregador coberto por uma camada antiaderente, normalmente compostos de silicone.

O "release liner" é um sistema preciso para liberação e proteção de adesivo. Ele é um elemento critico em um produto construído com adesivo sensível à pressão, muitas vezes ele é tão importante quanto o próprio adesivo. Sem o "release liner" muitos produtos de adesivo sensíveis à pressão não poderiam ser produzidos <sup>4</sup>.

Algumas propriedades e requerimentos de um "release liner":

Quanto à força de remoção:

1. deve ser adequada à velocidade de remoção necessária
2. deve ser suficientemente baixa para prover fácil desenrolamento
3. deve ser suficientemente alta para evitar o levantamento
4. apresentar baixa transferência de silicone, isto é cura completa
5. deve estar bem ancorado ao substrato para não interagir com a face adesiva

Muitos cobrimentos à base de silicone têm sido desenvolvido com base em diferentes tipos de curas. Os silicones convencionais incluem quatro componentes reativos<sup>5</sup>:

1. Um pré-polímero polidimetilsiloxano com grupos funcionais de hidroxilas ou vinis no final das cadeias ou ao longo da cadeia polimérica.
2. Um pré-polímero de cadeia curta com grupos funcionais de hidrogênio
3. Um catalisador
4. Um inibidor

O sistema de catalise para o sistema de cura térmica por estanho tem sido comercializado desde 1950, algumas tecnologias como catálise por platina precederam em 1970. Posteriormente vieram os sistemas sem solventes e radiação UV e mais recentemente os sistemas que curam em baixa temperatura.

As figuras 4 e 5 apresentam respectivamente modelos de moléculas de polidimetilsiloxanos bem como o agente reticulante, e já reticulado, recobrindo a superfície do papel ou outro carregador, após o processo de cura.

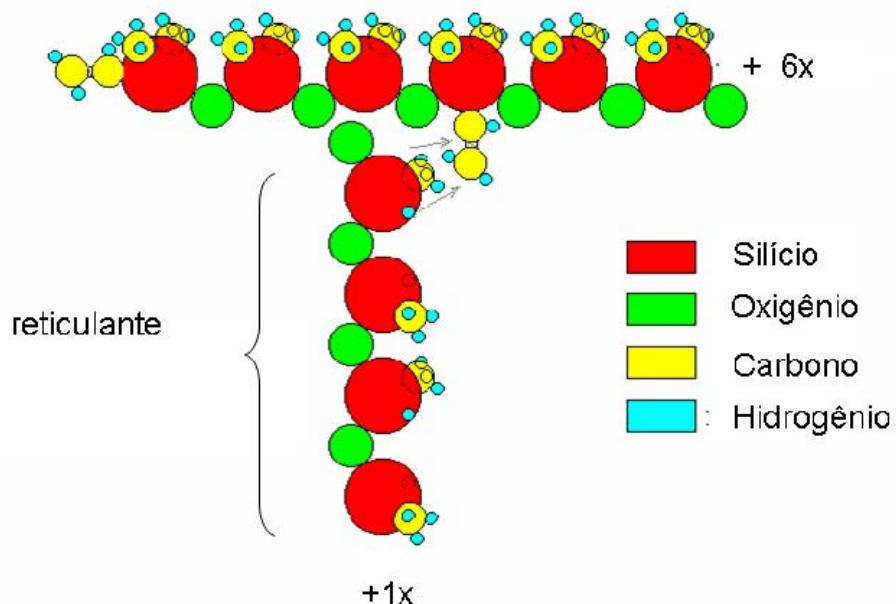


Figura 4 - Modelo de reação do PDMS

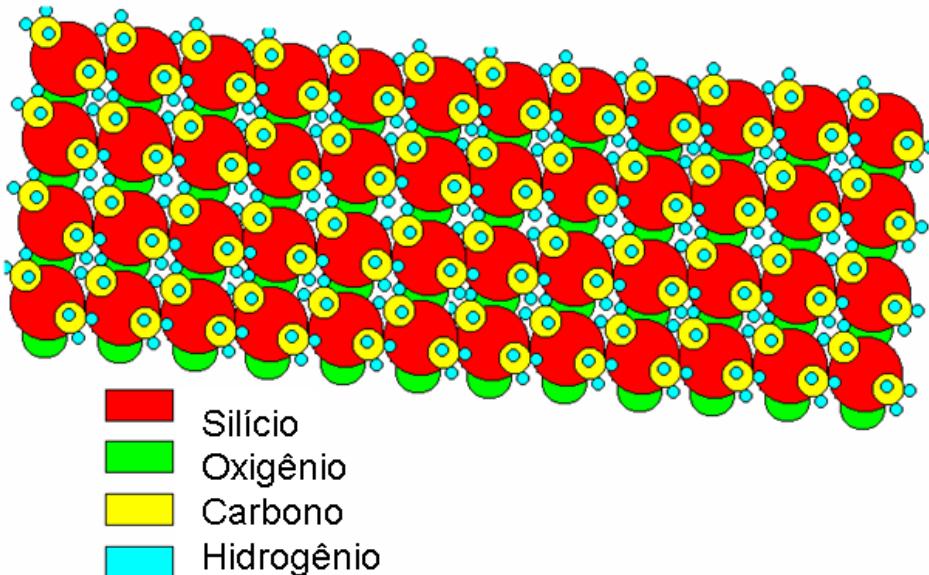


Figura 5 – Representação da estrutura do PDMS na superfície do papel

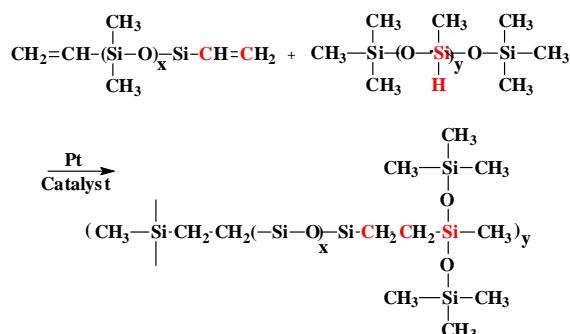
Na figura 6 são mostrados os sistemas de tratamentos a base de silicones para a fabricação de “release liners”, tanto o sistema térmico como o sistema por cura ultravioleta.



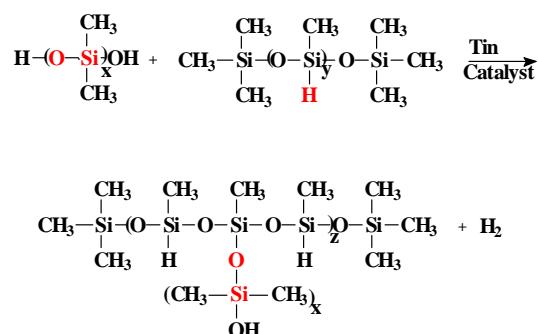
Figura 6: Sistemas de siliconização, solvente, emulsão, 100% sólidos, nos processos térmicos e cura por irradiação UV.

Reação de formação do polímero de silicone para os sistemas térmicos cura por Pt (catalisador a base de platina) e cura por Sn (catalisador a base de estanho):

**Pt Catalisador – Sistema de cura por adição**



**Sn Catalisador – Sistema de cura por condensação**



- Não apresentam sub-produtos
- Excesso molar de SiH x Si-Vi direciona a reação para a formação do polímero de silicone
- Excesso de crosslinker pode afetar a desempenho do adesivo

- Os catalisadores são: Diacetato de dibutil, dilaureato de dibutil, dilaureato de dioctil estanho ou outros esteres dialquaiil
- Necessita pós cura
- Menos sensível a inibidores

Do ponto de vista da estrutura do silicone, a densidade de reticulação do polisiloxano é o principal fator que afeta a força “release”, de liberação. A densidade de reticulação, ou seja, o número de cadeias poliméricas reticuladas por unidade de volume é dado pelo peso molecular do PDMS e dos números de sítios de reticulação ativos. Esse grau de reticulação é o que promove a variação da força de remoção.

Normalmente, quanto mais reticulado, mais rígida será essa camada de silicone formada sobre o carregador, levando o “*release liner*”, a apresentar uma força de remoção mais homogênea para baixas ou altas velocidades de destacamento. O contrário ocorre para uma baixa reticulação do PDMS de alto peso molecular que vai então apresentar alta flexibilidade das cadeias poliméricas, resultando em um polímero mais macio, elástico. Essa flexibilidade permite uma maior inter penetração ou interação do silicone com as cadeias poliméricas do adesivo, do que deveria ocorrer com um silicone altamente reticulado. A força de remoção resultante é inicialmente baixa aumentando à medida que a velocidade de destacamento aumenta<sup>5</sup>.

Uma rede de siloxano de cadeias longas resultará em um emaranhado, devido à estrutura flexível do siloxano, isso proporcionará tanto a absorção como a dissipação de energia. Ao se aplicar uma força de destacamento a força de liberação será afetada, pois a camada de silicone polimerizada estará entre a camada de adesivo e substrato, o efeito visco elástico da densidade de reticulação está totalmente relacionada com o emaranhado formado afetando tanto o comportamento de liberação “*release*” bem como a ancoragem do silicone sobre o substrato<sup>5</sup>.

Outro material utilizado para modificar a força de remoção, são os aditivos controladores de “*release*” (CRA). Os mais largamente utilizados são mais ramificados e estão representados na figura 7. Eles possuem alto ponto de fusão e alta Tg, transição vítreia, ao ser incorporado na formulação do silicone, ele interrompe a interação polímero-polímero e reduz a mobilidade da cadeia de siloxanos. A função da energia de dissipação é um fator importante para modificar a força de remoção aplicada para separar a camada de silicone de uma camada adesiva<sup>5</sup>.

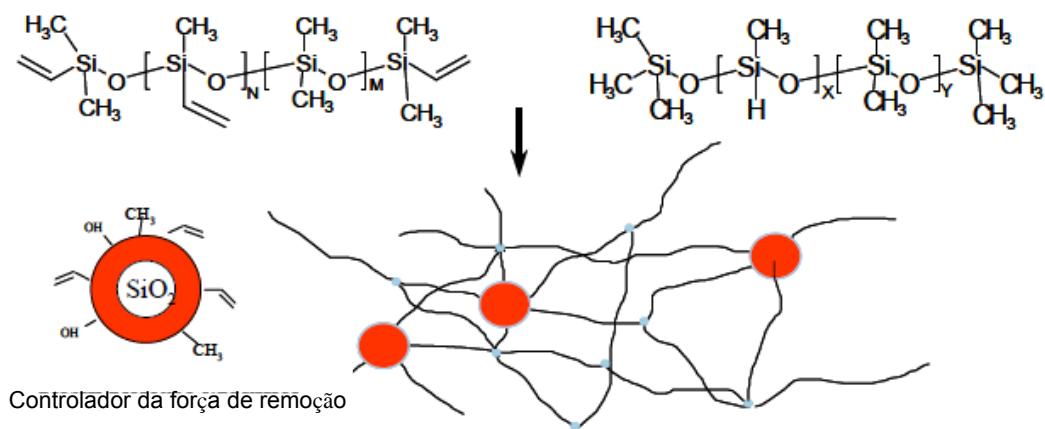


Figura 7: Representação química de controladores de “release” (CRA)<sup>5</sup>

Vários estudos<sup>5</sup> foram realizados para um melhor entendimento sobre o mecanismo de release. O estudo mais confiável é dividido em duas partes: a) cobrimento com silicone sem controlador de “release” (CRA), quando a camada de silicone é solicitada na superfície do descascamento a separação ocorre facilmente - fácil “release” (baixa força de remoção); b) esse mecanismo utiliza o polímero e o controlador de “release” (CRA), este reduz a mobilidade da superfície do polímero reforçando a interface e por conseguinte usando mais a força de dissipaçāo do adesivo resultando em uma maior força de remoção como mostrado na figura 8.

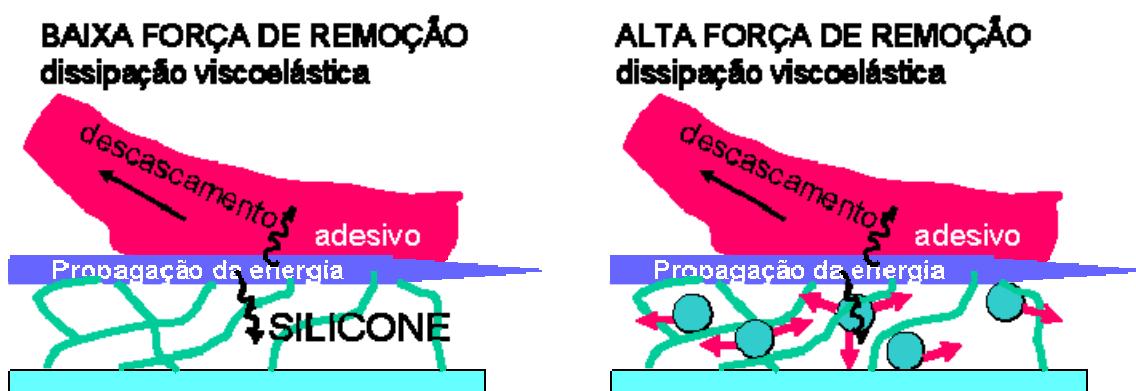


Figura 8: Representação de como ocorre a dissipaçāo visco elástica ao separar o “release liner” da camada adesiva<sup>5</sup>

Como os "release liners" são dispensados, geralmente os usuários finais não dão a devida consideração a esse material. Entretanto, eles são decisivos para o sucesso ou mesmo falha nas aplicações. São certamente materiais que requerem atenção especial por parte dos fabricantes de fitas adesivas<sup>4</sup>.

### **2.2.1. IMPORTÂNCIA DOS “RELEASE LINERS”**

Os agentes de “release” são substâncias que controlam ou eliminam a adesão entre duas superfícies. Os “release liners” são carregadores para os produtos com adesivos que previnem que ocorra auto adesão, além de prover um método de dispensamento e aplicação.

Isso é o que viabiliza a existência de materiais típicos com adesivos, como fitas, etiquetas, etc<sup>4</sup>.

### **2.2.2. TIPOS DE “RELEASE LINERS”**

A superfície na qual será aplicada o cobrimento “release” não deve ser altamente porosa para que possibilite manter o tratamento sobre a superfície e prevenir que o adesivo flua para os poros, pois isso poderia causar um aumento na força de remoção desse adesivo.

Uma variedade de "release liners" é utilizada em adesivos sensíveis à pressão, sendo compostos por silicone sobre carregadores que vão desde papéis, não-tecidos, filmes poliméricos. Eles têm vantagens e desvantagens e portanto devem ser escolhidos de acordo com a necessidade da aplicação<sup>4</sup>.

### **2.2.3. PAPEL PARA USO NO “RELEASE LINER”**

A América do Norte tem preferência pelos papéis super-calandrados (SCK), pois eles possuem uma gama maior de características para conversão e aplicação de etiquetas a altas velocidades. Eles ainda são os líderes em custo, e todo novo produto prioriza isso. Os “release liners” de papel revestidos com uma camada de polietileno

são uma boa alternativa para etiquetas que buscam melhor qualidade e resistência à umidade<sup>1</sup>.

#### **2.2.4. FILMES POLIMÉRICOS**

Os “release liners” feitos com filmes poliméricos representam o setor mais dinâmico dentro do mercado atual de “release liners”. Enquanto o poli cloreto de vinila (PVC) o poliéster (PET) o polipropileno (BOPP) e poliestireno (PS) são mais utilizados atualmente, filmes de polietileno (PE) – de alta densidade, baixa-densidade, linear de baixa densidade – têm mostrado um grande crescimento. Todavia o balanço de suprimento e demanda do mercado de resina para filmes é muito limitado atualmente, assim pode-se esperar preços mais altos para os produtos comparados aos “release liners” de papel.

Onde o desempenho da força de remoção do "release liner" é um fator crítico, especialmente para etiquetas onde a aplicação utiliza altas velocidades, os filmes ainda são as principais escolhas. Com aproximadamente 15% de consumo no mundo de “release liners”, os filmes são mais utilizados em etiquetas, pois eles demonstram características excepcionais no controle de peso de cobrimento de adesivo, camada de adesivo uniforme e consistência do dorso e consequente melhoria nas propriedades de liberação do “release liner”. Os “liners” constituídos de papel, por possuírem porosidade, apresentam certa irregularidade de superfície podendo ocorrer inter penetração do adesivo em sua superfície durante o processo de cobrimento de adesivo sobre o mesmo. Fabricantes de “release liners” constituídos de filmes poliméricos esperam continuar desenvolvendo o direcionamento de mercado e pesquisa, tanto para tecnologia de polímeros como tratamento. A media de crescimento em filmes têm sido de 8 a 10% ao ano<sup>1</sup>.

#### **2.2.5. TIPOS DE TRATAMENTOS ANTIADERENTES**

Muitos tipos de tratamentos antiaderentes têm sido usados ao longo dos anos. O primeiro tratamento anti-adherente para fitas adesivas foram polímeros como Shellac (é

uma resina produzida por insetos microscópicos que se denominam em latim de *Laccifer lacca*, essa resina é conhecida como Goma Laca, ou o Shellac, termo inglês), amido, caseína e nitrocelulose. Esses materiais não apresentavam boas características anti-adherentes, mas funcionavam primariamente evitando que o adesivo penetrasse nos porros do papel. Mais recentemente, resinas de PVC, Poli (butirato de vinila), poli (álcool vinílico), copolímero de acetato de vinila e resinas acrílicas têm sido utilizadas como tratamento antiaderente para produtos adesivos<sup>4</sup>.

Os silicones mais usados em tratamentos antiaderentes em produtos adesivos e são os que apresentam os mais baixos valores de remoção. Eles podem ser aplicados 100% sólidos, com solventes orgânicos e sistemas à base água.

Graxas são geralmente utilizadas na composição de filmes com a finalidade de torná-los materiais de baixa energia.

Polímeros de alto peso molecular com cadeias laterais longas também podem apresentar bom desempenho em cobrimentos e propriedades antiaderentes. Geralmente são copolímeros de acrilato alquílicos e ácidos acrílicos, nitro celulose e cloreto de vinila. Muitas são as opções, polímeros acrílicos e emulsões aquosas são freqüentemente utilizadas. Filmes são fabricados com uma variedade de polímeros de baixa energia de superfície<sup>4</sup>.

Copolímeros de flúor carbono apresentam baixa energia de superfície e excelentes propriedades antiaderentes, mas são muito onerosos.

Os silicones são de longe os materiais mais utilizados para tratamento antiaderente para aplicações em materiais adesivos. Eles provêm uma camada uniforme e fina e apresentam valores de baixa energia de superfície (22- 24 dina/cm) comparados com os adesivos orgânicos (40 – 50 dina/cm)<sup>4</sup>.

O componente final do silicone curado é o polidimetililoxano.

São três os tipos de silicone utilizados na indústria de adesivos e podem ser classificados pela forma que são aplicados nos substratos:

1. solventes orgânicos
2. base água
3. 100% sólidos, sem solvente

Este último é o mais importante. Ele foi desenvolvido buscando a prevenção de poluição do meio ambiente, problemas de saúde, custo do solvente e produtividade. Para esse tipo de silicone existem três tipos de cura: térmica usando catalisador de platina (Pt), radiação ultravioleta (UV) e “elétron bean” (EB).

A busca por novas tecnologias em silicone é crescente, objetivando melhorias nos processos, aumento de velocidade de produção adequada a um bom cobrimento da superfície a ser tratada e redução de custo das matérias-primas.

Fitas adesivas são produzidas em forma de bobinas e depois são convertidas em rolos menores. Esse processo é de altíssima velocidade (300 – 1000m/min) exigindo um alto desempenho do tratamento antiaderente, uma vez que a força de remoção aumenta de acordo com a velocidade de destacamento.

#### **2.2.6. PROCESSOS DE APLICAÇÃO DE SILICONES<sup>6</sup>:**

Existem vários processos para cobrimento de silicone na fabricação de “release liners”. Na figura 9 os quatro primeiros processos são destinados para os sistemas solvente e emulsão.

O primeiro processo conhecido como rolo gravado possui um rolo gravado que gira dentro do banho de silicone. Os pontos ou linhas do rolo gravado são preenchidos com a solução. O excesso é retirado com uma face que se chama “doctor blade” e então é depositado sobre o substrato a ser tratado que passa entre o rolo gravado e um rolo de pressão.

O segundo processo é por rolo reverso, onde o material é aplicado de forma controlada através da abertura ajustada entre o rolo superior e inferior. O material é

retirado do rolo de aplicação pelo próprio substrato que passa em volta do suporte na parte inferior .

O terceiro processo de cobrimento é o “meyer bar”. Uma camada de silicone é depositada sobre o substrato que em seguida passa por uma barra com arame em forma espiral (meyer bar) a qual permite definir a quantidade que ficará sobre o substrato.

O quarto processo é de faca de ar é mais comumente usado para sistemas aquosos. O excesso é retirado por uma face de ar.

O quinto processo é o de 5 rolos ou 3 rolos ( five roll coater or three roll coater) é indicado para sistemas 100% sólidos ( solventless ou solvent free). O primeiro rolo recebe o silicone que é depositado em cada rolo, ficando, portanto uma camada bem fina no último rolo a ser depositada sobre o substrato.

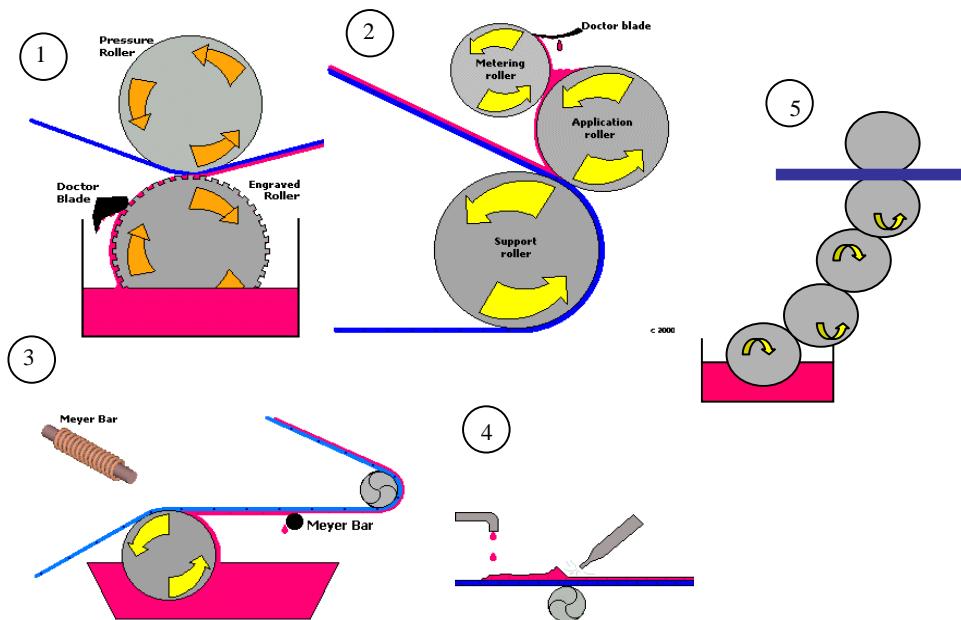


Figura 9: Processos de aplicação de silicone ao substrato: 1 – Rolo gravado, 2- Rolo reverso, 3- Meyer bar, 4- Faca de ar e 5 – cinco rolos

## **2.2.7. O MERCADO DE “LINERS”**

O mercado de “liners” poderá ser avaliado através das figuras 10 a 14 em termos de utilização por substrato e pode-se ver que o substrato papel é o mais utilizado e dentre os tipos de papéis o supercalandrado, composto somente de fibras de celulose, material utilizado nesse trabalho, correspondendo a 42% do uso mundial.

Seu uso é bastante extenso sendo que a maior utilização é no mercado de etiquetas, material utilizado extensamente na indústria de fabricação.

Sua utilização no mundo é mais significativa na Europa e Estados Unidos, tendo aumentado seu consumo nas últimas décadas na Ásia.

Com preços das matérias-primas aumentando freqüentemente existem constantes e crescentes pressões em todas as cadeias interligadas para reduzir o custo do processo de fabricação do “release liner”. O mercado de etiquetas é caracterizado pela tendência em atender com rapidez, procurando suprir e manter a produtividade dos seus clientes, os laminadores, os convertedores e os usuários. O comportamento técnico das etiquetas depende muito da qualidade dos “liners”, demandando novas tecnologias em siliconização, bem como a redução de espessura da camada de silicone visando melhores custos<sup>1</sup>.

Outros mercados proeminentes são os de adesivos transferíveis, onde o “liner” é o principal componente. Embora ele seja descartado é ele quem dá excelência em qualidade, permitindo a transferência do adesivo.

Reardon<sup>7</sup> aconselha os empreendedores no mercado que têm dificuldades na disposição ambiental de “liners” descartados, para que não desistam em investir em novas tecnologias para agregar valor a estes materiais e desenvolver expertise em reutilizá-los, embora o investimento tenha um retorno um pouco demorado, pois aqueles que investirem mais cedo terão adquirido experiências e poderão oferecer serviços, que outros terão dificuldade em alcançar no curto prazo, melhorando sua lucratividade.

Em 2007, na Conferência Global da Indústria de “Liners” que aconteceu em Chicago, Corey Reardom anunciou que o mercado de “liners” na América do Norte e Europa cresceu 4%, Ásia 9,8 % e América do Sul 12%<sup>7</sup>.

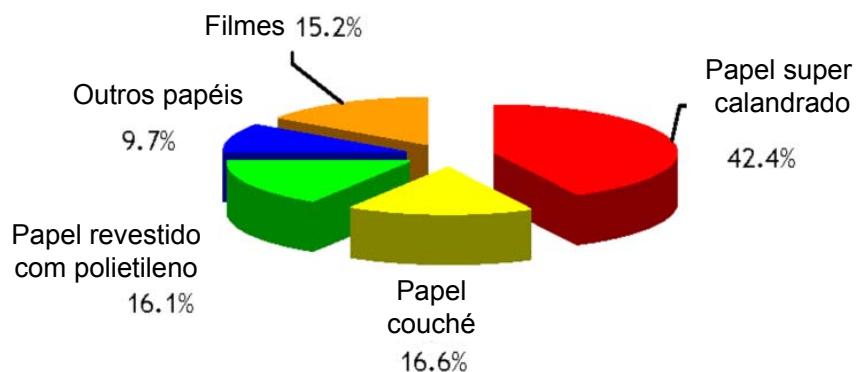


Figura 10 - Panorama da utilização de substratos para fabricação de "release liner" no mundo, figura adaptada da referência 1, 2008.

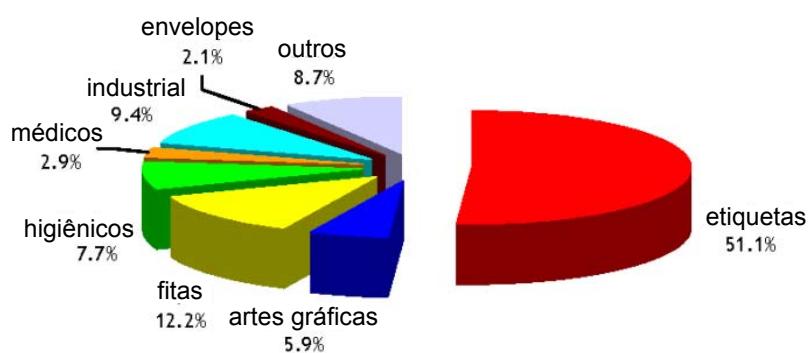


Figura 11: Mercado de “release liners” por utilização no mundo 2008, figura adaptada da referência 1.

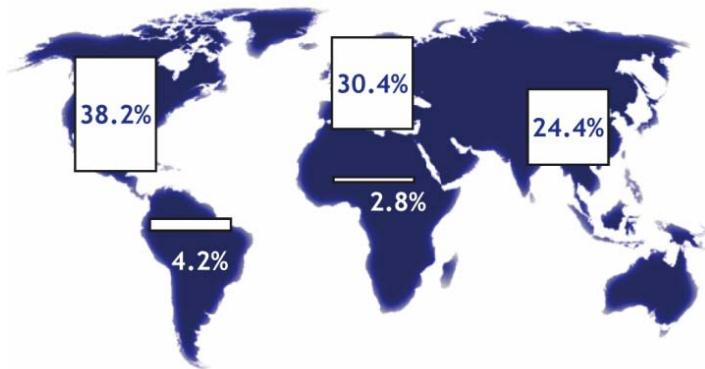


Figura 12: Consumo de “release liners” por continente, 2008, fonte: AWA<sup>1</sup>.

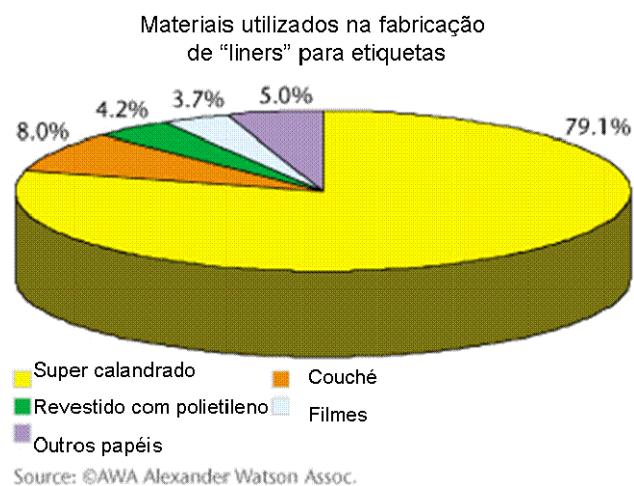


Figura 13: Consumo de “release liners” para etiquetas, por tipo de substrato, no mundo, 2008, figura adaptada da referência 1.

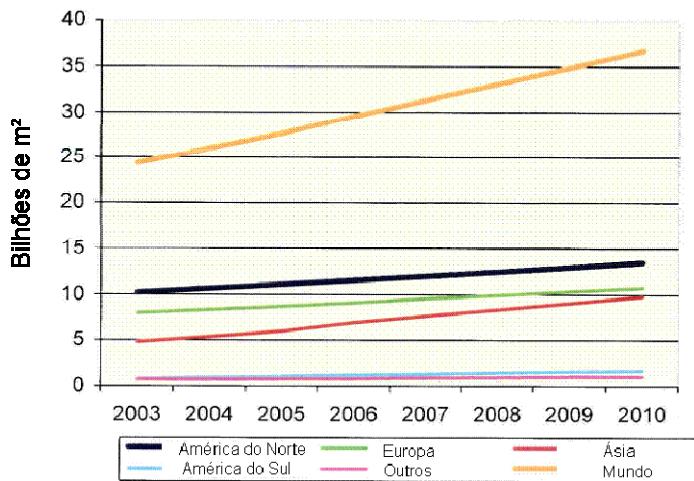


Figura 14: Crescimento do consumo de “release liners” por região e no mundo entre 2003 e 2010, figura adaptada da referência 1.

## **2.2.8. UTILIZAÇÃO DO “LINER” EM RECICLAGEM**

Tendo em vista um consumo mundial tão expressivo de “release liners”, 30 bilhões de m<sup>2</sup>/ano<sup>1</sup>, podendo ser facilmente segregados em seu largo uso industrial, facilitando assim sua separação com a finalidade de reciclagem e ou reuso, o presente trabalho tem como sua grande motivação um alerta sobre a importância de olhar-se para esse material como uma possível fonte de re-utilização uma vez que se trata de um material muito nobre (a maior parte do “release liner” é constituída de papel) para ser depositado em aterros - fato que vem ocorrendo por falta de opções sustentáveis de re-utilização.

Anualmente ocorre uma conferência global da indústria de "release liners", patrocinada pela AWA (Alexander Watson Associates) onde tudo o que está acontecendo nesse universo é apresentado e sempre existe uma mesa redonda para chamar atenção sobre a questão de sustentabilidade, em que ocorrem discussões sobre a reciclagem de "release liners".

Na Conferência Global Anual da indústria de "release liners" que aconteceu em março de 2009, Calvin Frost abordou algumas mudanças que são necessárias<sup>8</sup>:

1. Discussão sobre a incongruência da criação pelos fabricantes de silicones de uma maravilhosa tecnologia para "release liners", sem qualquer preocupação para com a disposição sustentável de seus subprodutos. Eles deverão criar, advogar e implementar soluções para o uso dos seus produtos;
2. Criação para o "release liner" de um programa de *Life Cycle Management* – LCM (ciclo de vida dos produtos e/ou subprodutos) para o hemisfério ocidental, pois a sua ausência está causando uma mancha no conceito de sustentabilidade do produto.

O Channeled Resources Group<sup>8</sup> desenvolveu um programa para reciclagem de "release liners" denominado - **A solução para reciclar "silicone release liners"**, repassado para empresas prestadoras deste serviço, cuja existência se baseia nas respostas às seguintes perguntas:

**Por quê?** A empresa usuária tem que ser responsável ambientalmente em reduzir custos com aterros sanitários e incineração;

**Quais "liners" são reciclados?**: todos os "release liners" são recicláveis, entretanto papéis necessitam serem segregados dos filmes poliméricos.

Algumas condições são colocadas para o envio do material e o frete é por conta do cliente.

Atualmente são fabricados 2 milhões de toneladas de "release liners" na Europa e América, sendo que 70% têm dorso de papel e 30% têm dorso de filmes poliméricos. Deste volume somente 25 mil toneladas são reutilizadas o restante deve ir para aterros sanitários. Algum programa de LCM ( Life Cycle Mangment) deve ser criado diz Frost<sup>8</sup>.

Existe uma empresa brasileira chamada Celulose Reciclada<sup>9</sup> localizada em Pernambuco que possui um processo de reciclagem de “release liner”, que existe há 7 anos, porém era feito através de processo químico, um processo totalmente artesanal, em pequena escala. Visando o futuro do planeta e do meio ambiente decidiu-se investir nessa área justamente por se tratar de um resíduo não reutilizado no Brasil e a partir de 2007 fez-se algumas implementações buscando aumentar a escala do processo.

A celulose reciclada é obtida através de um processo de reciclagem de aparas específicas e pré-selecionadas que obedece às seguintes etapas:

1. Tratamento das aparas
2. Desagregação química.
3. Classificação das fibras
4. Celulose Reciclada, produto de qualidade com características semelhantes à celulose branqueada de eucalipto.

Por se tratar de um tipo inédito de reciclagem não existia maquinário à venda no mercado. Todas as máquinas existentes foram criadas exclusivamente para esse propósito e de acordo com a produção necessária, elas são montadas e ajustadas.

Possuem 6 desagregadores com capacidade para produzir 1000 toneladas de celulose reciclada/mês.

A transformação do “release liner” em massa de Celulose Reciclada atravessa dois processos: um químico e outro mecânico. O primeiro processo visa remover os tratamentos: silicone, parafina, resinas etc. e o segundo serve para triturar e gerar a massa de celulose.



Fonte: <http://www.celulosereciclada.com.br/processos>

Figura 15: foto mostrando o resultado da celulose reciclada a partir da matéria prima “release liners”.

É uma empresa que devido ao sucesso e resultados que vem obtendo tem interesse em fazer o recolhimento do material nos postos de produção que geralmente são empresas que consomem etiquetas, rótulos adesivos e fitas adesivas.

Na revisão bibliográfica realizada sobre reutilização de “liners”, foram encontrados poucos artigos, sendo que os mais importantes estão comentados a seguir.

Vendetti et al <sup>10</sup>, em um estudo sobre a reciclagem verificaram que o papel reciclado preparado com a celulose obtida da reciclagem de uma mistura de 25 % de “release liner” e 75% de papel off set para impressão, apresentou uma queda de 12% na resistência à tração, 7% na resistência ao rasgamento e 38% na tensão de ruptura, quando comparado com o papel reciclado preparado a partir de 100% de papel off set para impressão. O papel reciclado preparado a partir do “release liner” apresentou superfície irregular, que somada à diminuição das propriedades mecânicas, sugere que a ligação fibra-fibra foi perturbada pela presença do “release liner”. Isso resulta em menor densidade e, portanto maior permeabilidade ao ar, consequentemente gerando um papel de menor qualidade para impressão.

Vale ressaltar que nesse estudo, onde o “release liner” sofreu um processo de reciclagem, a maior parte do silicone contido na sua superfície do “release liner” foi separada das fibras de celulose, por um processo prévio de despolpamento, restando somente o silicone residual contido internamente nas fibras do papel. O silicone separado das fibras vai para a água, sendo separado e disposto em aterros, ocupando, entretanto um menor volume do que o seria originalmente ocupado pelo “release liner”; há, portanto 2 benefícios com este processo de reciclagem: reutilização da celulose e menor geração de resíduos.

Mundialmente, há muita atividade acontecendo no mercado de “release liners”, pois os mesmos são considerados como “vilões necessários”, também devido ao alto percentual de custo que agregam ao produto adesivo. Devido à atenção do mundo estar voltada para sustentabilidade ambiental, a reciclagem do “release liner” tem se tornado imperativa<sup>7</sup>.

Pesquisas bibliográficas realizadas relacionadas à reciclagem de “release liner” mostraram a existência, a partir de 2000, dos boletins de Calvin Frost<sup>8</sup> do grupo “Channeled Resources”, todos afirmando que o “release liner” pode ser reciclado e reutilizado dentro da indústria de papel. Frost informa gastos da ordem de 60 libras esterlinas/ ton de “liner”, para que tal resíduo seja direcionado para aterros e considera isso como um crime, pois o preço da polpa de celulose é muito alto, justificando o reuso de “liners”. Frost informa também que boa parte dos refugos de “liners” produzidos na Europa segue para a Ásia, continente carente em celulose.

Frost comenta também que o silicone do “release liner” pode ser removido por ação mecânica ou por despolpamento em água, resultando assim em fibra (polpa) para a fabricação de “release liner”, o que parece não ser tão simples assim, conforme relatado por Vendetti et al<sup>10</sup>.

De acordo com Frost<sup>11</sup>, o consumo de “release liner” na Europa em 2005 foi por volta de 750 ton/ano e que 25 toneladas/ano são recicladas, mas comenta que faltam recursos e que não é tão simples assim ser ecologicamente correto. Apesar destes comentários sobre algumas iniciativas em reciclagem de “liners”, não foi possível encontrar fontes com dados mais consistentes.

Uma outra iniciativa a fim de minimizar os refugos de “release liners” seria a criação de produtos adesivos sem “release liner” (“linerless”). Uma redução de custo, sem dúvida, seria alcançada, mas só seria possível para alguns casos, pois a ausência de “release liner” limita, por exemplo, o corte em formatos diferentes das etiquetas. Seria necessário lançar mão de sistemas por corte a laser<sup>12</sup>, que são mais onerosos.

Park<sup>13</sup> descreve alguns argumentos a favor da não utilização de “liners” em etiquetas:

- Menor custo;
- Não geram resíduos;
- Processo mais rápido, pois exige somente uma fase de corte;
- Menor espaço para estocagem;
- Mais etiquetas por rolo.

Em outro estudo de Shakeri e Hameshi<sup>14</sup> de reciclagem de papel, foram utilizadas as fibras de celulose recicladas, como reforço em uma matriz polimérica de PVC. Com a finalidade de promover uma interação mais efetiva entre o polímero e as fibras, foi utilizado o agente aminosilano A-1100, da Union Carbide. As amostras foram submetidas a testes reológicos que evidenciaram maior resistência à deformação com o uso de aminosilano, pois o mesmo promoveu a interação entre as fibras e o PVC. Comparado aos compósitos com fibras não tratadas, houve aumento nas propriedades mecânicas.

Dentre as substâncias utilizadas em estudo semelhante realizado por Mautuana<sup>15</sup>, o aminosilano mostrou-se ser mais adequado em promover a interação entre PVC e celulose. Nesse estudo o aminosilano foi utilizado para modificar as características ácido e básica das fibras de celulose provenientes de papel jornal, melhorando significativamente o módulo elástico devido à maior interação entre as fibras e o PVC, bem como a dureza, diminuindo, entretanto o alongamento, facilitando a quebra e reduzindo a resistência ao impacto.

Em artigo Polischuk<sup>16</sup> relata alguns comentários sobre a importância de se olhar para esse problema cada vez mais. Corey Readom comenta: “o “liner” é um lixo gerado após a aplicação de um adesivo ser realizada, ou seja, a responsabilidade com esse resíduo se tornará cada vez mais critica se providências não forem tomadas”

Trata-se de um assunto muito importante – especialmente para companhias de bens de consumo, que são tidas como Cias sustentáveis, à dura realidade do impacto dos atuais controles de perdas e descartes das etiquetas adesivas sensíveis à pressão está atraindo cada vez mais atenção.

Cindy White, presidente do Channeled Resources Group, diz - Ninguém quer parar 30.000 caminhões carregados c/ descarte de “liners” – mais da metade que são oriundos de rolos de fitas adesivas e que vão ocupar aterros norte-americanos todos os anos. Isso requer uma mudança drástica! Se as pessoas não se modificarem por si próprias, para o bem do planeta, algumas práticas sustentáveis terão de ser impostas a elas – futuras gerações desejam isso.

### **2.3 - O PVC**

Apesar de uma série de questionamentos atuais com relação à utilização de compostos que apresentam cloro em sua composição, o PVC, poli (cloreto de vinila), ainda é o segundo termoplástico mais utilizado e consumido no mundo, com um consumo mundial de resina em 2008 superior a 27 milhões de toneladas<sup>2</sup>. Deste total, 22% foram consumidos nos Estados Unidos, 22% nos países da Europa Ocidental e 7% no Japão. O Brasil foi responsável pelo consumo de cerca de 2,5 % desta demanda mundial de resinas de PVC. Estes números mostram o potencial de crescimento da demanda desta resina 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 mostra o consumo aparente de PVC no Brasil, valores em toneladas, no período de 1995 a 2008.

Tabela 1: Consumo aparente de PVC no Brasil, valores em toneladas

	Produção	Importações	Exportações	Consumo Aparente	Crescimento Anual (%)
1995	581.332	63.654	146.743	498.243	--
1996	626.959	82.548	132.573	576.934	15,8
1997	631.851	61.471	69.482	623.840	8,1
1998	632.267	122.673	42.500	712.440	14,2
1999	658.471	62.889	59.696	661.664	(7,1)
2000	648.199	117.847	34.904	731.142	10,5
2001	538.091	129.166	46.759	620.498	(15,1)
2002	602.458	141.852	55.469	688.841	11,0
2003	604.088	86.397	86.865	603.620	(12,4)
2004	629.747	94.521	50.235	674.033	11,7
2005	640.319	119.491	65.632	694.178	3,0
2006	676.263	126.647	35.617	767.292	10,5
2007	686.464	176.748	43.211	820.001	6,9
2008	698.667	365.632	21.655	1.042.644	27,1

Fórmula do Consumo Aparente: Consumo Aparente = Produção + Importações - Exportações. Fonte: Abiquim/Coplast

Destacamos que a população brasileira está estimada pelo IBGE em 187.000.000, o que nos mostra que o consumo de resinas de PVC Per Capita se situou em torno de 5,6 Kg/hab em 2008. O crescimento anual em relação ao ano anterior (%) está em vermelho, entre parêntesis, quando negativo.

A ampla utilização desse polímero está associada a sua versatilidade, pois o PVC pode ter suas características alteradas pela utilização de aditivos (por exemplo, plastificantes), dentro de um amplo espectro de propriedades, em função da aplicação final, variando desde o rígido até o extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos até brinquedos e laminados flexíveis para bolsas de acondicionamento de sangue e plasma.

Uma vez que a resina de PVC é considerada 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.

A grande versatilidade do PVC deve-se, em parte, também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser injetado, extrusado, calandrado ou

espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação. A figura 14 apresenta os principais mercados de utilização do PVC no Brasil em 2005,

O elevado teor de cloro do PVC o torna uma molécula polar, o que aumenta sua afinidade e permite misturá-lo com uma gama maior de aditivos em relação a qualquer outro termoplástico. Esta característica única permite 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 manufaturados com esse material facilitando a sua separação de outros plásticos no meio do lixo sólido urbano, otimizando assim o seu processo de reciclagem<sup>2,17</sup>.

O maior consumo de PVC, 45%, é destinado para tubos e conexões precedido em 13% por perfis para construção civil como pode ser verificado na figura 16.



Fonte: Braskem

Figura 16 – Principais mercados de utilização do PVC no Brasil em 2005<sup>2</sup>

### **Principais propriedades do PVC<sup>2</sup>:**

- Leve ( $1,4 \text{ g/cm}^3$ ), o que facilita seu manuseio e aplicação;
- Resistente à ação de fungos, bactérias, insetos e roedores;
- Resistente à maioria dos reagentes químicos;
- Bom isolante térmico, elétrico e acústico;
- Sólido e resistente a choques;
- Impermeável a gases e líquidos;
- Resistente às intempéries (sol, chuva, vento e maresia);
- Durável: sua vida útil em construções é superior a 50 anos;
- Não propaga chamas: é auto-extinguível;
- Versátil e ambientalmente correto.

#### **2.3.1. FABRICAÇÃO DO PVC**

O PVC não é um material como os outros. É o único material plástico que não é 100% originário do petróleo. O PVC contém, em peso, 57% de cloro (derivado do cloreto de sódio - sal de cozinha) e 43% de eteno (derivado do petróleo).

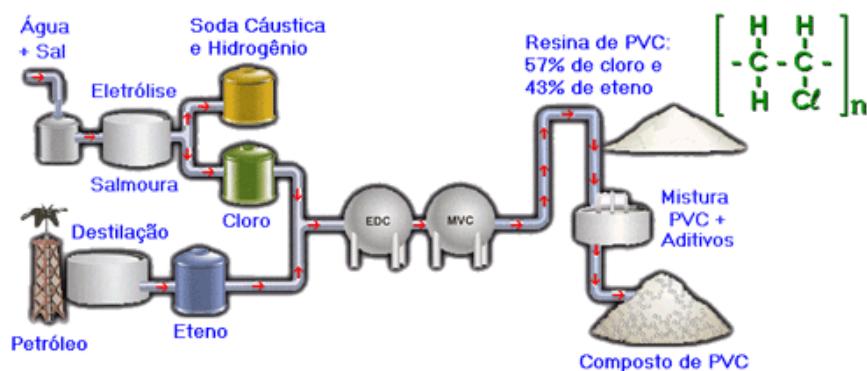


Figura 17: Fluxograma de fabricação do PVC e sua fórmula química.  
Fonte: Braskem, 2006<sup>2</sup>.

A partir do sal marinho, pelo processo de eletrólise, obtém-se o cloro, soda cáustica e hidrogênio. A eletrólise é a reação química resultante da passagem de uma corrente elétrica por água salgada (salmoura). Assim se dá a obtenção do cloro, que representa 57% da resina de PVC produzida.

O petróleo, que representa apenas 43% desta resina, passa por um caminho um pouco mais longo. O primeiro passo é uma destilação do óleo cru, obtendo-se aí a nafta leve. Essa passa, então, pelo processo de craqueamento catalítico (quebra de moléculas grandes em moléculas menores com a ação de catalisadores para aceleração do processo), gerando-se o eteno. Tanto o cloro como o eteno estão na fase gasosa e eles reagem produzindo o DCE (dicloro etano).

A partir do DCE, obtém-se o MVC (mono cloreto de vinila, unidade básica do polímero. O polímero é formado pela repetição da estrutura monomérica). As moléculas de MVC são submetidas ao processo de polimerização, ou seja, elas vão se ligando formando uma molécula muito maior, conhecida como PVC (policloreto de vinila), que é um pó muito fino, de cor branca, e totalmente inerte<sup>17</sup>.

Devido a sua estrutura, o PVC pode ser combinado com uma gama de plastificantes que produzem compostos que variam desde um sólido rígido até um material com aspecto de borracha ou até mesmo um gel ou líquido viscoso. Devido a estas características, torna-se possível estudar diferentes sistemas de plastificação do PVC e sua interação com um reforço fibroso de modo a buscar novas aplicações para este material<sup>2,17</sup>.

### 2.3.2 – HISTÓRIA E DESENVOLVIMENTO DO PVC

Apesar de Renault ter preparado alguns monômeros de vinil e vinilideno em 1838, e observado mais tarde sua conversão em um pó branco quando exposto à luz solar em tubos selados, a “polimerização de Baumann” do cloreto de vinila em 1872 é considerada a primeira preparação documentada de PVC homopolímero. O produto obtido tinha a característica de uma massa sólida branca, resistente quimicamente a solventes e ácidos, estável sob aquecimento até a temperatura de 130°C, mas se

decompunha rapidamente com liberação de vapor ácido a temperaturas mais elevadas<sup>14</sup>. O interesse prático em PVC surgiu em 1912 através de patentes geradas na Inglaterra e Alemanha para a produção de massas vinílicas com aspecto de borracha. Por volta de 1928 vieram às primeiras patentes referentes ao desenvolvimento de copolímeros cloreto de vinila/acetato de vinila pela DuPont e Union Carbide nos USA e pela IGF (atualmente Basf) na Alemanha <sup>18</sup>. O desenvolvimento destes copolímeros ampliou o uso do PVC que, até então como homopolímero, tinha dificuldades de processamento e aplicações limitadas devido à alta rigidez. A presença do acetato de vinila como co-monômero na fabricação dos copolímeros de PVC, muitas vezes é considerado um sistema de “plastificação interna” que flexibiliza a cadeia do polímero. A primeira produção de copolímeros na América foi feita pela Union Carbide e pela Carbon Chemicals Corporation por volta de 1928. Em 1931 a B.F. Goodrich introduziu seu próprio produto, o plástico “cloreto de vinila não-rígido” a base de copolímero vinílico. Na Alemanha, em 1931, iniciou-se a primeira produção em escala técnica de copolímeros, homopolímeros e fibras de PVC <sup>15,19</sup>.

Efetivamente a “plastificação externa” de PVC homopolímero pela incorporação de plastificantes iniciou-se por volta de 1930 com o uso do dibutil ftalato (DBP) e outros ésteres, que podiam converter o polímero de difícil processabilidade em um material flexível e de mais baixo ponto de amolecimento, facilmente processado em seu estado de fusão e, bastante flexível ou similar a compostos de borracha em alguns aspectos, quando resfriado à temperatura ambiente. Apesar de cronologicamente a plastificação externa ter surgido após a plastificação interna pela copolimerização, atualmente ela é a principal rota para a formulação de artigos flexíveis e semi-rígidos a partir do PVC <sup>2,20</sup>.

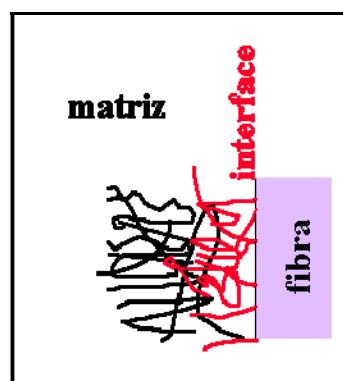
## 2.4 – COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS

Compósito é basicamente um material em cuja composição entram dois ou mais tipos de materiais diferentes. Alguns exemplos são metais e polímeros, metais e cerâmicas ou polímeros e cerâmicas. Os materiais que podem compor um material compósito podem ser classificados como matriz e reforço. O material matriz é o que confere estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam

entre os materiais de reforço, mantendo-os em suas posições relativas. Os materiais de reforço são os que modificam as propriedades mecânicas, térmicas, eletromagnéticas ou químicas do material compósito como um todo. Pode ainda surgir uma sinergia entre material matriz e materiais de reforço que resulte, no material compósito final, em propriedades não existentes nos materiais originais<sup>21</sup>.

Compósitos possuem geralmente uma fase polimérica (matriz polimérica) e uma outra fase de reforço, normalmente na forma de fibras. Para 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 o reforço fibroso<sup>22,23</sup>.

A figura 18 mostra a representação de um compósito, envolvendo uma matriz, o reforço e sua interface. As interfaces podem funcionar como agentes dissipadores de energia.



Fonte:<http://www.abmaco.org.br/compositos.cfm>, 2009

Figura18 - Representação de um compósito

No campo dos compósitos, o reforço de matrizes poliméricas foi inicialmente desenvolvido usando-se fibras sintéticas como, por exemplo, a fibra de vidro, fibra de

carbono e fibras aramídicas, obtendo-se vantagens devido à alta resistência mecânica relacionada a estas fibras<sup>24,25</sup>.

O uso de fibras vegetais como reforço em polímeros em substituição às fibras sintéticas tem sido alvo de muitos estudos atualmente, devido a inúmeras vantagens, tais como: baixo custo, baixa densidade e alta resistência específica, além de ser uma fonte renovável de matéria prima<sup>25,26,27</sup>.

Fibras naturais, que comumente apresentam caráter hidrofílico, têm sido freqüentemente usadas em matrizes poliméricas termofixas, mas seu uso em matrizes termoplásticas tem sido limitado pela incompatibilidade fibra-matriz e pela dificuldade de se obter boa dispersão da fibra na matriz polimérica<sup>28,29</sup>. Apesar disso, inúmeros trabalhos têm sido feitos usando matrizes termoplásticas reforçadas com fibras vegetais<sup>2</sup>, levando em conta que estes polímeros podem ter diferentes níveis de afinidade com cada tipo de carga usada, devido a diferenças significativas em sua estrutura química. Como consequência, o efeito do reforço sobre estas matrizes pode variar amplamente. Uma avaliação de compósitos produzidos a partir destas diferentes matrizes, pode levar a uma compreensão do tipo de ligação requerida na interface matriz-fibra e, também entender o efeito das propriedades da matriz polimérica nas propriedades mecânicas do compósito<sup>30</sup>.

## 2.5 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MANTAS DE PVC<sup>2,17</sup>

### 2.5.1. 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 não fundidos 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 Bambury. As vantagens dos misturadores internos são sua 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.

O elemento final de uma linha típica de pré-calandragem é a correia transportadora, responsável por levar o material fundido da fase anterior até os rolos iniciais da calandra.

### **2.5.2. O PROCESSO DE CALANDRAGEM<sup>2,17</sup>**

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.

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 calandra varia geralmente entre 150 e 190°C. Essa variação de 10°C é uma faixa de trabalho que o processo de calandragem permite, levando-se em consideração a temperatura prévia da massa, abertura entre os rolos e a temperatura dos mesmos, sem a intervenção manual ou mesmo automática em curto intervalo de tempo durante o processamento.

Embora 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 associado às velocidades de rotação dos rolos envolvido no processo, de modo a evitar degradação térmica do material.

A calandra pode ter várias configurações de cilindros conforme mostrado na figura 19.

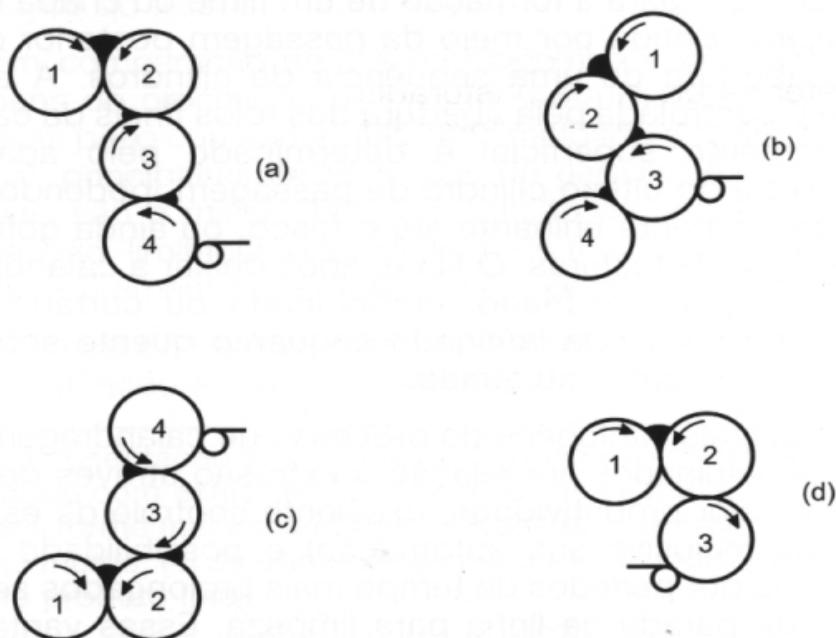


Figura 19 - Tipos de configurações de calandras (conjunto de cilindros) comumente utilizadas para produção de laminados de PVC: (a) em “L” invertido; (b) em “Z” inclinado; (c) em “L”; (d) Modelo de impressão de três rolos<sup>2</sup>.

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 ao 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.

### **2.5.3. 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 serem 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<sup>2</sup>.

No Brasil o amianto, antes a principal carga mineral fibrosa usada, foi substituído há muitos anos pelo carbonato de cálcio, na fabricação de pisos vinílicos, em função dos riscos à saúde ocupacional oferecidos por esse material.

Um revestimento fino de verniz é normalmente aplicado em laminados espalmados de PVC, especialmente naqueles com altos teores de plastificantes. A película de verniz se presta às seguintes funções:

- prevenção da migração de plastificantes, 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.

## 2.6. – PVC E O FOGO<sup>2</sup>

O elevado teor de cloro intrínseco à estrutura química do PVC, igual a aproximadamente 57% em massa, 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, pois os mesmos agem inibindo a formação de HCl, retardando o processo de degradação, como é mais bem comentado no tópico 4.5 pg. 60 à respeito de degradação térmica.

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<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) e vapor de água durante o processo de combustão. Tanto o CO<sub>2</sub> quanto principalmente o CO, são considerados gases asfixiantes, uma vez que reduzem 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 ocorre 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 anti-chama 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 contribui para limitar 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.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e a metodologia empregada na preparação e caracterização dos compósitos de PVC estudados.

#### 3.1. MATERIAIS

Na tabela 2 estão descritas todas as matérias-primas utilizadas no desenvolvimento dessa pesquisa. A escolha das matérias-primas para a mistura do PVC foi baseada em composições encontradas na literatura<sup>2</sup>.

Tabela 2: matérias-primas utilizadas na fase experimental desse trabalho

Material	Especificação
<b>Liner</b>	Papel de 75g/m <sup>2</sup> com tratamento de silicone “solvent free” Dow Corning código de material 3M PM-8888
<b>Papel</b>	Papel 75g/m <sup>2</sup> Adcraft plus da empresa MD papéis
<b>Estabilizante térmico*</b>	Naftosafe CZ 6200 da CHEMSON Ltda
<b>Estearina**</b>	Barolub FTA
<b>Estabilizante***</b>	Drapex 6.8 IMBRA
<b>Plastificante****</b>	DOP Elekeiroz
<b>Resina de PVC*****</b>	NORVIC® SP 1000 fornecida pela Braskem

\* Pó branco sem odor, 30% de cálcio e 4% de zinco.

\*\* Lubrificante, permite melhor processabilidade.

\*\*\* Óleo de soja epoxidado – Plastificante secundário funciona como um co-estabilizante térmico.

\*\*\*\* (C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>) Di-2- etilhexilftalato - DOP

Teor de éster = 99,4 %, peso molecular = 390. Esse é o plastificante mais utilizado e geralmente reconhecido como um dos melhores para a plastificação do PVC e numerosas outras resinas.

\*\*\*\*\* Trata-se de um homopolímero de PVC para uso geral, obtido pelo processo de polimerização em suspensão, com partículas de elevada porosidade e distribuição granulométrica estreita. É destinado a produtos rígidos e flexíveis e apresenta rápida absorção de plastificantes, boa processabilidade, alta transparência e brilho, boa estabilidade térmica, boa coloração inicial e baixa ocorrência de olhos de peixe ("fish eyes"), defeito comumente encontrado na fabricação de filmes de PVC, que tem aparência de olhos de peixe.

A resina de PVC: NORVIC® SP 1000 foi fornecida pela Braskem, e apresenta as seguintes propriedades:

Valor K (peso molecular médio da resina) 65 ± 1 - DIN 53726

Materiais Voláteis ≤0,3 % JIS K-6721

Granulometria > 250 µm ≤1 % ASTM D-1921-A

Granulometria > 63 µm ≥95 % ASTM D-1921-A

Densidade Volumétrica 0,52 ± 0,03 g/cm<sup>3</sup> ASTM D-1895-A

O "release liner" e demais matérias-primas utilizadas nesse trabalho foram fornecidos pela 3M do Brasil. A preparação e caracterização dos compósitos foram feitas em laboratórios da 3M do Brasil.

### 3. 2 – MÉTODOS

#### 3.2.1 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO PROCESSO EXPERIMENTAL

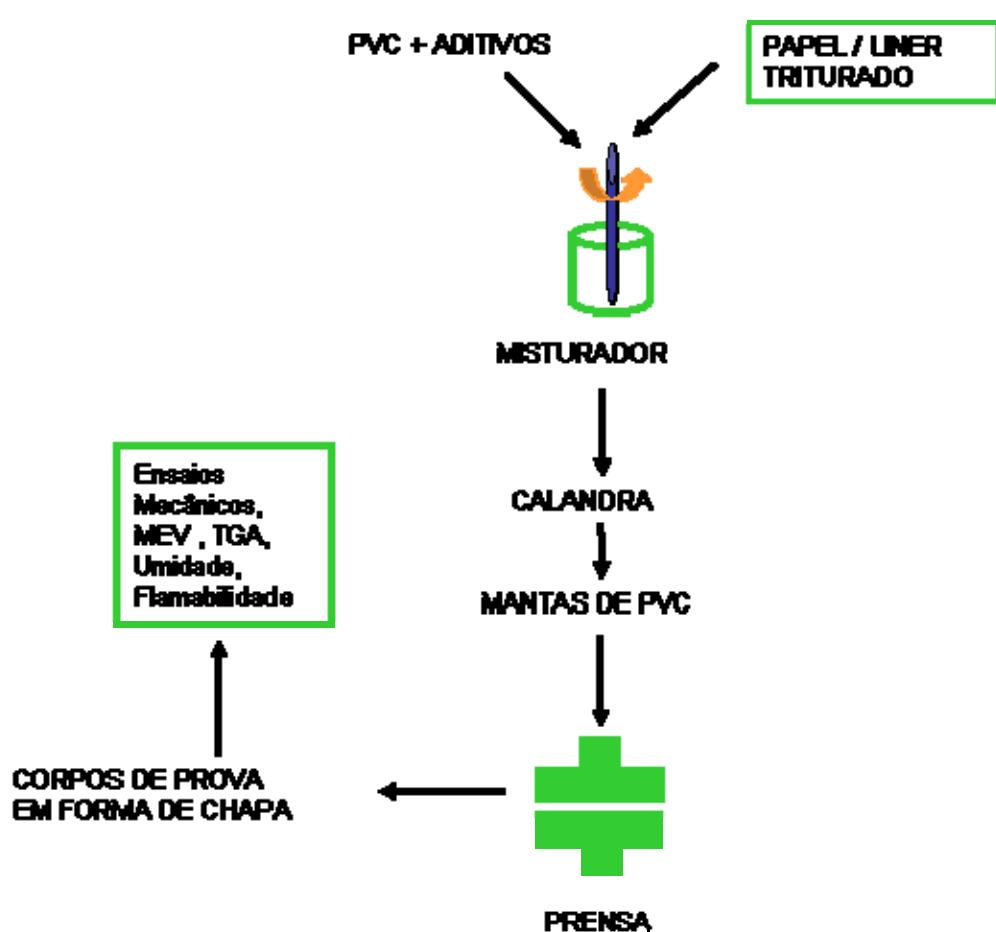


Figura 20: Esquema do processo experimental

### **3.2.2. - PROCEDIMENTO DE TRITURAÇÃO DO “LINER”**

Durante o desenvolvimento do estudo, verificou-se que a redução do "release liner" em fragmentos uniformes e pequenos é difícil, uma vez que ele possui tratamento antiaderente e no caso desse estudo, em ambas as faces. Isso só seria possível a partir da remoção prévia da camada polimerizada de silicone, por meio de processo químico ou pela utilização de equipamento projetado para esta finalidade.

O estudo em questão tem como objetivo primordial aproveitar integralmente o "release liner", uma vez que para retirada do silicone seriam necessários processos mais onerosos, além de que o silicone retirado teria que ser eliminado de alguma forma.

Para o processo de trituração dos "release liners"" em sua forma integral, foi utilizado o **moedor de alto cisalhamento modelo K7450 da Regal Ware Inc**, escolhido devido a sua melhor eficiência, os fragmentos obtidos foram o de menor tamanho. As configurações das lâminas do moedor permitiram um melhor cisalhamento entre os pedaços de "release liners", cortados previamente na guilhotina.

Alguns outros procedimentos para trituração foram também testados buscando viabilizar e aperfeiçoar a trituração do “liner”, mas não apresentaram bons resultados sendo por isso preteridos. São eles:

#### **a) Uso de Liquidificador :**

**Somente o “liner”:** devido à estrutura do “liner”, as lâminas do liquidificador não permitiram picar, pois a camada de silicone que protege o papel apresentou um deslizamento do material, dificultando assim o corte.

**“Liner” mais água:** permitiu uma melhor trituração, pois a água remove boa parte da camada de silicone, as fibras de celulose do papel ficam intumescidas e ocorre um despolpamento. Não ocorreu a escolha por esse caminho, pois o principal objetivo do estudo era aproveitar a matéria-prima “liner” integralmente, uma vez que parte do silicone já polimerizado nesse caso é eliminado para água, portanto esse material polimerizado seria descartado e isso acarretaria uma menor contribuição ambiental.

**b) Triturador de papel para escritório:**

Buscando fazer tiras menores antes de adicionar a um segundo processo de fragmentação, bem sucedido.

**c) Guilhotina para escritório:**

Buscando fazer tiras menores antes de adicionar a um segundo processo de fragmentação, bem sucedido.

**d) Moinho de bolas:**

O “liner” picado previamente foi adicionado em um moinho de bolas de porcelana, durante 2 horas e foi possível observar somente uma destruição da camada de silicone e uma pequena redução no tamanho dos “liners” convertidos.

### **3.2.3 – FORMULAÇÃO E CONDIÇÕES DE PROCESSO DAS AMOSTRAS**

A resina de PVC, aditivos, papel e “liner” foram adicionados ao misturador intensivo fabricado pela Mecanoplast, Modelo Mixtruder ML-9, figura 21. Após essa mistura, as formulações foram processadas em calandra de laboratório (tipo misturador de dois rolos com disposição horizontal), fabricada pela Mecanoplast, Modelo C-400-2S. Foram também preparadas amostras da matriz pura (sem material triturado), para análise comparativa. Condições de processo utilizadas: **Misturador intensivo:** temperatura =  $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  ; tempo = 5min; **Calandragem:** temperatura =  $170^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  ; tempo =  $10 \pm 2$  min.

Essas condições de processo foram adotadas baseadas em processo utilizados para a fabricação industrial de filmes de PVC. As mesmas condições foram adotadas tanto para o PVC puro, bem como o PVC com "release liners" e PVC com papel.



Figura 21: Misturador Mecanoplast, modelo Mixtruder ML-9

As tabelas 3 e 4 mostram a composição da matriz polimérica de PVC e de suas misturas com papel e “liner”, respectivamente.

Tabela 3: Composição básica do PVC

	massa (g)
Resina PVC	100
Estabilizante térmico	2
Estearina	0,2
Estabilizante Óleo	5
DOP	50

Tabela 4 : Composição das mistura de PVC

Nomenclatura	Composição básica ( g )	Liner ( g )	papel sem tratamento ( g )
PVC 100%	160		
PVC - Papel 5%	160		8
PVC - Liner 5%	160	8	
PVC - Liner 10%	160	16	
PVC - Liner 15%	160	24	

A composição da matriz de PVC (tabela 3) foi baseada em formulações normalmente encontradas na literatura<sup>2</sup>, utilizadas para a fabricação de filmes de PVC em processos produtivos por calandra.

A quantidade de “release liner” foi limitada em 15%, pois compósitos de PVC com celulose, encontrados na literatura, não ultrapassaram, devido a consequente elevada perda de resistência mecânica, valores de 20% em sua composição<sup>25-29</sup>.

Na figura 22 as fotografias são respectivamente, da mistura da composição polimérica, realizada no misturador intensivo fabricado pela Mecanoplast, Modelo Mixtruder ML-9 e do “release liner” triturado no moedor de alto cisalhamento modelo K7450 da Regal Ware Inc. Esse material foi adicionado na calandra Mecanoplast, Modelo C-400-2S, figura 23.

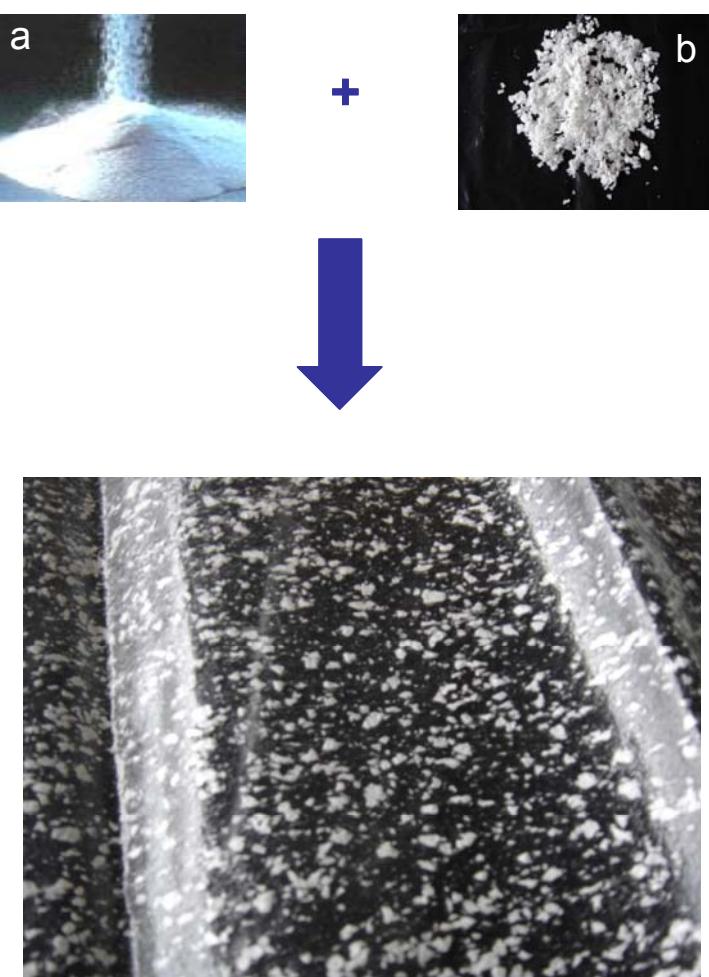


Figura 22: a) mistura da composição polimérica de PVC (tabela 3), b) “liner” triturado e c) mantas do compósito PVC/“liner” após calandragem



Figura 23: Calandra utilizada constituída de dois rolos dispostos horizontalmente, fabricada pela Mecanoplast, Modelo C-400-2S.

Após o processo de calandragem, foram recortados pedaços da manta (massa de 180g), acondicionados entre duas chapas metálicas, inseridas então na prensa Mecanoplast PRL 25 a uma temperatura de 178°C e pressão de 200kgf/ cm<sup>2</sup>. Devido à fluidez do material, ocorria a diminuição da pressão inicial submetida (200 kgf/ cm<sup>2</sup>). Para efeito de padronização do ensaio, durante o tempo de prensagem estabelecido em 10 minutos, sempre que a pressão atingiu 160kgf/ cm<sup>2</sup>, foi restaurada à pressão inicial de 200kgf/cm<sup>2</sup>. Ao término do tempo, a prensa foi aberta e a amostra foi resfriada até chegar a 40°C.

Na figura 24 esta a fotografia da prensa utilizada nesse trabalho onde foram produzidas placas de compósitos em dimensões de 24,5cm X 24,5cm.



Figura 24: Prensa Mecanoplast PRL 25 utilizada.

A figura 25 é a fotografia de uma placa após o processo de prensagem da massa polimérica após a calandragem.

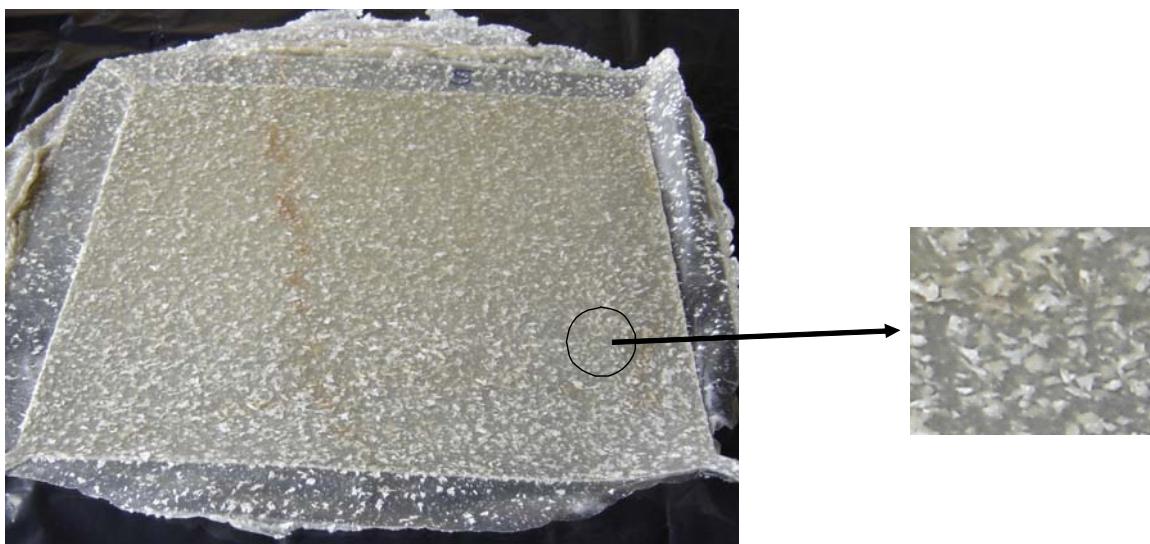


Figura 25: Placa de compósito PVC/Liner 15% após o processo de prensagem e o detalhamento da foto.

### **3.2.4 – TESTES DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO**

Os corpos de prova com largura de 10mm e altura de 15cm foram cortados usando matriz para estampagem em tiras, em uma prensa hidráulica manual. Os ensaios foram realizados segundo norma ABNT NBR NM 60454-2<sup>31</sup>, usando máquina de tração Kratos K2000 MP. Foram ensaiados 7 corpos de prova para cada material.



Figura 26: Máquina de tração Kratos K2000 MP

### **3.2.5 – TESTES DE RESISTÊNCIA À ABRASÃO**

Os corpos de prova foram preparados de acordo com a norma AA021EA - Schiefer Test<sup>32</sup>. Foi utilizado um disco com 105,3mm de diâmetro por amostra. Temperatura ambiente controlada de 22°C.

O equipamento utilizado para a realização de testes de resistência à abrasão pode ser visto a figura 27. A placa do compósito e lixa foram posicionadas uma contra a outra.

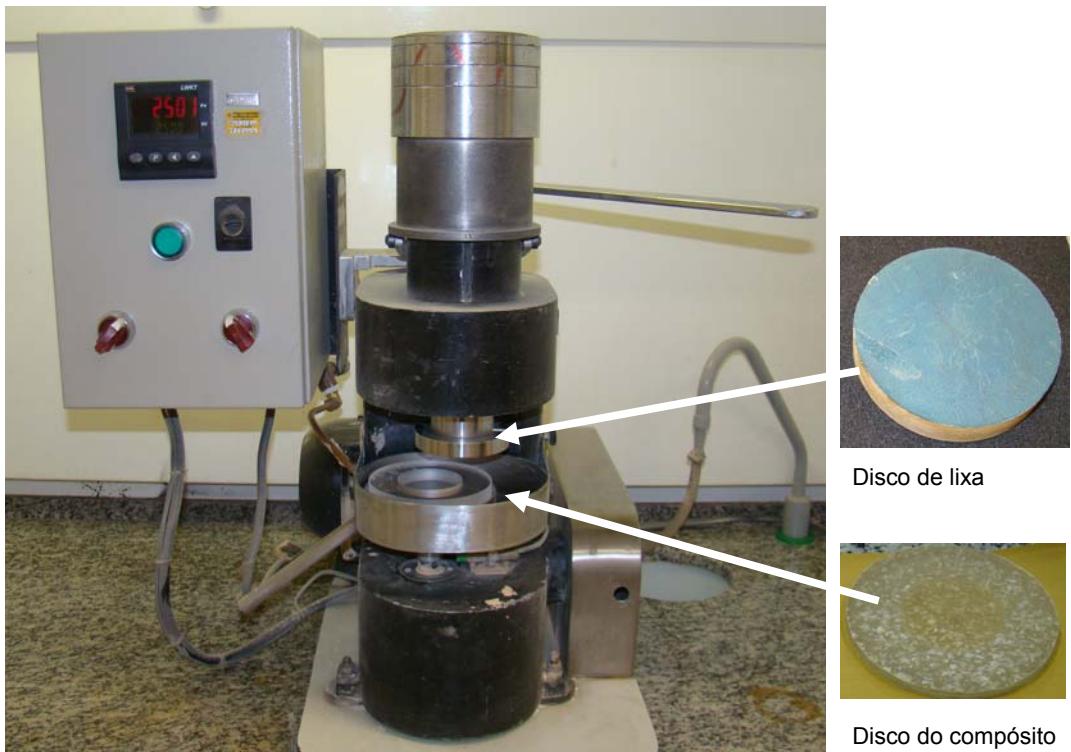


Figura 27: Equipamento utilizado para a realização do testes de resistência à abrasão

Ao costado do corpo de prova foi aderida uma fita adesiva que teve a função de fixá-lo em um disco acrílico (anel), com dimensões de diâmetro interno e externo respectivamente de 52,45 mm e 101,50 mm. Os discos de amostras foram pesados com precisão de 0,0001g. As massas iniciais foram anotadas.

Os corpos de prova foram colocados em contato com um disco de lixa giratório, para o ensaio de abrasão. Foi utilizada a lixa 215N Grão P-220 – Frecut da 3M que possui camada antiempastante, indicada para a realização desse teste.

Antes de dar início ao teste de cada corpo de prova, foi fixado o conta ciclos, sendo realizados ensaios de 3500 ciclos (rpm), a pressão de 5 psi e velocidade de 61m/min. O resultado obtido foi expresso em gramas, equivalendo à diferença entre as massas inicial e final do corpo de prova.

### **3.2.6 – MICROSCOPIA ÓTICA**

Foi utilizado um microscópio ótico Motico modelo MLC- 150C para a observação da fratura do corpo de prova após teste de resistência à tração. As amostras foram colocadas sobre uma superfície preta para obter o contraste e resultados necessários. Foi utilizado aumento de 20X.

### **3.2.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA (MEV)**

Utilizou-se um microscópio eletrônico Leica modelo LEO 440i, do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração da FEQ/UNICAMP.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), analisou-se tanto a superfície, quanto a interface “release liner” triturado/matriz polimérica, após criofratura da amostra. Foram feitas microfotografias em diferentes ampliações.

### **3.2.8 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)**

A fim de avaliar o comportamento térmico dos compósitos comparados a matriz polimérica de PVC, foi utilizada a técnica de Analise Termogravimétrica utilizando o equipamento TGA, modelo Q500, TA Instruments Thermal Analysis.

Condições do teste:

Atmosfera inerte de nitrogênio.

Rampa de 20°C/min.

Variação da temperatura de 30 a 900 °C.

### 3.2.9 – ABSORÇÃO UMIDADE

Sabendo se que materiais compósitos constituídos de fibras, nesse caso à base de celulose, apresentam comportamentos hidrofílicos foi criado um método de teste para avaliar a absorção das chapas de PVC quando em contato com um ambiente úmido.

Foram recortadas bolachas de placas e inseridas em um estojo com água em sua parte inferior como pode ser visto na figura 28. As placas de PVC e seus compósitos não tiveram contato diretamente com a água. Esses materiais foram inseridos em dissecador para eliminar qualquer influência do ambiente e criar uma atmosfera controlada.



Figura 28: Dessecador e acessórios utilizados para testes de hidrofilicidade

### 3.2.10 – RESISTÊNCIA À CHAMA

Materiais constituídos à base de PVC já possuem propriedades anti-chama, como relatado no tópico 2.6 PVC e o Fogo, mas ao ser inserido fibras a base de celulose, material esse altamente inflamável, foi estudado também as propriedades anti-chama desses compósitos, a fim de observar a influência desses materiais na matriz polimérica do PVC.

Para avaliação dessa influência foi adotado a norma UL-94, ASTM D5048 ou ISO 10351<sup>34</sup>. Na figura 29 esta a representação em forma de desenho de como foi realizado o teste de resistência à chama. O protótipo foi colocado verticalmente, foram respeitadas as distâncias necessárias, a chama foi encostada no protótipo assim que ele começou a queimar a fonte da chama foi retirada e então cronometrado o tempo até a extinção da mesma.

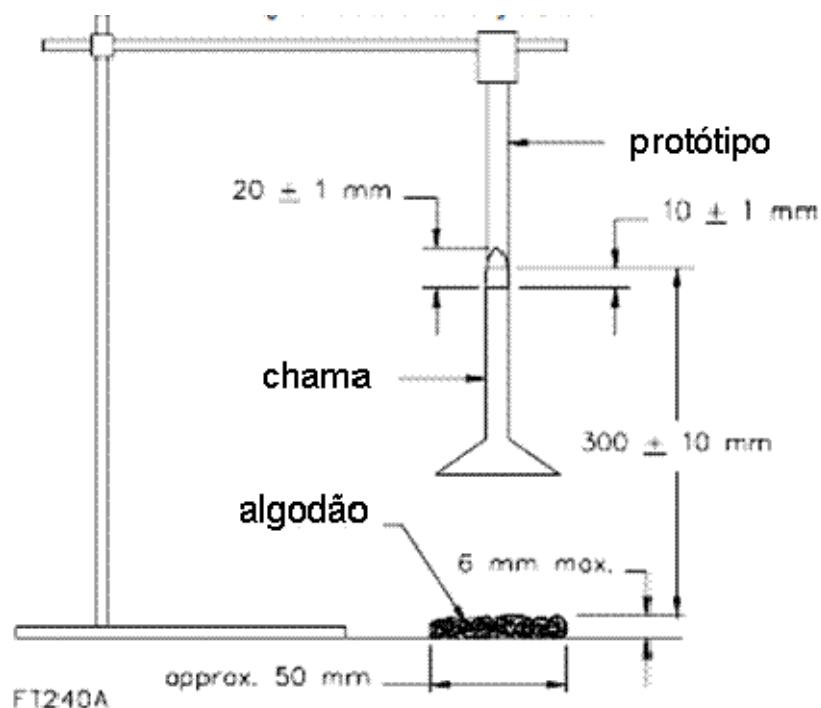


Figura 29: Representação do teste de flamabilidade, figura adaptada da referência 34.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – TESTES DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

A figura 30 mostra os resultados de tensão na ruptura, que levam em consideração a espessura de cada amostra. É possível observar uma queda significativa da tensão na ruptura nos materiais compósitos, quando comparados ao PVC puro (de 1,6 para 0,8 kgf/mm<sup>2</sup>). Nota-se também um declínio, ainda que menos acentuado, da tensão na ruptura com o aumento de carga de “liner” na composição do material. Os resultados das medidas de resistência à tração estão relacionadas na tabela 5.

Tabela 5: Medidas de Resistência Mecânica					
	PVC	PVC Papel 5%	PVC Liner 5%	PVC Liner 10%	PVC Liner 15%
Espessura(mm)	1,271	1,193	1,035	1,170	1,295
	1,274	1,188	1,000	1,159	1,279
	1,268	1,181	1,038	1,157	1,273
	1,264	1,173	1,041	1,157	1,272
	1,256	1,178	1,055	1,150	1,239
	1,248	1,178	1,072	1,180	1,215
	1,238	1,194	1,101	1,190	1,204
média	1,260	1,184	1,049	1,166	1,254
Força na ruptura kgf	19,725	10,125	7,450	9,025	9,975
	19,600	10,850	8,225	9,300	9,475
	19,975	10,325	8,975	8,625	9,575
	18,950	9,150	8,225	9,075	9,625
	18,650	9,800	8,125	9,175	8,950
	19,050	9,400	8,525	8,800	8,200
	18,850	7,925	9,950	9,275	8,050
média	19,257	9,654	8,496	9,039	9,121
Alongamento na ruptura (%)	384,780	119,440	89,140	95,780	69,460
	374,500	151,580	120,000	104,940	73,600
	383,820	133,920	146,520	73,620	109,080
	366,120	90,180	120,000	85,360	81,220
	414,920	110,120	106,860	102,000	88,160
	422,160	117,180	89,340	91,600	83,020
	429,460	86,080	160,080	97,820	102,760
média	396,537	115,500	118,849	93,017	86,757
Tensão na ruptura kgf/mm <sup>2</sup>	1,552	0,849	0,720	0,771	0,770
	1,538	0,913	0,823	0,802	0,741
	1,575	0,874	0,865	0,745	0,752
	1,499	0,780	0,790	0,784	0,757
	1,485	0,832	0,770	0,798	0,722
	1,526	0,798	0,795	0,746	0,675
	1,523	0,664	0,904	0,779	0,669
média	1,525	0,811	0,822	0,776	0,720

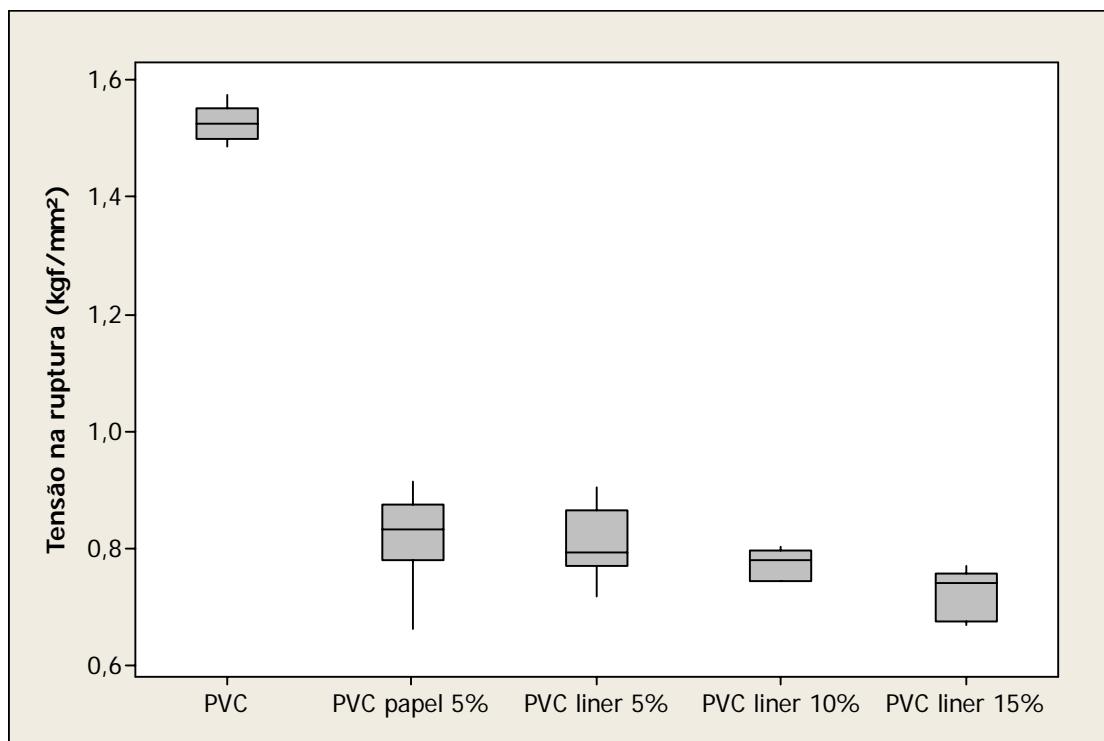


Figura 30 – Medidas de tensão na ruptura para o PVC puro e os diferentes compósitos nos ensaios de resistência à tração.

Observa-se, na figura 31, uma queda significativa de 400% para 100% nos valores de alongamento na ruptura para os materiais compósitos, quando comparados à mistura de PVC. A adição de papel ou de “release liner” em diferentes percentuais crescentes não mostram diferenças estatisticamente significativas de alongamento entre os compósitos.

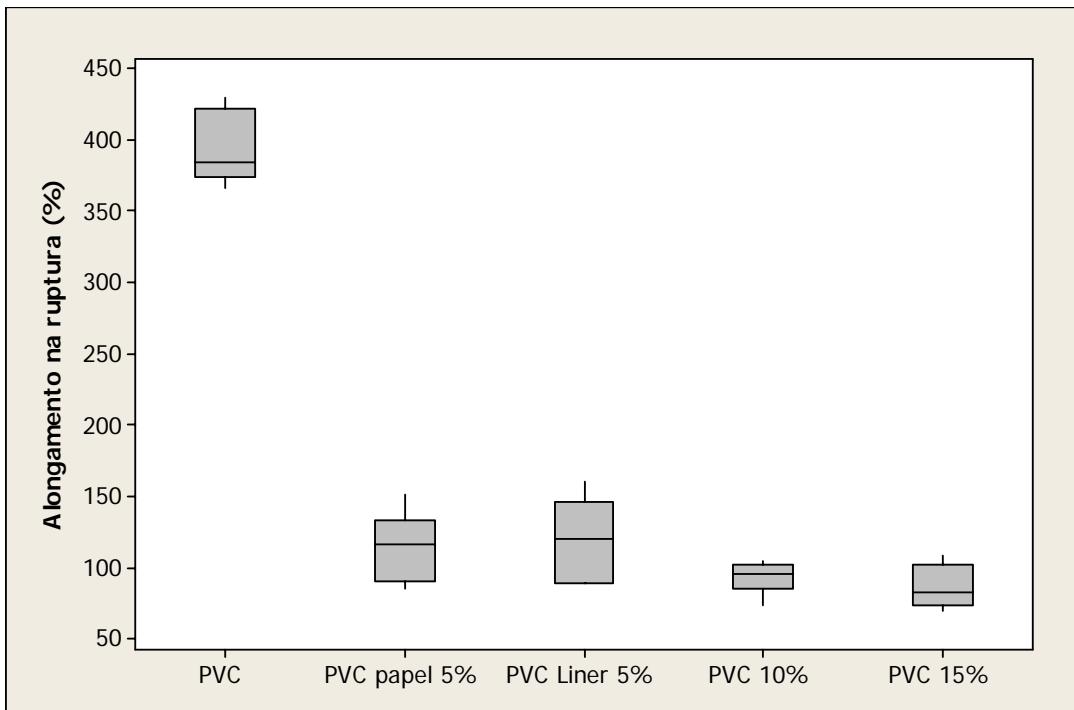


Figura 31– % de Alongamento na ruptura para o PVC 100% e os diferentes compósitos.

O comportamento observado para a tensão e o alongamento na ruptura pode ser explicado pela compatibilidade deficiente entre a matriz de PVC e os fragmentos de “release liner” e papel, interface onde houve uma maior facilidade para a ocorrência de fraturas. Esta deficiência de compatibilidade foi corroborada pela análise das imagens obtidas por meio de MEV apresentadas nas figuras 36 e 37 que não mostraram evidência de boa compatibilidade entre a matriz e PVC e as cargas utilizadas. Esse era um comportamento esperado uma vez que o “release liner” e o papel encontram-se na forma de aglomerados. A baixa dispersão de fibras e a fraca interação da matriz polimérica com as cargas contribuíram para esse comportamento.

Os artigos relacionados a seguir mostram que esse comportamento poderia ser esperado em compósitos poliméricos constituídos a base de fibras de celulose:

- Pasquini et al <sup>35</sup>, em 2008, em estudo em que utilizou-se fibras de celulose obtidas do bagaço da cana, para formar um compósito com polietileno de baixa densidade, verificaram queda de até 5 vezes nos resultados de alongamento,

para os compósitos com 5%, 15% e 30% de fibras de celulose em sua composição, quando comparado com o polietileno de baixa densidade puro.

- Em outro estudo<sup>36</sup>, Menezes et al, em 2009, utilizando nanocristais de celulose em matriz de polietileno também observaram queda nos valores de alongamento na ruptura nos compósitos com cargas de 10 e 15% de nanocristais de celulose de 200% para até 50%, quando comparados ao polietileno. Ocorreu também queda de tensão na ruptura de 8,5 para 5,0 MPa para o caso do compósito com 15% de carga.
- Habibi et al<sup>37</sup>, em 2008 estudaram a influência das fibras de celulose advindas do bagaço da cana, haste do algodão, casca de banana e palha de arroz em compósitos de polietileno e também verificaram queda nos resultados de alongamento de 400 para até 10%.
- Novamente o comportamento de queda na tensão de ruptura em compósitos a partir de fibras, foi observado no estudo de Yang et al<sup>38</sup> em 2007, no qual utilizou-se material à base de lignocelulose de farinha de madeira e farinha de casca de arroz. Ambos compósitos, à medida que foram aumentadas as quantidades de carga, apresentaram queda na tensão de ruptura devido à presença de aglomerados, que ocasionou uma fraca ligação entre a matriz polimérica e fibras.

#### 4.2 – TESTES DE RESISTÊNCIA À ABRASÃO

Para a realização desse teste foi utilizado somente um corpo de prova para cada formulação, portanto na tabela 6 estão apresentadas as medidas das massas retiradas das amostras pela abrasão exercida, respectivamente após os primeiros 500 ciclos, após 2000 ciclos realizados em seguida e após mais 1000 ciclos para finalizar o teste.

Tabela 6: perda de massa em gramas após desbaste por abrasão

	500 ciclos	2000 ciclos	1000 ciclos	Massa total retirada
PVC	0,19	0,66	0,35	1,20
PVC PAPEL 5%	0,19	0,41	0,28	0,88
PVC “LINER” 5%	0,12	0,39	0,16	0,67
PVC “LINER” 10%	0,11	0,39	0,21	0,71
PVC “LINER” 15%	0,10	0,26	0,18	0,54

Para os 5 corpos de prova que foram submetidos ao teste de abrasão de 500 ciclos, não houve perda de massa significativa.

Na figura 32 são apresentadas as massas retiradas das superfícies das amostras após serem submetidas a 3500 ciclos de abrasão. É possível observar que os compósitos de PVC com 5, 10 e 15% de “release liner”, apresentaram menor perda de massa quando comparados ao PVC puro. O PVC 15% “liner” mostrou melhores propriedades de resistência à abrasão. Sabendo-se que o “release liner” é um papel revestido com silicone, o mesmo por possuir propriedade antiaderente permitiu ao compósito apresentar maior resistência ao desgaste mecânico.

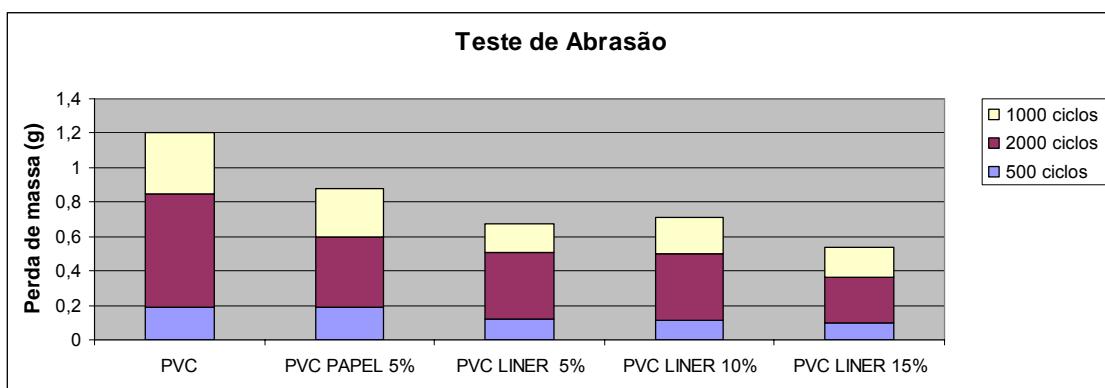


Figura 32 – perda em gramas para a matriz polimérica de PVC e os diferentes compósitos, após cada conjunto de ciclos.

#### 4.3 – MICROSCÓPIA ÓTICA

Na figura 33 estão apresentadas fotografias obtidas em microscópio ótico, especificamente na região da fratura de corpos de prova submetidos a testes resistência à tração. Pode-se ver que os fragmentos de papel ou “release liner” estão integrados à matriz de forma semelhante. Na figura 34, fotografia da ruptura PVC “liner” 15% com aumento de 40X é possível ver as fibras do papel nitidamente, mostrando que nesse tipo de ruptura há uma certa interação entre matriz polimérica e as fibras do papel do “release liner”.

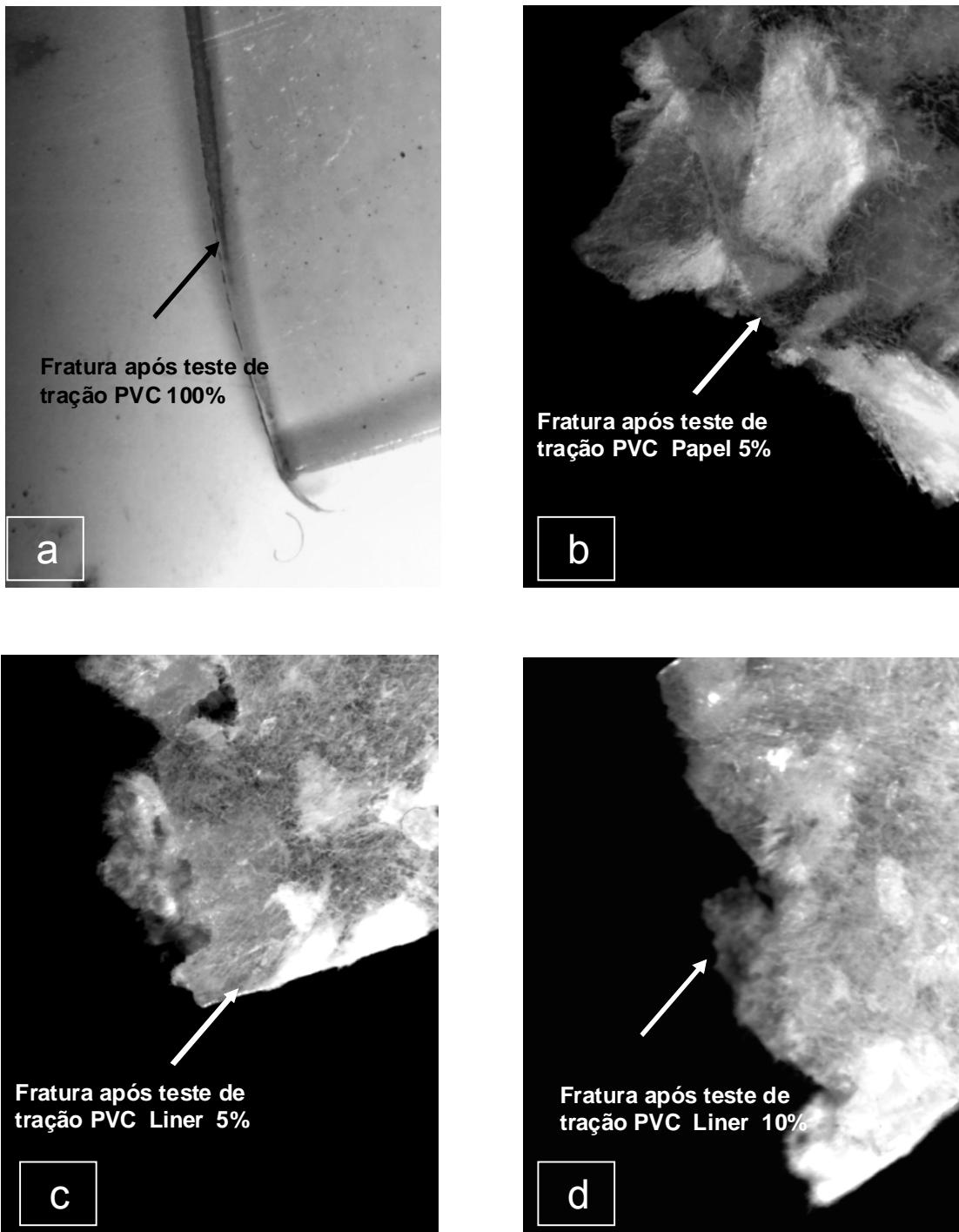


Figura 33: Fotos microscópio ótico aumento de 20x a) mistura de PVC b) compósito de PVC com papel 5% c) compósito de PVC com “liner” 5% e d) compósito de PVC com “liner” 15%.

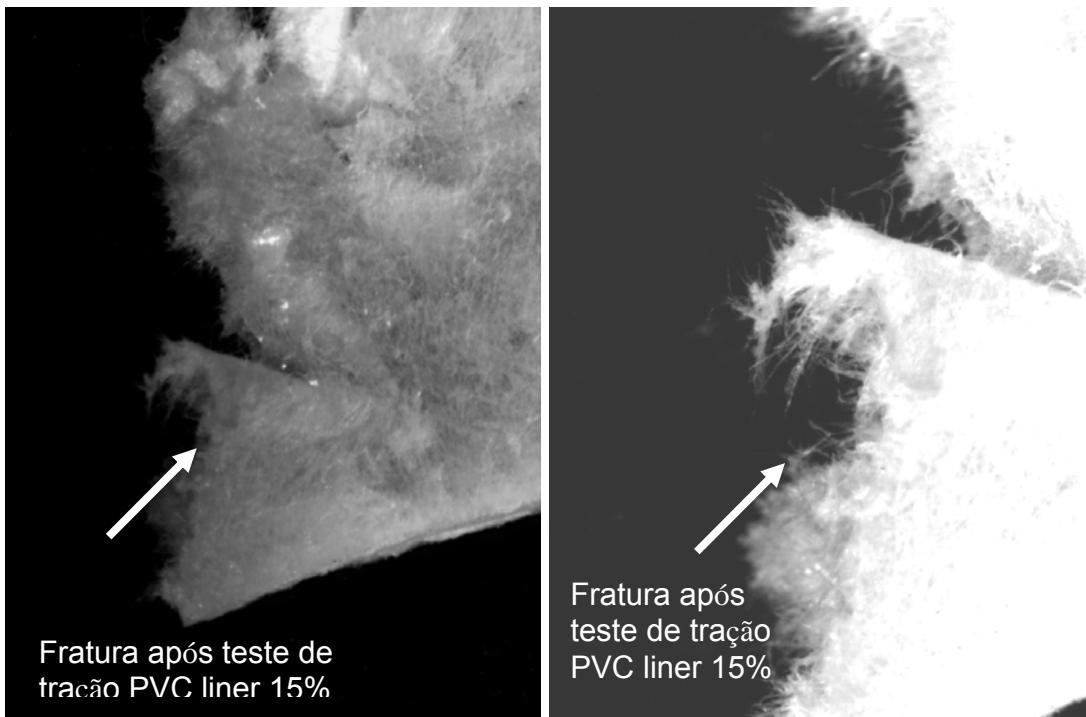


Figura 34: Foto microscópio ótico aumento de a) 20x e b) 40x para o compósito de PVC com “liner” 15%

#### **4.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

Nas microfotografias de MEV respectivamente do PVC 100%, PVC papel 5%, com aumento de 500x e PVC “liner” 15%, com aumento de 500x e 2000x é possível ver fragmentos de papel e “release liner” de forma mais definida em comparação às fotos do microscópio ótico. O compósito formado não apresenta compatibilização significativa, uma vez que nas fraturas é possível ver as fibras quase que individualmente sem a presença da resina. Ao se comparar papel com “release liner”, microfotografias 36 e 37, não se pode identificar qualquer diferença. Na microfotografia 38, PVC “liner” 15% 2000x, é melhor observada quase aparente ausência de interação, pois é possível ver as fibras isoladas e a ausência da matriz polimérica do PVC. Estas imagens ajudam a explicar o comportamento observado para os compósitos em relação à mistura de PVC puro, no caso da tensão e alongamento na ruptura, discutidos no item 4.1 (páginas 52 e 53).

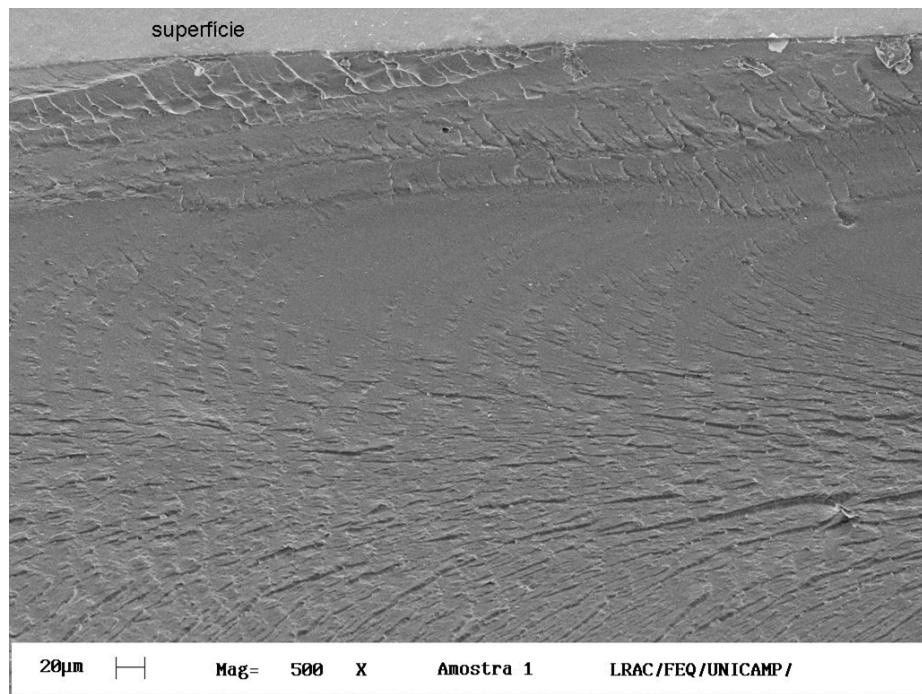


Figura 35: Imagens obtidas da microscopia eletrônica de varredura PVC 100% aumento de 500x

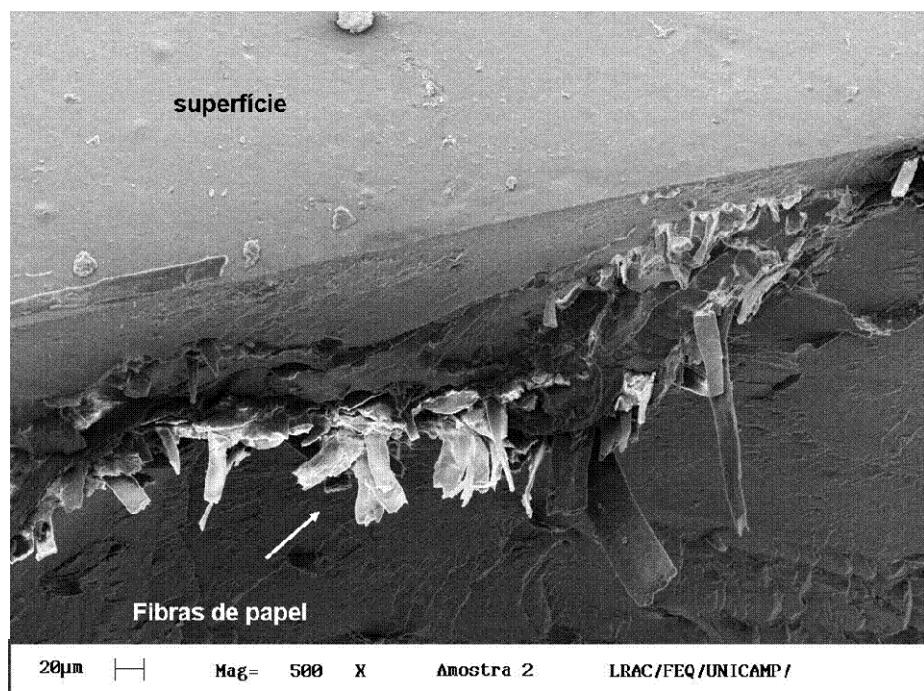


Figura 36: Imagens obtidas da microscopia eletrônica de varredura PVC papel 5% aumento de 500x

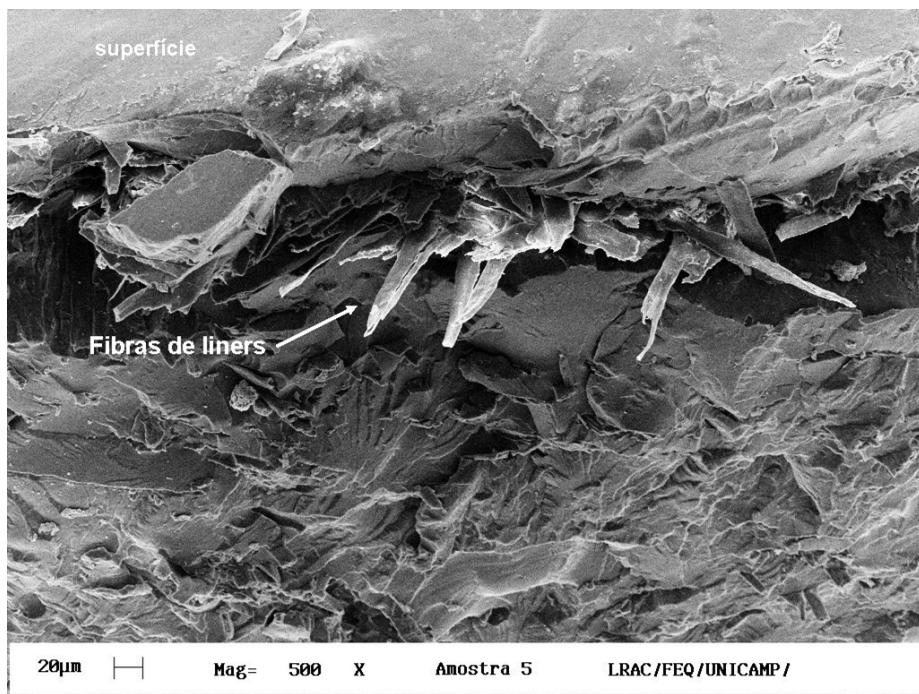


Figura 37: Imagens obtidas da microscopia eletrônica de varredura PVC “liner” 15% aumento de 500x

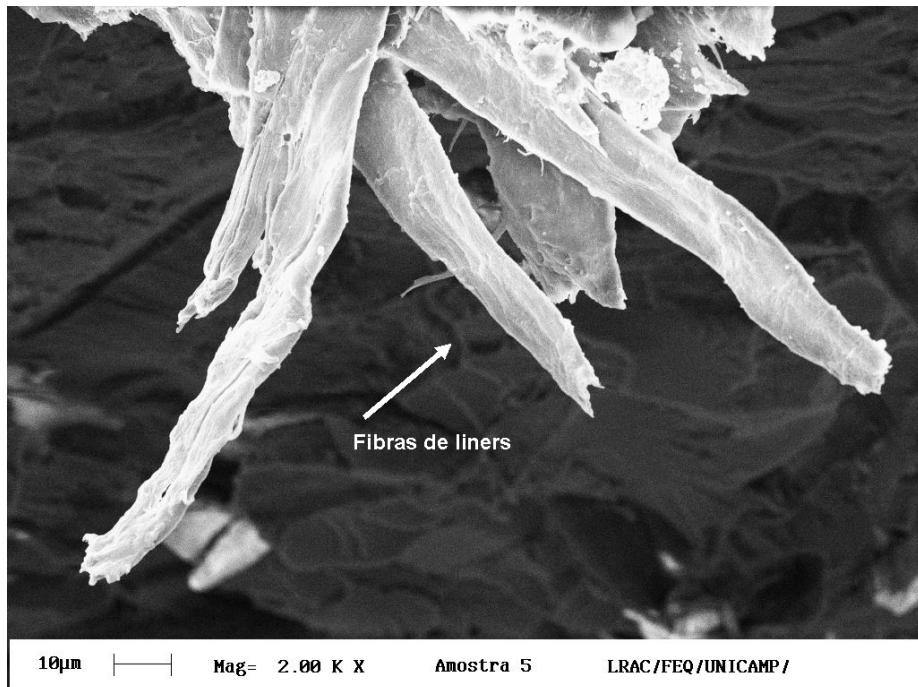


Figura 38: Imagens obtidas da microscopia eletrônica de varredura PVC “liner” 15% aumento de 2000x.

#### **4.5 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) - DEGRADAÇÃO TÉRMICA**

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida à uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, à temperatura em que começam a se decompor. Essa técnica permite acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc.

A degradação térmica do PVC ocorre em 2 processos de decomposição:

O PVC degrada pelo processo de desidrocloração, liberação do cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado da formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia. Quando uma resina de PVC é aquecida a temperaturas elevadas essas ligações cruzadas funcionam como fonte para a formação de uma série de compostos aromáticos. Segundo Zulfiqar e Ahmad<sup>33</sup> o PVC começa a eliminar HCl a partir de 238°C, nessa fase liderando a formação de seqüências de polienos, então rearranja-se e decompõe-se em hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos a 425°C.

Portanto uma forma de aumentar a resistência térmica do PVC é através da prevenção da desidrocloração e consequente destruição das seqüências poliênicas formadas no processo. Esse é um processo de autocatálise, pois à medida que ocorre a formação de HCl, o processo de degradação é acelerado. A figura 38 mostra bem esse processo quimicamente.

Os estabilizantes térmicos não atuam com a finalidade de impedir a degradação do PVC, mas sim na formação de HCl, evitando que o processo de degradação atinja um estágio que comprometa o desempenho do produto final<sup>39</sup>.

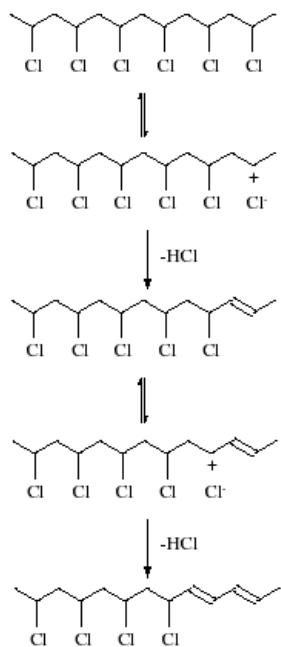


Figura 39: Mecanismo simplificado do processo de desidrocloração do PVC<sup>40</sup>.

As curvas da resina do DOP, resina de PVC e mistura do PVC estão apresentadas nas figuras 40 e 41. O DOP apresenta um processo, apresentando um único pico à 283°C, enquanto que a resina de PVC apresenta dois processos apresentando 2 picos à 308°C e 482°C, conforme comentado anteriormente<sup>33</sup>, o 1º pico deve-se a desidrocloração e o 2º pico, devido à seqüência de polienos formada decompõe-se em hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.

As curvas das misturas de PVC pós prensa e pós calandra, apresentam 3 picos O 1º pico mostra a influência da presença de 50% em massa de DOP na composição. O 2º e 3º picos são resultados da presença da resina de PVC, SP 1000.

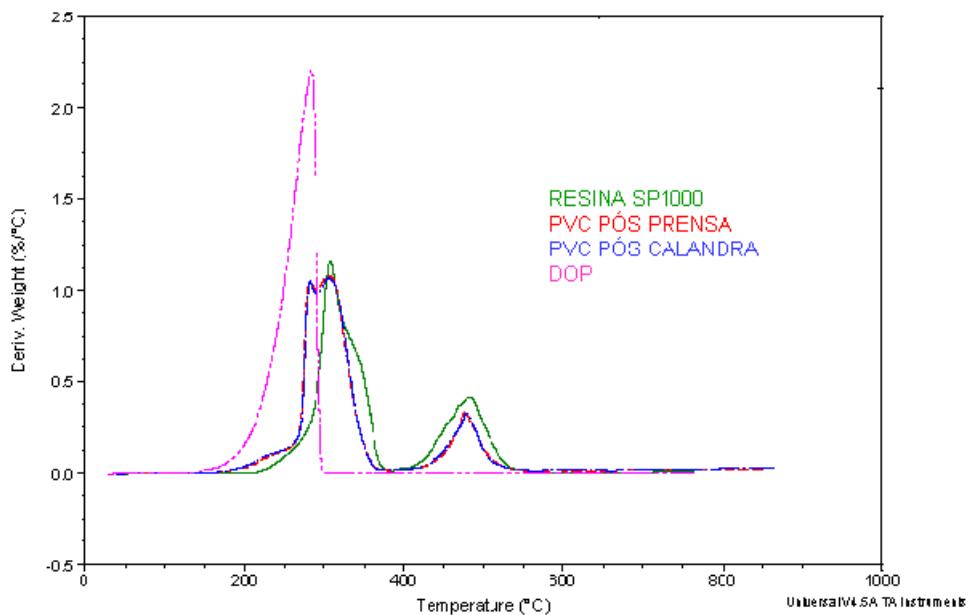


Figura 40: Curvas obtidas por Análise Termogravimétrica da resina SP1000, PVC pós prensa e pós calandra e do DOP.

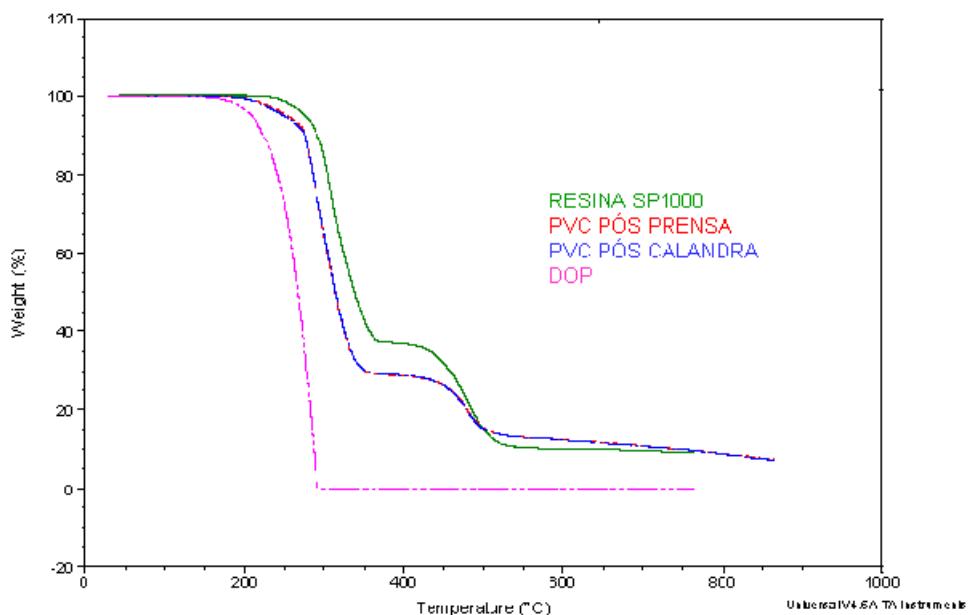


Figura 41: Curvas obtidas por Análise Termogravimétrica da resina SP1000, PVC pós prensa e pós calandra e do DOP.

Nas tabelas 7, 8 e 9 estão apresentados os resultados das análises termogravimétricas realizadas.

As figuras 42 e 43, respectivamente apresentam as curvas obtidas para os materiais após calandragem e prensagem (placa) e após apenas a calandragem (manta). Ao se comparar os compósitos com a mistura de PVC, observa-se um alargamento do 1º pico e um aumento da temperatura em até 10°C, indicando uma melhoria da resistência térmica do compósito de PVC. Pode-se observar também uma queda da intensidade para o 1º pico e aumento da intensidade para o 2º pico, que é devido a decomposição da celulose do papel, que ocorre por volta de 350°C como pode ser observado na tabela 9 e figura 39.

A presença dos reforços, principalmente o “release liner” mostra um acréscimo de até 20°C no 2º pico, no caso do compósito PVC 15% “liner” comparado ao PVC. Como a decomposição da celulose ocorre a 350°C e sua presença nos compósitos alteram as temperaturas de decomposição no 2º pico, isso pode sugerir uma interação entre o PVC e celulose.

No 3º pico o “release liner” mostra sua influência provocando um achatamento e alargamento do pico, mais significativo com o aumento do percentual de “liner” na composição, diferença não notada entre PVC 5% papel e o PVC. Esse comportamento pode ser melhor observado no detalhe das figuras 42 e 43. A largura do pico esta relacionada com a cinética de decomposição térmica, portanto, um maior alargamento dos picos dos compósitos de PVC “liner” 10% e 15% podem ser atribuídos a diferentes interações entre os produtos da decomposição.

Tabela 7: Resultados TGA após processo de calandragem e prensa

	1º pico °C	2º pico °C	perda de massa %	3º pico °C	perda de massa %
PVC	279,90	308,91	71,25	477,93	16,47
PVC Papel 5%	278,64	316,48	71,68	477,88	17,30
PVC “Liner” 5%	278,64	317,74	71,97	471,62	17,65
PVC “Liner” 10%	288,73	324,05	71,85	476,67	17,08
PVC “Liner” 15%	288,73	325,31	72,00	472,88	17,34

Tabela 8: Resultados TGA após processo de calandragem

	1° pico °C	2° pico °C	perda de massa %	3° pico °C	perda de massa %
PVC	281,16	306,39	70,93	479,19	18,51
PVC Papel 5%	278,64	313,96	71,58	479,14	17,55
PVC "Liner" 5%	279,90	321,52	71,75	474,14	17,88
PVC "Liner" 10%	287,47	324,05	72,16	470,36	17,63
PVC "Liner" 15%	287,47	326,57	71,87	474,14	17,4

A tabela 9 apresenta os valores encontrados através da Técnica de TGA para as principais matérias-primas utilizadas nesse trabalho.

Tabela 9: Resultados TGA das matérias- primas utilizadas

	1° pico °C	perda de massa %	2° pico °C	perda de massa %
Resina de PVC SP 1000	308,39	62,84	482,57	27,08
DOP Elekeiroz	283,35	100		
Papel 75g/m <sup>2</sup>	356,84	72,94		12,99
"Liner" PM-8888	341,08	69,91		19,14

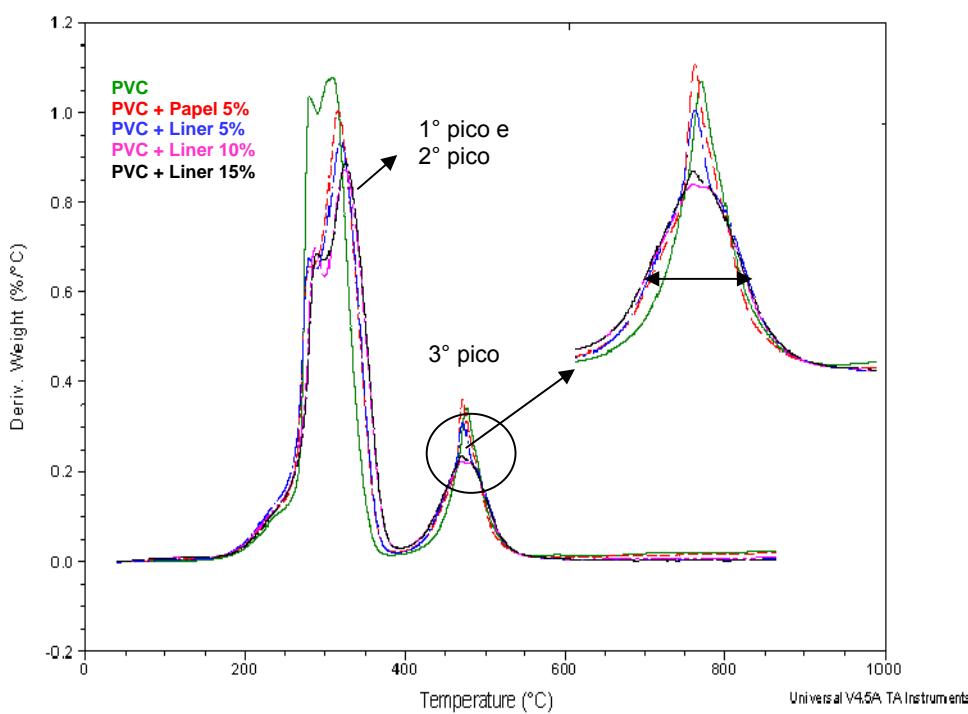


Figura 42: Curvas Obtidas por Análise termogravimétrica dos materiais provenientes do processo de prensagem em forma de chapas.

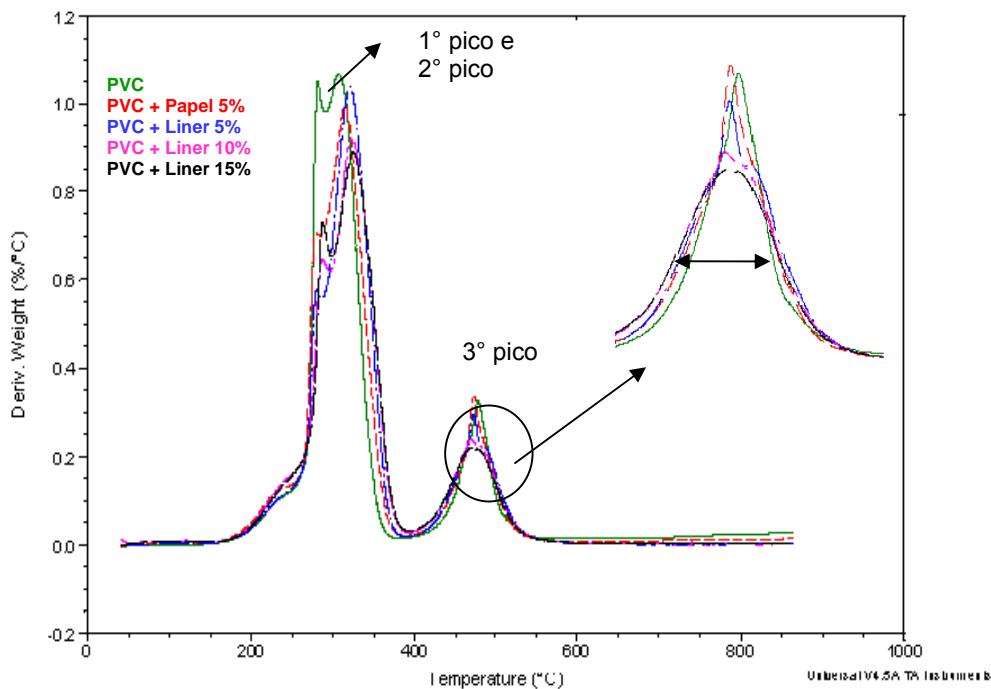


Figura 43: Curvas obtidas por Análise Termogravimétrica dos materiais em mantas após o processo de calandragem.

Na figura 44 não se observa diferença nos termogramas para o papel e “liner” isolados, pois ambos têm sua principal decomposição a 350°C, devido à celulose.

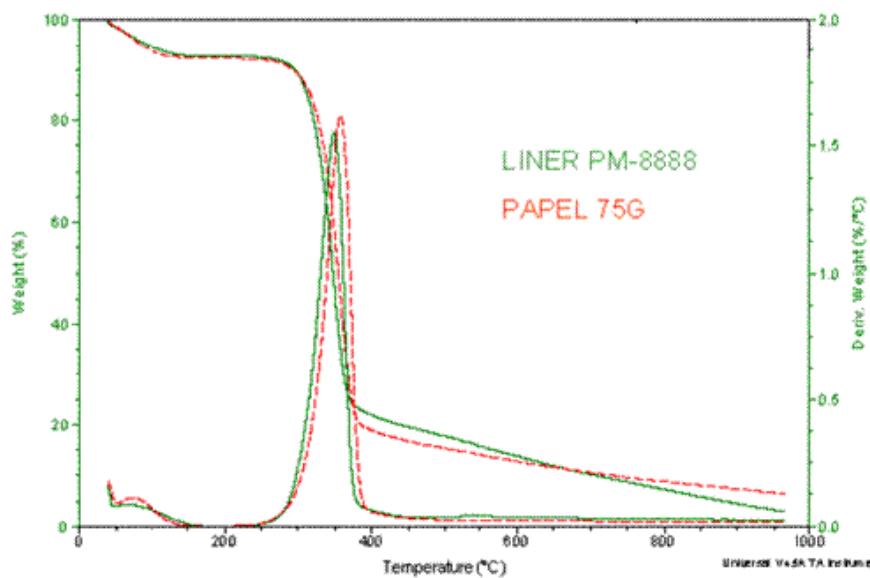


Figura44: Curvas obtidas por Análise Termogravimétrica do “liner” PM-8888 e papel 75g/m<sup>2</sup>.

Através das figuras 45 e 46 é possível observar a significativa diferença do comportamento térmico do “liner” quando comparado aos compósitos que o utilizaram. O “liner” apresenta um único pico na faixa de 350°C este comportamento pode explicar o aumento da intensidade no 2º pico apresentado pelos compósitos à medida que se aumenta o percentual de “liner” na composição.

O mesmo pode ser observado na figura 47 e 48 com a presença do papel o compósito tem sua resistência térmica alterada, pois o papel assim como o “liner” apresenta um pico na faixa de 350°C.

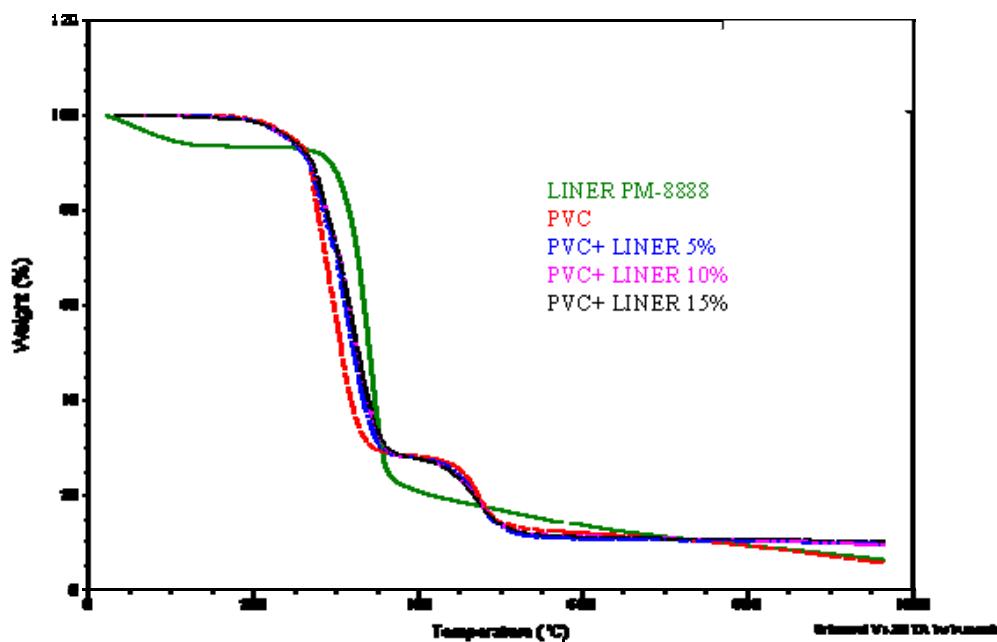


Figura 45: Curvas obtidas por Análise Termogravimétrica do “liner” PM-8888 e compósitos de PVC a partir do “liner” PM-8888

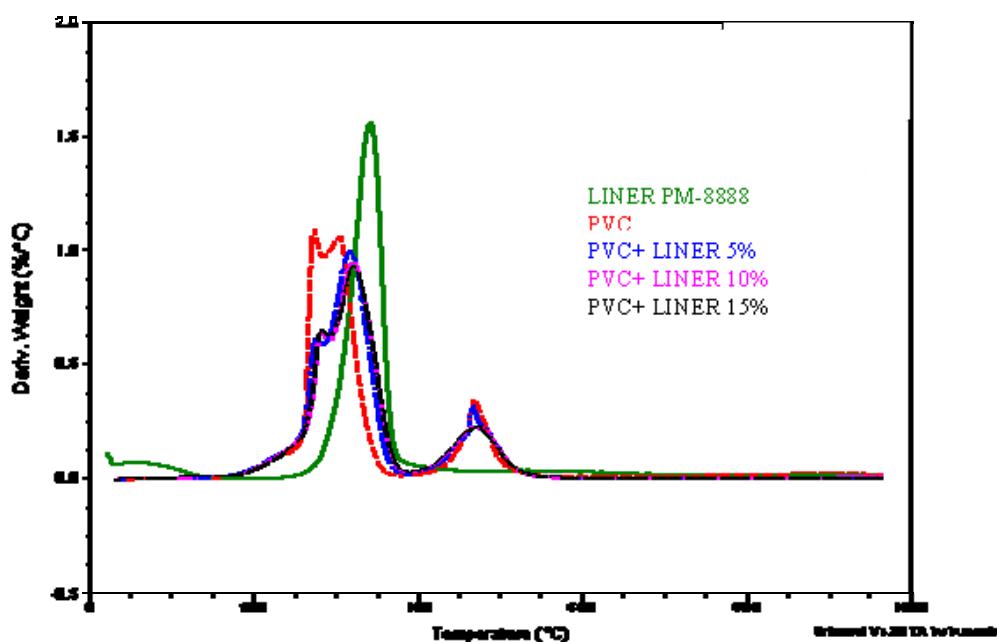


Figura 46: Curvas obtidas por Análise Termogravimétrica do “liner” PM-8888, PVC e seus compósitos.

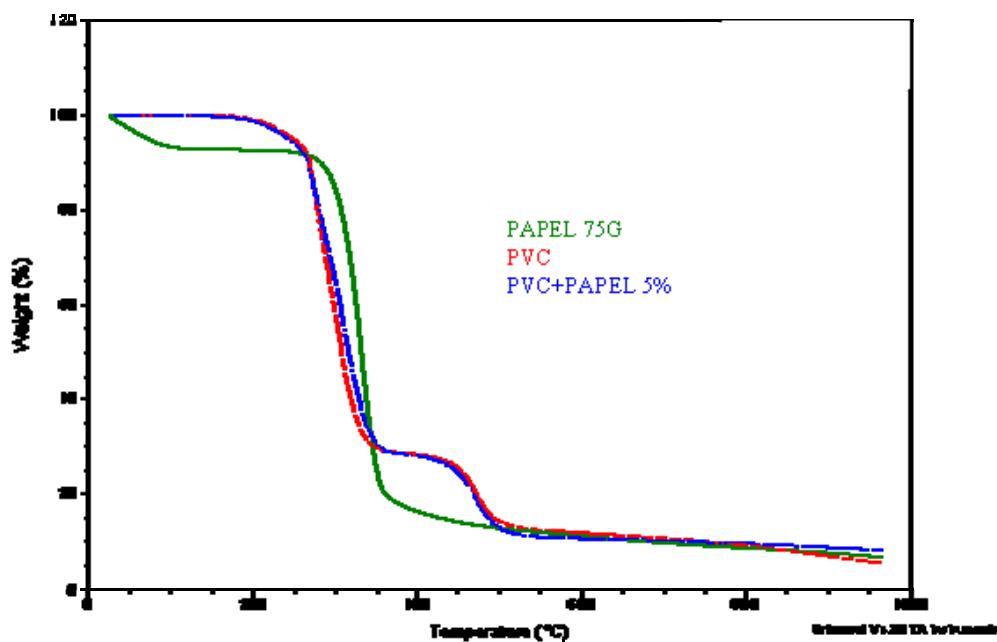


Figura 47: Curvas obtidas por Analise Termogravimétrica do papel, compósito de papel e PVC.

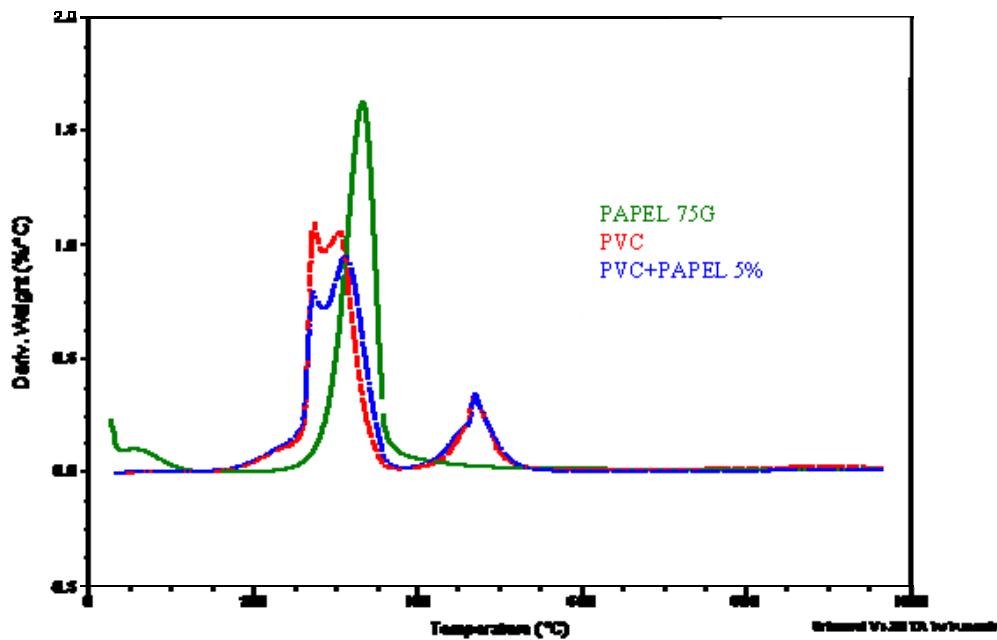


Figura 48: Curvas obtidas por Análise Termogravimétrica do “liner” PM-8888 e papel 75g.

#### 4.6 – RESISTÊNCIA À CHAMA

Para avaliar a resistência à chama dos materiais preparados, os corpos de prova foram submetidos a uma fonte de chama (bico de Bunsen). Após o início da queima a fonte de chama foi retirada e foi medido o tempo em segundos que se consumiu até a chama no material ser extinta. A tabela 10 e a figura 49 apresentam os resultados em segundos, do tempo para extinguir a chama.

Tabela 10: Resultados Teste de Flamabilidade, tempo para extinguir em segundos					
	PVC	PVC Papel 5%	PVC Liner 5%	PVC Liner 10%	PVC Liner 15%
1	5,92	10,72	9,48	39,00	53,70
2	6,91	7,70	13,36	27,51	52,26
3	6,51	7,84	5,06	41,64	54,13
média	6,45	8,75	9,30	36,05	53,36

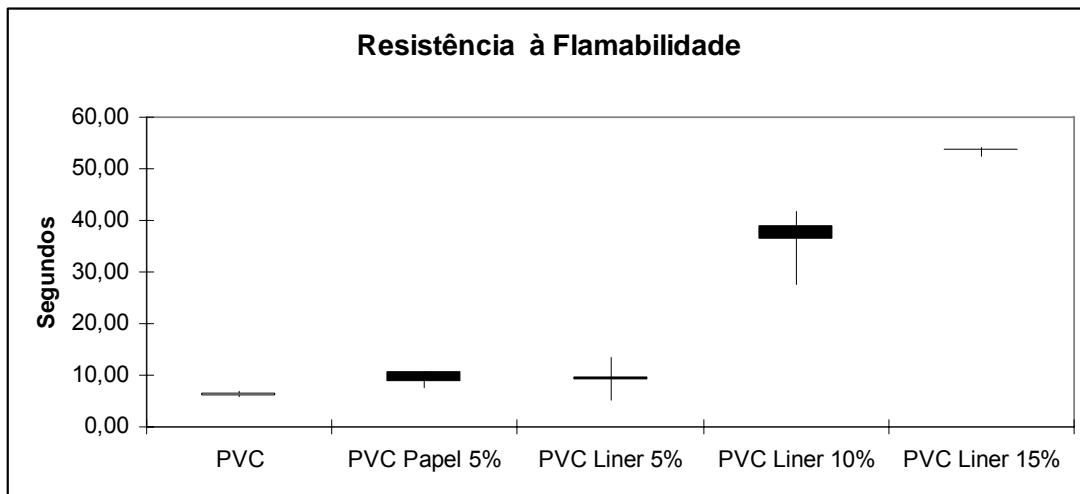


Figura 49: Resultados do tempo em segundos para extinguir a chama

Os PVC, PVC Papel 5% e PVC “Liner” 5% atenderam à norma UL-94, classificação V-0 (a resistência à chama é considerada excelente quando o tempo para a chama se extinguir for < ou = 10 segundos). O PVC “Liner” 10% e “Liner” 15% tiveram sua resistência à chama prejudicada, sendo considerados não resistentes à chama, pois não se enquadram na classificação V-1 e V-2 (resistência à chama é

considerado boa quando o tempo para a chama se extinguir for < ou = 30 segundos). Isso se deve provavelmente a alta concentração de fibras de celulose que contribuíram grandemente para que esse tempo se estendesse mais. Esse comportamento era esperado uma vez que a celulose é um material inflamável

Devido à alta variância nos resultados obtidos, há a necessidade de um maior número de testes para se obter um resultado mais representativo.

#### **4.7 – TESTES DE ABSORÇÃO DE UMIDADE**

Na tabela 11 estão apresentados os resultados de absorção de umidade dos materiais preparados; os protótipos foram pesados inicialmente (0 hora) e após 6, 24 e 240 horas. Pode-se observar que apesar do compósito conter 10% de "liner" em sua composição, quando comparado ao compósito constituído de 5% de papel, apresentou um comportamento menos hidrofílico.

O que pode ser constatado é que a introdução do papel ou "release liner" afetou sobremaneira o caráter hidrofílico da composição. O PVC como esperado comportou-se como um material hidrofóbico, uma vez não apresentou alteração de massa significativa durante o tempo em que foi submetido ao contato com a água. A Figura 50 apresenta essa diferença de forma clara.

O comportamento de absorção de água quase 3 vezes maior para o compósito com 15% de "liner" comparado com o compósito 10% de "liner", pode ser explicado pela falta de compatibilização já mostrada anteriormente através da foto micrografias de MEV, apresentando maiores espaços nas interfaces facilitando assim a entrada de água, aumentando a absorção.

Tabela 11: Resultados de teste de Absorção de Umidade

	massa inicial ( g )	massa após 6 horas ( g )	massa após 24 horas ( g )	massa após 240 horas ( g )	massa total
		1 <sup>a</sup> absorção	2 <sup>a</sup> absorção	3 <sup>a</sup> absorção	
PVC	5,037	5,038	0,02%	5,040	0,04%
PVC papel 5%	5,908	5,910	0,03%	5,923	0,22%
PVC Liner 10%	4,714	4,715	0,02%	4,726	0,23%
PVC Liner 15%	4,741	4,742	0,02%	4,765	0,49%

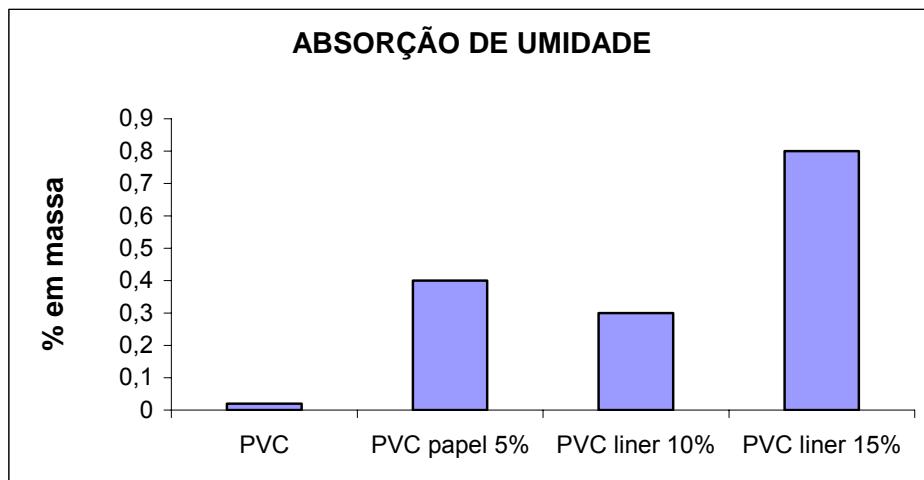


Figura 50: Quantidade em % de massa de água absorvida após 240 horas.

Em estudo de Pasquini et al <sup>35</sup>, foi realizado testes de absorção de água, por imersão, durante 100 dias. Os resultados mostraram que os compósitos com 5%, 15% e 30 % de carga apresentaram, respectivamente, aumento de 0,5%, 1,5% e 4,5% de massa devido à absorção de água, mostrando também a afinidade típica da celulose com a água.

Dependendo da utilização de um compósito polimérico com refugos de “release liner”, a hidrofilicidade pode ser um fator determinante para a empregabilidade, mas para opções de revestimentos superficiais como no caso do PVC, a espalmagem poderia ser utilizada formando, uma barreira entre o material, somente utilizado na camada tipo sanduíche, minimizando assim a absorção de água

## 5 – CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho de formação de compósitos de PVC a partir do re uso de "release liners", embora a resistência mecânica dos compósitos tenha se mostrado inferior à matriz de PVC, devido à deficiente compatibilização entre os materiais mostrada nas foto micrografias feitas em MEV, houve melhores resultados de resistência à abrasão do compósito quando comparado com o PVC, o que indica uma possível aplicação em revestimentos e a viabilidade de re-uso do "release liner" sem prévia separação em silicone e fibras de celulose.

Os compósitos mostraram um pequeno aumento da resistência térmica quando comparado a mistura de PVC, sendo que esse aumento se tornou mais significativo nos compósitos de "release liner" 10 e 15%. Ao comparar-se a mistura de PVC aos demais compósitos, não houve alteração significativa no perfil de decomposição.

Para os compósitos até 5% de "release liner" a resistência à chama atendeu a norma UL-94.

Pisos vinílicos são produtos largamente comercializados e necessitam de excelente resistência à abrasão e custo competitivo e por isso utilizam carga em sua composição, tanto para redução de custo, bem como para facilitar o processamento para espessuras superiores a 5mm[2]. Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, e não sendo esta aplicação em pisos pretendida tão exigente em termos de resistência à tração e alongamento, o uso de refugos de "release liner" como carga para o PVC, poderia ser uma alternativa.

As fotomicrografias feitas em microscópio ótico e por meio de MEV não indicaram sinais conclusivos de compatibilização.

## **6. TRABALHOS FUTUROS**

Para trabalhos futuros seria interessante explorar mais possibilidades de micronização dos "release liners" a fim de melhorar a compatibilidade matriz- fibra.

A fim de se realizar um estudo cinético para avaliar uma possível interação entre o PVC e celulose/"release liners" é recomendada uma avaliação mais detalhada dos produtos resultantes de degradação térmica, por técnicas como a espectroscopia de infravermelho ou de massas.

A realização de um estudo exclusivo para a avaliação do uso de "release liners" na fabricação de pisos, inclusive como substituto às cargas minerais fibrosas como amianto e asbestos, seria também recomendado.

## **7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

1. AWA. Alexander Watson Associates, Release Liner Markets Global Review 2008, (2008).
2. RODOLFO Jr., A.; NUNES, L.R.; ORMANJI, W. Tecnologia do PVC, São Paulo: ProEditores Associados Ltda / Braskem, 2006. 2<sup>a</sup> Edição.
3. J. R., FRED W. BILLMEYER, Text Book of Polymer Science, 3<sup>rd</sup> edition , Canadá, 1984.
4. EDWARD M. PETRIE, Member of SpecialChem Technical Expert Team PSA Release Liners and Coatings, (2007).
5. KUO, C. M. ALEX, Silicone Release Coatings for the Pressure Coatings for The Pressure Sensitive Industry – Overview & Trends , Dow Corning Corporation.
6. <http://www.tciinc.com/coating.html>, outubro de 2009.
7. Reardom C. M., AWA Alexander Watson Assoc. Release Special Report, part 1, Nov 1, ( 2007).
8. Conferência Anual Global da Indústria de Release Liners 2009 – AWA Miami,Apresentação realizada por Calvin Frost do Channeled Resouces Group.
9. [www.celulosereciclada.com.br](http://www.celulosereciclada.com.br) em junho de 2009.
10. VENDITTI, R. ,GILBERT, R., ZHANG, A. “The Effect of release Liner Materials on Adhesive Contaminants, Paper Recycling and Recycled Paper Properties”, Departament of Wood and Paper Science Releigh p.579-591 TAPPI Recycling Symposium (2000).
11. FROST, C., Recycle Release Liners? (Now There’s an Idea), Label and Narow Web, maio (2005).
12. KENNY, J., No waste Linerless label – Label and Narrow Web magazine.
13. PARK, E., AWA Alexander Watson Assoc., Linerless: The Compromise for VDP.
14. SHAKERI A. AND S. HASHEMI A., Effect of silane Coupling agent and Pulp papel loading on Rheology and Tensile properties of PVC/ Cellulose Fibers Composites in: Iranian Polymer Journal 13, 39-44, (2004).

15. MATUANA L., RAYMOND T. WOODHAMS, J. BALATINECZ CHUL B. P. Influence of Interfacial Interactions on the properties of PVC/ Cellulosic Fiber Composites in: Polymer Composites, 19, no. 4, August (1998).
16. POLISCHUK, TOM Release Liners: A Commentary.Waste generated from pressure-sensitive labeling is a growing concern, agosto 2009, fonte: <http://www.packageprinting.com/article/release-liner-waste>
17. TESTER, D.A. Developments in PVC technology, (eds J. H. L. Henson na A.Whelan), Applied Science Publishers, London, Chapter 1, 1973.
18. CHAND, N.; TIWARI, R.K.; ROHATGI, P.K. Bibliography resource structure properties of natural cellulose fibers --annotated bibliography, Journal of Material Science, v.23, p.381-7, 1988.
19. TITOW, W.V. PVC technology-4<sup>th</sup> ed., Elsevier Applied Science Publishers, London and New York., 1984.
20. LEONARD, I. NASS. Calendering and calender laminating, Encyclopedia of PVC, Warren, New Jersey, v.3, cap.25, 1980.
21. <http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/compositos.htm>, maio de 2009.
22. AGNELLI, JAM – Verbetes em polímeros. Apêndice 1.01 – UFScar, 1998.
23. SERA, E.E.; ROBLES-AUSTRIACO, L.; Pama, R.P., “Natural Fibers as Reinforcement”, Journal of Ferrocement, v.20, p.109-124, 1990.
24. JOLY C, GAUTHIER, R.; ESCOUBEN, M. Journal of Applied Polymer Science, v.61, p.57, 1996.
25. JOSEPH, P.V.; KURUVILLA, J.; THOMAS, S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. Composites Science and Technology, v.59, p.1625-1640, 1999.
26. KLASON C, KUBAT J, GATENHOLM P. Wood fiber reinforced composites. In: Glasser WG, Hatakeyama H, editors. Viscoelasticity of biomaterials. Washington: American Society, 1992.
27. RONG, M.Z.; ZHANG, M.Q., LIU, Y.; YANG, G.C.; ZENG, H.M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. Composites Science and Technology, v.61,p.1437-1447, 2001.
28. RAJ, R.G.; KOKTA, B.V. Reinforcing high density polyethylene with cellulose fibers. I: effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties. Polymer Eng. and Science, v.31, p.1358-1362, 1991.

29. CANCHÉ-ESCAMILLA, G.; GAUICH-CUPUL, J.I.; MENDIZÁBAL, E.; PUIG, J.E.; VÁSQUEZ-TORRES, H.; HERRERA-FRANCO, P.J. Mechanical Properties of acrylate-grafted henequen cellulose fibers and their application in composites. Composites , Part A : applied science and manufacturing, v.30, p.349-359, 1999.
30. LI Y, MAI YW, YE L. Sisal fibres and its composites : a review of recent developments. Composites Science and Technology, V.60, p. 2037-2055, 2000.
31. NORMA BRASILEIRA ABNT NBR NM 60454-2, Fitas adesivas sensíveis à pressão para fins elétricos Parte 2: Métodos de esnsaio ( IEC 60454-2:1992, MOD) , Associação Brasileira de Normas Técnicas, p.11, 2007
32. 3M St. Paul Abrasives Plant RM & FP Testing & Complaints - RM and FP Testing Documentation, Dry Schiefer Test
34. NORMA UL 94, ISBN 0-7629-0082-2, Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances,Underwriters Laboratories Inc, p. 14-18, 2003
35. PASQUINI D.; TEIXEIRA E. M.; CURVELO A. A. S.;BELGACEM M. N.; DUFRESNE A.;Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites, Composite Science Technology V68, p 193-201,2008
36. MENEZES A. J.; SIQUEIRA G.; CURVELO A. A. S.; DUFRESNE A; Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites, Polymer, V 50, p 4552 -4563, 2009
37. HABIBI Y.; EL-ZAWAWY W. K.; IBRAHIM M. M.; DUFRESNE A.; Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro- industrial residues, Composites Science and Technology V68, p 1877-1885, 2008
38. YANG H. S.; WOLCOTT M. P.; KIM H. S.; KIM S.; KIM H. J.; Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites, Composite Structures, V79, p 369-375, 2007
39. ZULFIQAR S.; AHMAD S.; Thermal Degradation of Blends of PVC with polysiloxane, 1999 Elsevier Science Ltda.
40. RODOLFO A; MEI L. H. I; Mechanisms of PVC Thermal Degradation and Stabilization: a Review. Polímeros: Ciéncia e Tecnologia, vol. 17, nº 3, p. 263-275, 2007.