



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AMANDA FÉLIX DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE PLASTISOL COM DIFERENTES PLASTIFICANTES E
AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E
MORFOLÓGICAS PARA PRODUÇÃO DE ETIQUETAS EMBORRACHADAS**

Recife
2023

AMANDA FÉLIX DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE PLASTISOL COM DIFERENTES PLASTIFICANTES E
AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E
MORFOLÓGICAS PARA PRODUÇÃO DE ETIQUETAS EMBORRACHADAS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Recife
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Santos, Amanda Félix dos.

Desenvolvimento de plástisol com diferentes plastificantes e avaliação de suas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas para produção de etiquetas emborrachadas / Amanda Félix dos Santos. - Recife, 2023.

43 p. : il., tab.

Orientador(a): Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2023.

1. Plástisol. 2. Plastificantes. 3. Etiquetas Emborrachadas. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

AMANDA FÉLIX DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE PLASTISOL COM DIFERENTES PLASTIFICANTES E
AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E
MORFOLÓGICAS PARA PRODUÇÃO DE ETIQUETAS EMBORRACHADAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 12/05/2023

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente

 YEDA MEDEIROS BASTOS DE ALMEIDA
Data: 16/05/2023 08:29:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente

 JOSE MARCOS FRANCISCO DA SILVA
Data: 16/05/2023 07:21:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente

 MICHELLE FELIX DE ANDRADE
Data: 15/05/2023 14:35:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Michelle Félix de Andrade (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho a minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao grande apoio da minha família, principalmente minha mãe Renata Félix, por ser minha inspiração, meu irmão Cauã Fernandes, por me dar forças e meu pai, André Galdino, por me apoiar em todos os momentos.

À minha avó Josefa Gomes e minha tia Jacqueline Vitorino por sempre acreditarem em mim.

Ao meu marido Fabian Cavalcanti por ser meu maior parceiro e encorajador.

À professora Yêda Medeiros pela orientação e pelas contribuições acadêmicas.

Aos professores do DEQ-UFPE por todos os ensinamentos.

A todos os integrantes do Laboratório de Petroquímica (LPQ-LITPEG-UFPE).

À Define Design de Produtos pela oportunidade, confiança e apoio à pesquisa.

A todos aqueles que sempre estiveram ao meu lado durante a graduação e me deram apoio nos momentos difíceis.

RESUMO

O poli (cloreto de vinila) (PVC) é um dos polímeros mais versáteis para desenvolvimento de materiais plásticos pois apresenta inúmeras aplicações industriais, desde compostos rígidos a flexíveis, sendo empregado desde a construção civil até etiquetas emborrachadas. Na resina de PVC são incorporados plastificantes em sua composição resultando um composto de PVC (plastisol) com características específicas desejáveis para ser empregado como emborrachados. Sendo assim, este trabalho visa o estudo do efeito da incorporação de diferentes plastificantes, tais como PL-1005, plastificante derivado de óleo vegetal epoxidado (OVE), éster de ácidos graxos epoxidado (EAE), dioctil adipato (DOA) e dioctil tereftalato (DOTP). Estas matérias-primas foram escolhidas por serem atóxicas, isentas de ftalatos e possuírem boas propriedades, as quais conferem maior flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento a matriz polimérica. Os aditivos foram adicionados em formulações com composição fixa e, em seguida, avaliadas as propriedades físicas, viscosidade, propriedades térmicas, propriedades mecânicas e a morfologia. O conjunto de análises indicou que não há grandes diferenças entre os plastissóis produzidos com os diferentes plastificantes. Foi observada que a viscosidade e estabilidade térmica não variaram, as propriedades mecânicas demonstraram melhores resultados para o DOTP. A análise morfológica mostrou que o plastisol com DOTP apresenta maior homogeneidade. Em suma, o DOTP apresenta melhores resultados, podendo ser utilizado em etiquetas emborrachadas.

Palavras-chave: Plastisol; Plastificantes; Etiquetas emborrachadas.

ABSTRACT

Poly (vinyl chloride) (PVC) is one of the most versatile polymers for the development of plastic materials as it has numerous industrial applications, from rigid to flexible compounds, being used from civil construction to rubberized labels. Plasticizers are incorporated into the PVC resin in its composition resulting in a PVC compound (plastisol) with specific desirable characteristics to be used as rubber products. Therefore, this work aims to study the effect of incorporating different plasticizers, such as PL-1005, plasticizer derived from epoxidized vegetable oil (OVE), epoxidized fatty acid ester (EAE), dioctyl adipate (DOA) and dioctyl terephthalate (DOTP). These raw materials were chosen because they are non-toxic, free of phthalates and have good properties, which provide greater flexibility, processability or elongation capacity to the polymeric matrix. Additives were added to formulations with a fixed composition and then the physical properties, viscosity, thermal properties, mechanical properties and morphology were evaluated. The set of analyzes indicated that there are no major differences between plastisols produced with different plasticizers. It was observed that the viscosity and thermal stability did not change, the mechanical properties showed better results for DOTP. Morphological analysis showed that the plastisol with DOTP presents greater homogeneity. In short, DOTP presents better results and can be used in rubberized labels.

Keywords: Plastisol; Plasticizers; Rubberized labels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do PVC	14
Figura 2 – Processo de obtenção do PVC	15
Figura 3 – Estrutura do PL-1005, onde R é uma mistura de ácidos graxos	18
Figura 4 – Estrutura do dioctil adipato (DOA)	19
Figura 5 – Estrutura do dioctil tereftalato (DOTP)	19
Figura 6 – Representação do mecanismo de plastificação de misturas com PVC	21
Figura 7 – Exemplo de etiqueta aplicada em bermuda	22
Figura 8 – Exemplo de etiquetas embrorrachadas	23
Figura 9 – Esquema da montagem para aplicação do vácuo nos plastissóis	25
Figura 10 – Forno de dupla estação	25
Figura 11 – Exemplos de moldes de alumínio	26
Figura 12 – Copo Ford para ensaio de viscosidade	26
Figura 13 – Equipamento para ensaio de dureza	27
Figura 14 – Equipamento de ensaio mecânico de tração	28
Figura 15 – Curvas de TGA para os plastissóis plastificados	31
Figura 16 – Curvas de DTG para os plastissóis plastificados	31
Figura 17 – Gráfico da dureza apresentada pelos plastissóis plastificados	33
Figura 18 – Gráfico da tensão de ruptura para os plastissóis plastificados	34
Figura 19 – Gráfico do módulo de elasticidade para os plastissóis plastificados	35
Figura 20 – Gráfico de elongação máxima para os plastissóis plastificados	36
Figura 21 – Micrografias para os plastissóis plastificados (a) EAE, (b) OVE, (c) DOTP, (d) PL-1005 e (e) DOA	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Percentuais de composição do plastisol	24
Tabela 2 – Resultados da viscosidade dos plastissóis	30
Tabela 3 – Parâmetros termogravimétricos dos plastissóis plastificados	32

LISTA DE SIGLAS

cSt	Centistokes
DOA	Dioctil Adipato
DOTP	Dioctil Tereftalato
EAE	Éster de ácidos graxos epoxidado
INTM	Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OVE	Plastificante derivado de óleo vegetal epoxidado
pcr	Partes por 100 partes da resina
PL	Plastificante de uma empresa que escolheu não ser identificada
PVC	Poli (cloreto de vinila)
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1 POLI (CLORETO DE VINILA) (PVC)	14
3.2 PLASTIFICANTES	16
3.2.1 PL-1005	17
3.2.2 OVE e EAE	18
3.2.3 Dioctil Adipato (DOA)	18
3.2.4 Dioctil Tereftalado (DOTP)	19
3.3 PLASTISOL	20
3.4 ETIQUETAS EMBORRACHADAS	22
4 METODOLOGIA	24
4.1 PREPARAÇÃO DO PLASTISOL	24
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	26
4.2.1 Viscosidade	26
4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	27
4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	27
4.3.1 Dureza	27
4.3.2 Ensaio Mecânico de Tração	28
4.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	29
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 AVALIAÇÃO DA VISCOSIDADE	30
5.2 ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA	31
5.3 AVALIAÇÃO DA DUREZA	33
5.4 ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO	34
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	35
6 CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

O Poli (cloreto de vinila) é um dos polímeros mais versáteis, uma vez que sua resina pode ser formulada mediante a incorporação de aditivos e plastificantes, podendo ter suas características alteradas em uma multiplicidade de propriedades, variando desde rígido ao extremamente flexível. Essa variação de rigidez é dada pelo percentual de plastificante adicionado ao PVC (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

Os plastificantes mais utilizados são os ftalatos, pois apresentam as propriedades desejáveis para um plastificante, como boas propriedades de fusão, baixo custo e produzem compostos elásticos (RAHMAN; BRAZEL, 2004). Porém ftalatos misturados em plásticos migram gradualmente dos produtos para o ambiente, provocando assim graves problemas ambientais, portanto, muitos ftalatos são até proibidos em diversos países do mundo (BENJAMIN *et al.*, 2015; SARATH JOSH *et al.*, 2012). Logo, há uma necessidade de desenvolver e estudar plastificantes alternativos e mais seguros (JAMARANI *et al.*, 2018).

A combinação da resina de PVC com o plastificante forma um composto homogêneo denominado plastisol. Este apresenta diversas aplicações dentre elas, temos embalagens, setor automotivo, calçados, brinquedos, construção civil (PERITO, 2011), móveis, uso doméstico, etiquetas emborrachadas, entre outros.

As etiquetas emborrachadas são etiquetas flexíveis, práticas e personalizadas, usadas desde o setor têxtil até *souvenirs* (DANDARO *et al.*, 2012) que estão se tornando cada vez mais difundidas no mundo. Estas etiquetas são o resultado da plastificação do plastisol.

Com o aumento do uso de emborrachados e, por conseguinte, de plastisol faz-se necessária a busca por plastificantes que não apresentem riscos ao ser humano nem ao meio ambiente, visando uma produção mais segura para o plastisol e os produtos derivados deste.

Com base nisso, testar novos plastificantes pode trazer vantagens em relação ao desempenho e impacto ambiental. Alguns plastificantes convencionais, como os ftalatos, podem ser substituídos por alternativas mais seguras e sustentáveis. Além disso, a utilização de novos plastificantes pode conferir propriedades específicas ao produto final, como maior flexibilidade, resistência a temperaturas extremas e durabilidade.

Visto que a utilização de plástisol em vários produtos é crescente, é preciso estudar como os diferentes plastificantes influenciam na sua produção, buscando a utilização de um plastificante com melhor custo-benefício, atóxico e isento de ftalatos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver plástissóis utilizando diferentes plastificantes e avaliar suas propriedades, visando seu uso em uma indústria de etiquetas emborrachadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Produzir plástissóis utilizando como plastificante: PL-1005, óleo vegetal epoxidado (OVE), éster de ácidos graxos epoxidado (EAE), dioctil adipato (DOA), dioctil tereftalato (DOTP);
- b) Caracterizar as propriedades físicas, mecânicas e morfológicas dos plástissóis produzidos;
- c) Avaliar o desempenho de cada plastificante no plástisol.

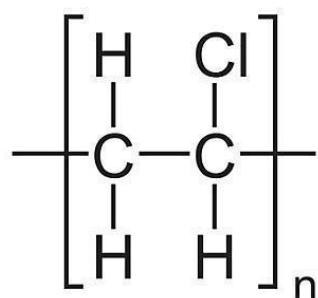
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 POLI (CLORETO DE VINILA) (PVC)

O Poli (cloreto de vinila) – PVC é uma macromolécula formada por monômeros de cloreto de vinila. Sua resina é encontrada, geralmente, na forma de pó ou grânulos brancos que são compostos com ingredientes auxiliares e convertidos em uma grande variedade de produtos através de diferentes processos (MUNDRA *et al.*, 2013).

O PVC, cuja estrutura está apresentada na Figura 1, é um polímero formado por unidades de cloreto de vinila e possui grande versatilidade. Tal fato acontece devido à possibilidade de sua resina ser formulada junto a incorporação de aditivos, como redutores de viscosidade, estabilizantes térmicos e plastificantes. Dessa forma, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo campo de funções e segmentos, seja para produtos que exijam rigidez ou produtos flexíveis. Ademais, o material possui diversas formas de processamento, como injeção em moldes, moldagem por compressão ou extrusão (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

Figura 1 - Estrutura do PVC.



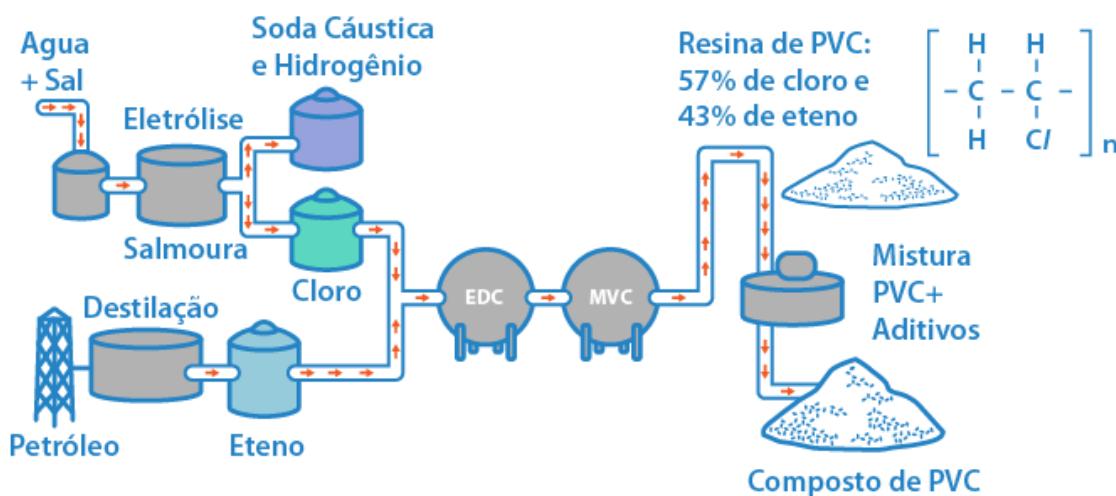
Fonte: Instituto Brasileiro do PVC (2022).

O átomo de cloro presente na estrutura do PVC, torna este polímero resistente à propagação de chamas, o que contribui para sua aplicação em produtos nos quais é obrigatório a baixa inflamabilidade, principalmente em aplicações ligadas à construção civil, por exemplo, em fios e cabos elétricos, eletrodomésticos e revestimentos residenciais. Além disto, é encontrada na estrutura do PVC um elevado teor de cloro que torna sua molécula extremamente polar, aumentando sua afinidade e permitindo sua mistura com diversos tipos de aditivos, possibilitando a

preparação de formulações de diferentes propriedades (RODOLFO JR.; MEI, 2007), como viscosidade, resistência à tração, entre outros.

O PVC é obtido a partir de 57% de insumos provenientes do sal marinho ou da terra e 43% de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural (RODOLFO JR. *et al.*, 2006). Seu processo de obtenção do PVC pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Processo de obtenção do PVC.



Fonte: Instituto Brasileiro do PVC (2022).

Na obtenção de PVC, primeiro ocorre a eletrólise do cloreto de sódio, de onde é obtido o cloro presente na composição da resina de PVC. Durante a eletrólise, no ânodo da célula eletrolítica é liberado o gás cloro, enquanto no cátodo, são produzidos o hidróxido de sódio e o gás hidrogênio (ALMEIDA, 2005; PERITO, 2011; RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

A obtenção do etano se dá a partir de métodos convencionais da indústria de petróleo. Num reator, acontece a reação química do cloro e eteno, obtendo o dicloroetano. Este é sintetizado em monômero cloreto de vinila (MVC). A síntese pode ser feita através de três rotas: rota eteno (mais utilizada industrialmente), a rota do acetileno ou rota do etano (mais econômica) (RODOLFO JR. *et al.*, 2006). Por fim, é realizada a polimerização do MVC, resultando no poli (cloreto de vinila).

O primeiro registro da polimerização do monômero cloreto de vinila e obtenção do PVC ocorreu em 1872, quando foi detalhada por E. Baumann a mudança do MVC induzida pela luz para um produto sólido branco, e as

propriedades dessa substância coincidem com as propriedades apresentadas pelo PVC (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

A primeira produção comercial do PVC ocorreu nos anos 20, nos Estados Unidos. Nos anos 30, os alemães conseguiram produzi-lo, enquanto a produção britânica teve início nos anos 40. Já no Brasil, apenas em 1954, a produção comercial do PVC teve início (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

O PVC é o segundo polímero comercial mais consumido em todo o mundo, e as resinas desse material estão presentes em aplicações de diversos segmentos domésticos e industriais (AFINKO, 2020). Por esse motivo o PVC compõe uma parcela significativa do mercado brasileiro, representando 4,7 % do total de plásticos (SANTOS; FERRARI, 2019).

3.2 PLASTIFICANTES

Segundo Rabello (2000), os plastificantes são aditivos empregados com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade do polímero, afetando também outras propriedades, como viscosidade, temperatura de transição vítreia, entre outras.

De acordo com *The European Council of Vinyl* (2021), eles são adicionados aos materiais poliméricos com o objetivo de melhorar, principalmente, a flexibilidade e a maleabilidade de materiais rígidos, assim como a aplicabilidade desse material.

Os plastificantes são substâncias de baixa massa molar, que não alteram a estrutura do material, mesmo modificando as propriedades físico-químicas da matriz polimérica. Uma das características necessárias é que esta substância seja solúvel e compatível com o polímero, visto que a flexibilidade de materiais rígidos é alcançada pela ação dos plastificantes no interior das cadeias poliméricas (THARANATHAN, 2003).

De acordo com Rodolfo Jr. *et al.* (2006), os plastificantes podem ser classificados em primários e secundários. Os primários são os que possuem alta compatibilidade com o PVC, promovendo sua rápida gelificação e não há necessidade de que sejam misturados com outros plastificantes, como o dioctil adipato. Já os plastificantes secundários, como o óleo de soja epoxidado, possuem em média boa compatibilidade com o PVC e exercem menor influência em sua

gelificação. Estes são geralmente utilizados em mistura com os plastificantes primários, reduzindo o custo da formulação.

Aproximadamente 90 % de todos os plastificantes produzidos no mundo são usados na produção do poli (cloreto de vinila) (PVC) flexível (WILKES et al., 2005). O uso de plastificantes no PVC é conhecido desde os anos 50, sendo empregado em vários produtos, como filmes alimentícios, mangueiras, brinquedos e calçados, os da família dos ftalatos são os de maior uso mundial (MADALENO et al., 2009).

Ainda de acordo com Madaleno (2009), as fontes de obtenção de plastificantes para o PVC, em sua grande maioria, são ésteres ou poliésteres, incluindo outros como ácidos adípicos, fosfóricos, sebáceos, trimelíticos ou azeláticos, além dos de origem natural.

Os ftalatos são amplamente utilizados como plastificantes porque eles exibem alta compatibilidade com PVC, bem como baixo custo e boas propriedades para processamento industrial (SEARS; DARBY, 1982; MINSKER et al., 1988). Porém, segundo Butte e Heinzow (2002) os plastificantes de ftalato foram detectados em uma ampla variedade de amostras ambientais, incluindo poeira doméstica, ar, solo, bacias hidrográficas e em animais. Além disso, alguns ftalatos apresentam restrição de uso para algumas aplicações, já que estudos em roedores demonstraram potencial carcinogênico e mutagênico nestes plastificantes (HEUDORF et al., 2007).

Muitos estudos vinculam os ftalatos a desregulação endócrina em humanos e animais (RUDEL et al., 2003), por isso, o uso desse plastificante foi regulamentado em diversos itens, como brinquedos infantis, em alguns países, incluindo Canadá e Estados Unidos (CANADA CONSUMER, 2016; U.S. CONSUMER, 2011).

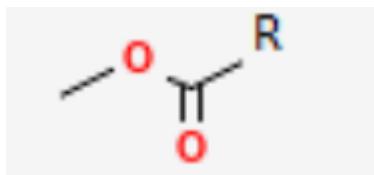
Alguns plastificantes são ambientalmente amigáveis, pois são atóxicos, com base vegetal ou sintético isento de ftalatos e sustentável, dentre estes pode-se citar plastificante 1005, ésteres de ácidos graxos epoxidados, plastificante derivado de óleos vegetais epoxidados, dioctil adipato e dioctil tereftalato, que apresentam estas características e possuem diversas aplicações.

3.2.1 PL-1005

O PL-1005 é um plastificante primário, isento de ftalatos, com base atóxica, ideal para ser usado em diversos produtos, como emborrachados, adesivos, entre outros. A empresa que fornece este plastificante escolheu não ser identificada.

O PL-1005 é um éster modificado, insolúvel em água e se apresenta como líquido amarelado, com leve odor de óleo vegetal e pode ser utilizado para várias aplicações, dentre elas, agroquímicos, construção civil, lubrificantes, mineração, entre outros. Sua estrutura pode ser vista na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura do PL-1005, onde R é uma mistura de ácidos graxos.



Fonte: A autora (2022).

3.2.2 OVE e EAE

O plastificante derivado de óleo vegetal epoxidado (OVE) e os ésteres de ácidos graxos epoxidados (EAE) são plastificantes vegetais de cor amarelada que pertencem também a uma classe de compostos denominados plastificantes primários.

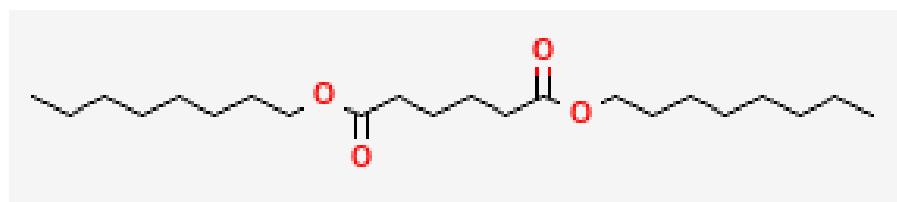
São isentos de ftalatos, além de agregar aos compostos de PVC propriedades de estabilização térmica, conferindo às formulações de PVC ótimo processamento, excelente flexibilidade, baixa volatilidade e alta resistência mecânica.

A diferença entre esses plastificantes é notada pelo seu odor, o éster de ácidos graxos epoxidado passou por processo de desodorização, dessa forma apresenta odor mais suave que o OVE, porém os dois apresentam odor característico de óleo.

3.2.3 Dioctil Adipato (DOA)

Os ésteres de adipato são plastificantes produzidos a partir de álcoois C8- C10 que foram esterificados com ácido adípico (MATTANA, 2017). Essa classe inclue o dioctil adipato (DOA) com estrutura representada na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura do dioctil adipato (DOA).



Fonte: PubChem (2022).

O dioctil adipato é um composto líquido, incolor e insolúvel em água. Segundo Banegas (2011), na indústria, os adipatos possuem um grande potencial de uso como lubrificante, pois apresentam excelentes propriedades físico-químicas, como uma baixa volatilidade, boa estabilidade térmica e biodegradabilidade.

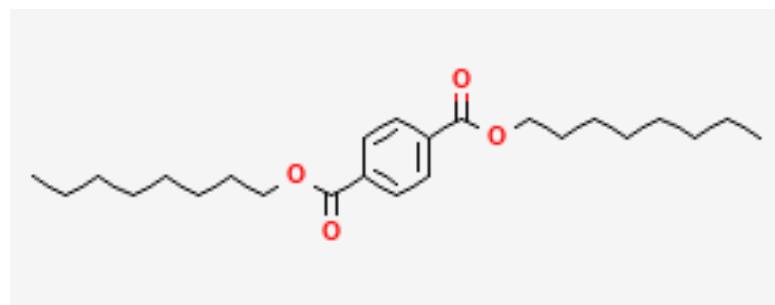
O DOA apresenta como fórmula molecular $C_{22}H_{42}O_4$, massa molar 370,6 g/mol, densidade de 0,93 g/cm³, temperatura de ebulação de 417 °C.

O DOA é o principal substituto de plastificantes ftálicos, contudo sua alta volatilidade gera o efeito *fogging*, que é a condensação de voláteis sobre substratos, a qual confere pegajosidade à superfície do substrato (WYPYCH, 2015).

3.2.4 Dioctil tereftalato (DOTP)

O dioctil tereftalato (Figura 5) é um plastificante de uso geral considerado mais seguro que os plastificantes ortoftálicos devido ao seu excelente perfil toxicológico. É um líquido incolor e inodoro que não apresenta risco ao ser humano.

Figura 5 - Estrutura do dioctil tereftalato (DOTP).



Fonte: PubChem (2022).

O DOTP apresenta como fórmula molecular $C_{24}H_{38}O_4$, massa molar 390,6 g/mol, densidade de 0,984 g/cm³, temperatura de ebulação de 400 °C.

3.3 PLASTISOL

A combinação de uma resina de PVC com uma determinada fração de plastificante forma uma pasta de PVC ou líquido viscoso, denominado “vinil plastisol”, na qual o componente plastificante na formulação excede generosamente 50 % em massa (JIMENEZ *et al.*, 2001).

Segundo Rodolfo Jr. *et al.* (2006), plastisol é a denominação dada às dispersões de resinas de PVC, em líquidos orgânicos, isto é, o plastisol é um líquido pastoso resultante da mistura de resina de PVC e plastificantes.

Esse tipo de composto exibe um amplo comportamento reológico, que estará diretamente atrelado as características da resina de PVC utilizada na formulação. As características mais relevantes a serem consideradas são o tamanho médio da cadeia, distribuição do tamanho e formato das partículas, pois determinam qual o tipo de comportamento reológico é apresentado pelo plastisol (RODOLFO JR. *et al.*, 2006), ou seja, influenciam a viscosidade, elasticidade e plasticidade do plastisol.

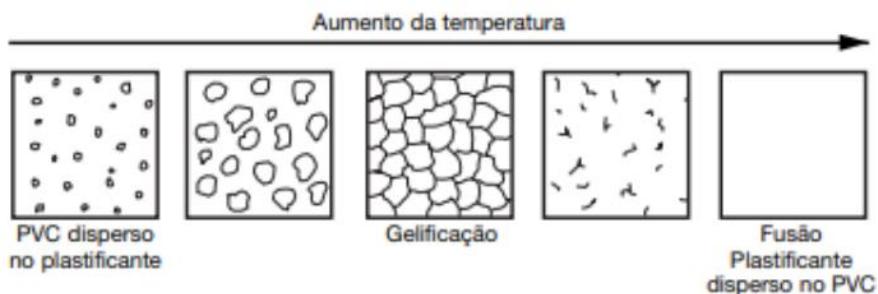
Os plastissóis são preparados através da mistura de componentes em uma determinada sequência e subsequente degaseificação da pasta resultante. Estes são processados em produtos por imersão, moldagem por fundição, moldagem rotacional, extrusão, pulverização, espalhamento e serigrafia (RYBACHUK *et al.*, 2007).

Qualquer método de deposição de plastisol precisa de tratamento térmico como estágio final. Durante o tratamento térmico, prosseguem a gelificação e a fusão das partículas de PVC. Como resultado, os plastissóis se transformam em um material cujas características são determinadas principalmente pelos insumos utilizados em sua composição (RYBACHUK *et al.*, 2007).

Segundo Lopez *et al.* (2003), o processo de gelificação de um plastisol de PVC pode ser descrito como um processo no qual uma suspensão líquida da resina de PVC com plastificante torna-se um material sólido com propriedades elastoméricas ao ser aquecido a uma temperatura adequada (100°C – 150°C).

Segundo Perito (2011), a mistura entre PVC e plastificante, quando aquecida, apresenta um mecanismo de plastificação observado na Figura 6.

Figura 6 - Representação do mecanismo de plastificação de misturas com PVC.



Fonte: Rodolfo JR. et al. (2006).

O mecanismo da figura pode ser resumido em cinco (05) etapas principais:

- i) Adsorção: o plastificante é incorporado à resina de PVC por simples adsorção física à superfície das partículas, preenchendo também os espaços livres entre elas.
- ii) Absorção: os plastissóis quando aquecidos entre 40 e 60 °C, ou armazenados por muito tempo, iniciam o processo de solvatação da resina pelo plastificante, provocando a pré-gelificação, onde ocorre um inchamento das partículas de PVC, com absorção do plastificante.
- iii) Gelificação: o processo de gelificação ocorre nas etapas iniciais do processamento do plástisol e consiste na solvatação das moléculas de PVC por meio da difusão intermolecular do plastificante no polímero, ocorrendo o inchamento das partículas. Nessa etapa, o plástisol passa do estado de pasta para um estado parcialmente sólido, com baixa resistência mecânica.
- iv) Fusão: para os compostos de PVC, a utilização dos termos “fusão” e “fundido”, apesar de amplamente utilizados, é considerado inadequado, uma vez que o PVC é um polímero quase totalmente amorfo, não apresentando fusão cristalina, mas por outro lado exibe uma faixa de temperatura de amolecimento. O processamento dos compostos de PVC normalmente é feito em temperaturas mais altas que as necessárias para gelificação, ocorrendo a formação de uma massa homogênea de resina e plastificante. Nesse caso, diz-se que o composto de PVC está “fundido”, ou seja, apresenta as características de resistência mecânica e química necessárias à conformação do produto.
- v) Endurecimento: após o resfriamento, há um aumento da atuação das forças de Van der Waals, aumentando a resistência mecânica e química do produto. O composto de PVC plastificado pode ser considerado uma mistura de plastificante solvatando as moléculas de PVC (SALMAN, 1998).

Após esse processo, o resultado é o emborrachado, muito utilizado como chaveiros, etiquetas para calçados e roupas, *souvenirs*, entre outros.

3.4 ETIQUETAS EMBORRACHADAS

Segundo Chowdhary (2003), as etiquetas são o principal instrumento de comunicação entre o fabricante e o usuário dos produtos, principalmente no setor têxtil. Nelas é possível encontrar orientações e informações importantes para reconhecimento de tamanho, de preço, de composição e de processos de manutenção e conservação específicos do produto (GARCIA *et al.*, 2012).

As etiquetas inicialmente eram exclusivamente uma forma de passar informações para os consumidores. Atualmente, são utilizadas também como adereço de forma a embelezar a roupa ou produto na qual a etiqueta foi aplicada, sendo um diferencial e agregando valor. Um exemplo de etiqueta emborrachada pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 – Exemplo de etiqueta aplicada em bermuda.



Fonte: A autora (2023).

Para a produção das etiquetas emborrachadas, o plastisol passa por uma pigmentação na cor desejada para a etiqueta e é aplicado em moldes de alumínio que determinam a conformação final da etiqueta. Após a aplicação no molde, o plastisol é conduzido para o forno com intuito de gelificar e plastificar, e posteriormente, é resfriado para completa solidificação. Devido a sua composição,

as etiquetas emborrachadas (Figura 8) possuem boas propriedades de durabilidade e flexibilidade.

Figura 8 - Exemplos de etiquetas emborrachadas.



Fonte: A autora (2023).

Para o fornecimento de etiquetas emborrachadas, o controle da qualidade avalia propriedades de maleabilidade e resistência, visto que estas etiquetas são aplicadas em produtos que serão submetidos a condições adversas, como lavagens, temperaturas extremas, exposição a produtos químicos e abrasão.

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARAÇÃO DO PLASTISOL

Os plastificantes testados foram: PL-1005, OVE, EAE, DOA, DOTP, pois não apresentam toxicidade nem risco ao ser humano ou ambiente. Os testes foram realizados de acordo com a proporção apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Percentuais de composição do plastisol.

Ingrediente	pcr* (g)
Resina	100
Plastificante	80
Estabilizante térmico	1,5
Aditivo	5

*pcr = partes por 100 partes da resina

Inicialmente, foram colocados num recipiente o plastificante, o estabilizante térmico e o aditivo. Depois foi adicionado $\frac{1}{4}$ da massa de resina e colocado em um misturador a 13 rpm por 60 segundos. Em seguida foi disposto mais $\frac{1}{4}$ da quantidade total de resina seguindo a mesma metodologia, até completar a massa total da resina. Por fim, a mistura permaneceu em agitação por 90 segundos. Este processo foi realizado para cada plastificante, resultando assim na formação de cinco (05) plastissóis.

Após a produção é necessário a retirada das bolhas aplicando vácuo no plastisol. O vácuo foi aplicado em um dessecador vedado, em seguida a bomba de vácuo foi conectada ao dessecador e acionada (a uma pressão de 100 atm). O processo, que pode ser visualizado na Figura 9, foi mantido por 20 minutos, depois o vácuo foi liberado e os plastissóis foram agitados. Essa metodologia foi repetida 6 vezes.

Figura 9 - Esquema da montagem para aplicação do vácuo nos plastissóis.



Fonte: A autora (2022).

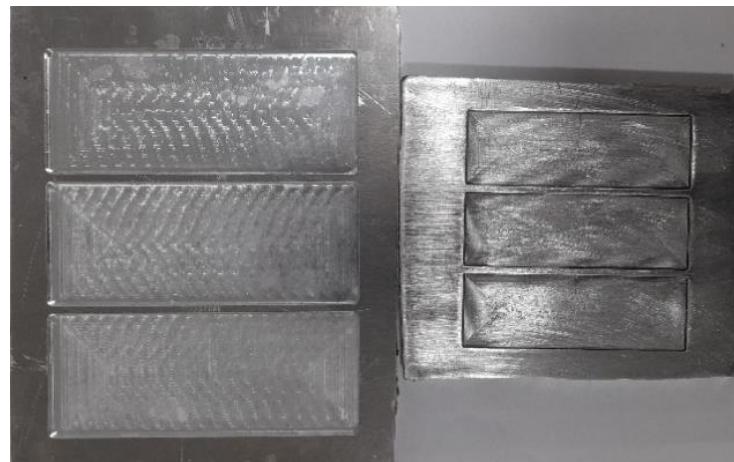
Após processo de mistura, os plastissóis obtidos foram plastificados em forno estático de dupla estação (Figura 10) utilizando moldes de alumínio (Figura 11) a aproximadamente 390 °C por 65 segundos para testes de dureza, e para as análises térmicas, mecânicas e morfológicas, as amostras permaneceram em forno por 50 segundos na mesma temperatura.

Figura 10 - Forno de dupla estação.



Fonte: A autora (2022).

Figura 11 - Exemplos de moldes de alumínio.



Fonte: A autora (2022).

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

4.2.1 Viscosidade

A viscosidade foi medida usando o viscosímetro tipo copo Ford n° 4 de acordo com a norma ASTM D1200-05. A estrutura utilizada pode ser observada na Figura 12.

Figura 12 - Copo Ford para ensaio de viscosidade.



Fonte: A autora (2022).

Primeiramente, o viscosímetro foi colocado em um local plano e o orifício fechado, depois o copo foi preenchido com o plastisol até o nível mais elevado e o

excesso foi removido com uma placa plana. O orifício foi aberto no mesmo tempo que o cronômetro foi acionado. Por fim, o cronômetro foi parado na interrupção de fluxo do fluido.

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para avaliar o processo de degradação térmica de cada amostra. Os ensaios foram realizados em um equipamento do modelo Mettler Toledo Star System. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de nitrogênio, na faixa de temperatura de 30 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.3.1 Dureza

O ensaio de dureza Shore A determina a resistência que o material oferece à penetração através da aplicação de uma carga de compressão definida. O teste foi realizado de acordo com a norma ASTM D2240-00 e utilizando um durômetro shore A Bareiss, como ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Equipamento para ensaio de dureza.



Fonte: A autora (2022).

Para a determinação desta propriedade foram preparados corpos de prova de 10 cm de comprimento, 4 cm de largura e 6 cm de espessura. Os resultados foram medidos diretamente na superfície do corpo de prova, cuja média foi obtida de 9 medições para cada composição.

4.3.2 Ensaio Mecânico de Tração

O ensaio mecânico de tração foi realizado no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM), utilizando o equipamento universal da marca EMIC, modelo DL10000, representado na Figura 14.

Figura 14 - Equipamento de ensaio mecânico de tração.



Fonte: A autora (2022).

O ensaio seguiu a norma da ASTM D882-12, sendo realizado na temperatura ambiente e sem controle de umidade, de acordo com as seguintes especificações: dimensões do corpo de prova 25 x 75 mm, distância entre as garras de 35 mm, carga da célula de 500 N e velocidade do ensaio de 50 mm/min.

Nos testes foram utilizados 5 corpos de provas para cada formulação, totalizando 25 corpos de provas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM), utilizando o equipamento Tescan Mira3. As amostras foram fixadas e cobertas por uma fina camada de ouro e paládio. A análise das micrografias das superfícies dos filmes foi feita para todas as composições.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DA VISCOSIDADE

As viscosidades obtidas encontram-se listadas na Tabela 2. A partir das análises realizadas, notou-se que o plastisol com OVE é mais viscoso que os demais, já o que tem DOA em sua formulação apresenta menor viscosidade entre os cinco plastissóis estudados.

Tabela 2 - Resultados da viscosidade dos plastissóis.

Tipo de plastificante no plastisol	Viscosidade (cSt)
DOA	264
DOTP	1435
PL-1005	1496
EAE	2181
OVE	3390

A viscosidade refere-se à resistência que o material oferece ao fluxo. Considerando que a viscosidade já utilizada na indústria de etiquetas emborrachadas, ou seja, a viscosidade controle, é de 1150 cSt (dado *in loco* da indústria), observa-se a partir dos resultados que o plastisol que mais se aproximou ao controle foi o plastisol com DOTP, mostrando que este pode ser utilizado para a produção de etiquetas sem necessidade de alteração do processo produtivo.

A viscosidade do plastisol pode afetar a eficiência de plastificação, uma vez que ela influencia na capacidade de mistura e homogeneização dos componentes do material. Se a viscosidade do plastisol estiver muito alta, como no caso do OVE, pode ser difícil obter uma mistura homogênea dos componentes, o que pode resultar em uma plastificação ineficiente. Por outro lado, se a viscosidade estiver muito baixa, como aconteceu no plastisol com DOA, pode causar dificuldades na moldagem.

A partir da comparação dos valores de viscosidade obtidos, observa-se que o plastisol com DOTP e PL-1005 mostraram resultados próximos, dessa forma os dois plastissóis poderiam ser utilizados para produção de etiquetas.

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas de TGA e DTG obtidas podem ser observadas nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Curvas de TGA para os plastissóis plastificados.

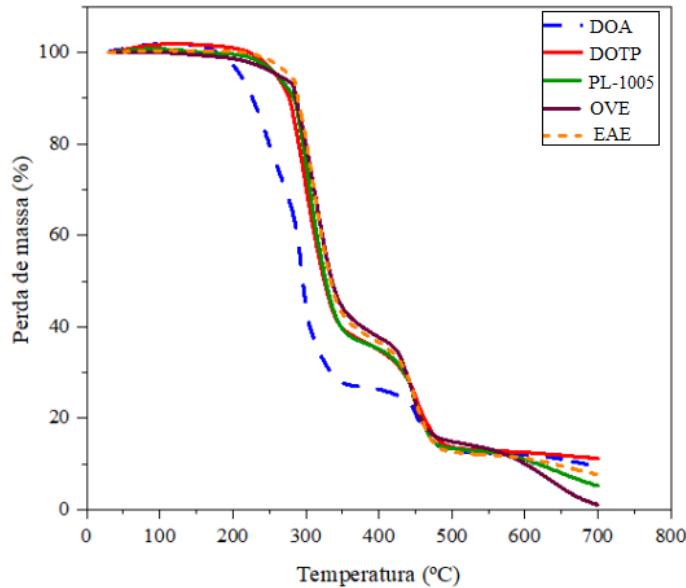
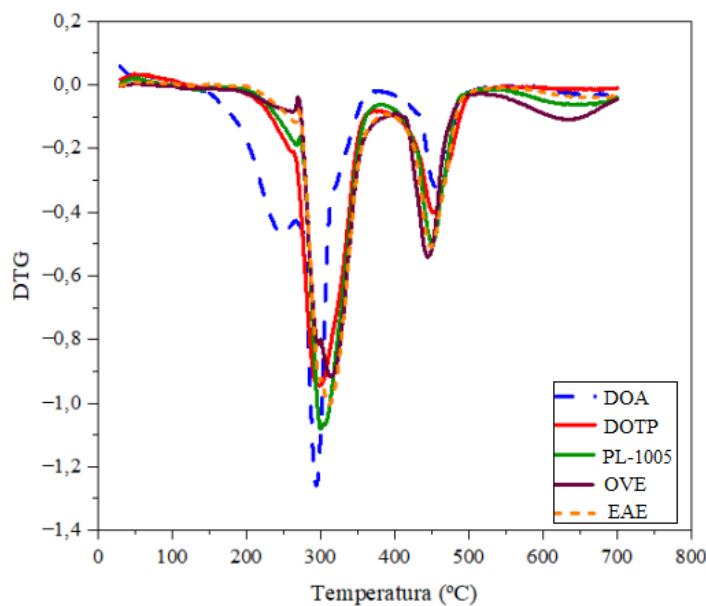


Figura 16 - Curvas de DTG para os plastissóis plastificados.



De acordo com os gráficos das figuras 15 e 16, a curva que se apresentou de forma diferente das demais foi a de composição com DOA, para os outros plastissóis foram apresentadas curvas semelhantes entre si.

Os parâmetros termogravimétricos obtidos por TGA e DTG estão apresentados na Tabela 3. Foram assinaladas, para cada amostra, a temperatura correspondente ao maior pico da curva de DTG, $T_{\text{máx}}$, e as temperaturas correspondentes à taxa máxima de perda de massa para os dois eventos observados, T_{onset} e T_{endset} , respectivamente, dadas pelo pico inicial e final da primeira derivada da curva de TGA.

Tabela 3 - Parâmetros termogravimétricos dos plastissóis plastificados.

Tipo de plastificante no plastisol	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Perda de massa (%)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)
DOA	294,5	52,5	182,7	473,8
DOTP	299,5	71,2	235,1	479,8
PL-1005	300,7	74,3	274,1	472,7
EAE	311,0	68,6	275,3	479,9
OVE	314,6	67,9	278,8	463,4

Segundo Dobkowski (2006), o parâmetro T_{onset} é um indicativo da estabilidade térmica dos materiais, observado pelo primeiro estágio da curva da figura 15. O segundo estágio presente da curva está relacionado à temperatura de hidrocloração (VALANDRO; RIEGEL, 2007). Já a temperatura T_{endset} corresponde à temperatura do evento de degradação térmica da cadeia carbônica, indicado pelo terceiro estágio da curva.

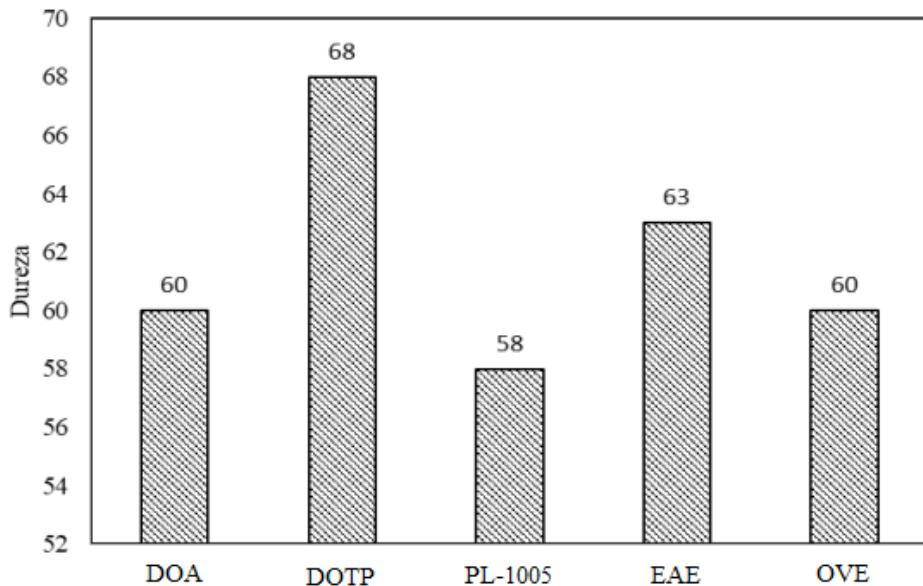
O DOA apresentou menor estabilidade térmica, evidenciada pelas menores temperaturas obtidas para a composição desse plastificante, tanto na $T_{\text{máx}}$ como na T_{onset} . Para todos os materiais analisados, a T_{endset} não foi sensível às variáveis analisadas, por isso, seus resultados não apresentam grandes diferenças entre si.

Avaliando os resultados da análise térmica, nota-se que os plastissóis, com exceção do DOA, na proporção testada (80 pcr na formulação), apresentaram boa estabilidade térmica. Por isso, poderiam ser utilizadas na indústria para fabricação de etiquetas emborrachadas.

5.3 AVALIAÇÃO DA DUREZA

Os resultados obtidos na análise de dureza para as formulações de PVC com os plastificantes constam na Figura 17.

Figura 17 - Gráfico da dureza apresentada pelos plastissóis plastificados.



Para produtos moldados de PVC muito flexível, ou seja, plastisol que apresenta 80 pcr de plastificante em sua formulação, a dureza shore A esperada é de 66 (NASS; HEIBERGER, 1988). A partir da Figura 17, percebe-se que a dureza para todos os plastissóis plastificados demonstraram valores próximos ao esperado e não foi apresentada grande diferença na dureza das formulações preparadas com os diferentes plastificantes.

A única formulação que apresentou a dureza maior que a esperada foi a produzida com DOTP, sendo este mais resistente à penetração, pois é o plastificante com maior massa molar, resultando em um menor afastamento das moléculas do polímero e dificultando a mobilidade das cadeias de PVC.

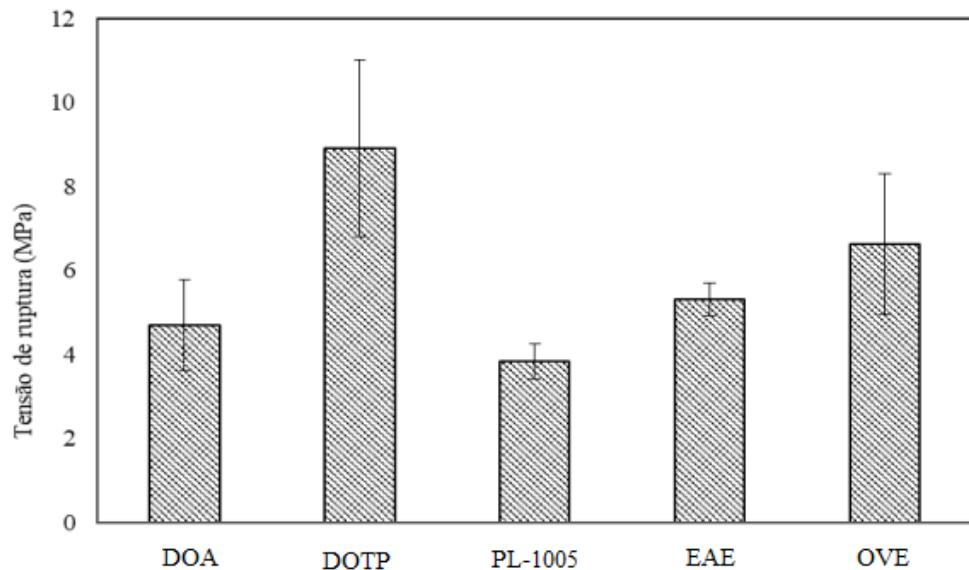
Para uso em etiquetas embrorrachadas, todas as formulações apresentaram resultados satisfatórios de dureza, pois estas etiquetas precisam ter uma dureza suficiente para manter sua forma e resistir ao desgaste durante o uso, mas também precisam ser maleáveis o suficiente para se adaptar à superfície em que são aplicadas, e todas as composições de plastissóis analisadas se mostraram resistentes e flexíveis para esta aplicação.

4.4 ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

As propriedades mecânicas das diferentes composições de plastissóis foram avaliadas através de medidas de tensão de ruptura, módulo de elasticidade e elongação máxima. Estes parâmetros podem ser usados para descrever como as propriedades mecânicas dos plastissóis se correlacionam com as suas estruturas. As análises mecânicas revelam propriedades que são utilizadas como indicativo da qualidade do material ou formulação obtida para um fim específico.

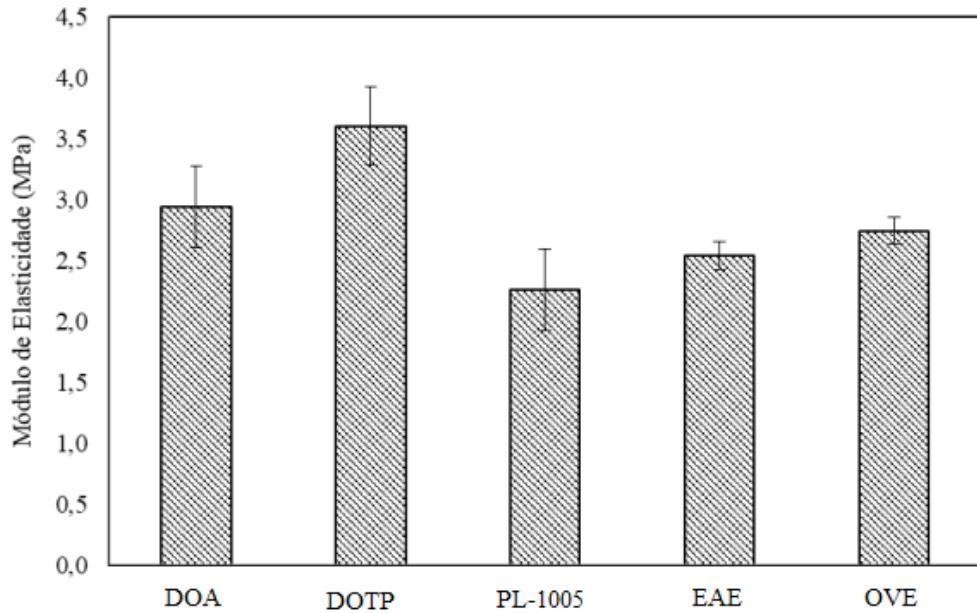
As propriedades mecânicas dos compostos flexíveis de PVC estão diretamente relacionadas à dureza das formulações, associadas à estrutura química e quantidade dos plastificantes (WILSON, 1995). Os resultados das propriedades mecânicas podem ser observados nas Figuras 18 a 20.

Figura 18 - Gráfico da tensão de ruptura para os plastissóis plastificados.



A tensão na ruptura é uma propriedade que descreve a capacidade do material de resistir à força antes de se romper. Para compostos de PVC muito flexíveis, o valor esperado é de 15 MPa (NASS; HEIBERGER, 1988). A partir do gráfico acima, nota-se que nenhum dos plastissóis atingiram o valor esperado, sendo o mais próximo o plastisol com DOTP. Para aplicação desejada, os plastissóis analisados podem ser utilizados para etiquetas emborrachadas tendo em vista que não necessitam de grande resistência à força.

Figura 19 - Gráfico do módulo de elasticidade para os plastissóis plastificados.



O módulo de elasticidade, denominado também de módulo de rigidez quando se refere a PVC flexível, é uma propriedade que descreve a rigidez do material quando é submetido a uma deformação. Para compostos de PVC muito flexível é esperado um módulo de elasticidade de 3 MPa (NASS; HEIBERGER, 1988).

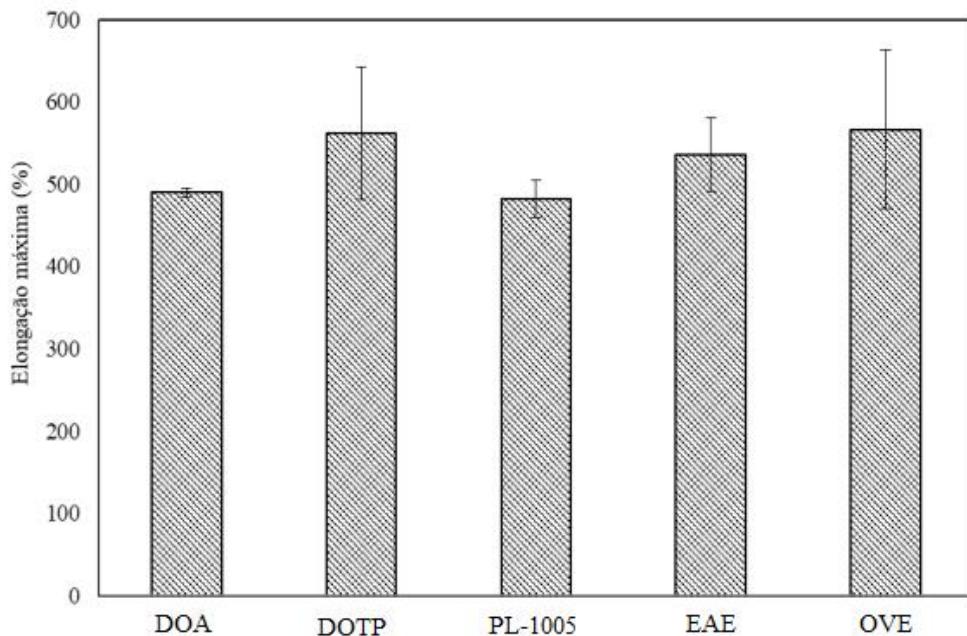
A partir da Figura 19, percebe-se que os valores obtidos ficaram próximo ao valor padrão e não apresentaram diferença relevante entre si.

O plastisol composto com DOTP apresentou um maior o módulo de elasticidade, porém, de forma geral, continua se apresentando como um bom plastisol para aplicação em etiquetas emborrachadas.

Os resultados de módulo de elasticidade mostraram que existe correlação desta característica com a dureza entre as composições, ou seja, a formulação contendo o DOTP apresentou maior valor de módulo que as demais, assim como, maior dureza. Por outro lado, a formulação com PL-1005 apresentou os menores valores de módulo de elasticidade e de dureza.

A elongação máxima do plastisol é uma propriedade mecânica que descreve a capacidade do material de se deformar antes de se romper. Ela é expressa como a porcentagem de alongamento que o material é capaz de suportar antes de atingir a ruptura.

Figura 20 - Gráfico da elongação máxima para os plastissóis plastificados.



Para compostos de PVC muito flexível é esperada uma elongação de 385 % (NASS; HEIBERGER, 1988). Os que mais se aproximaram desse valor, vistos na Figura acima foram os plastissóis que apresentam o DOA e o PL-1005 em suas composições.

Os resultados mostram uma maior elongação para os plastissóis com DOTP e OVE, dessa forma, é possível saber que estes são mais flexíveis que os demais, porém os resultados não apresentaram diferença expressiva entre si.

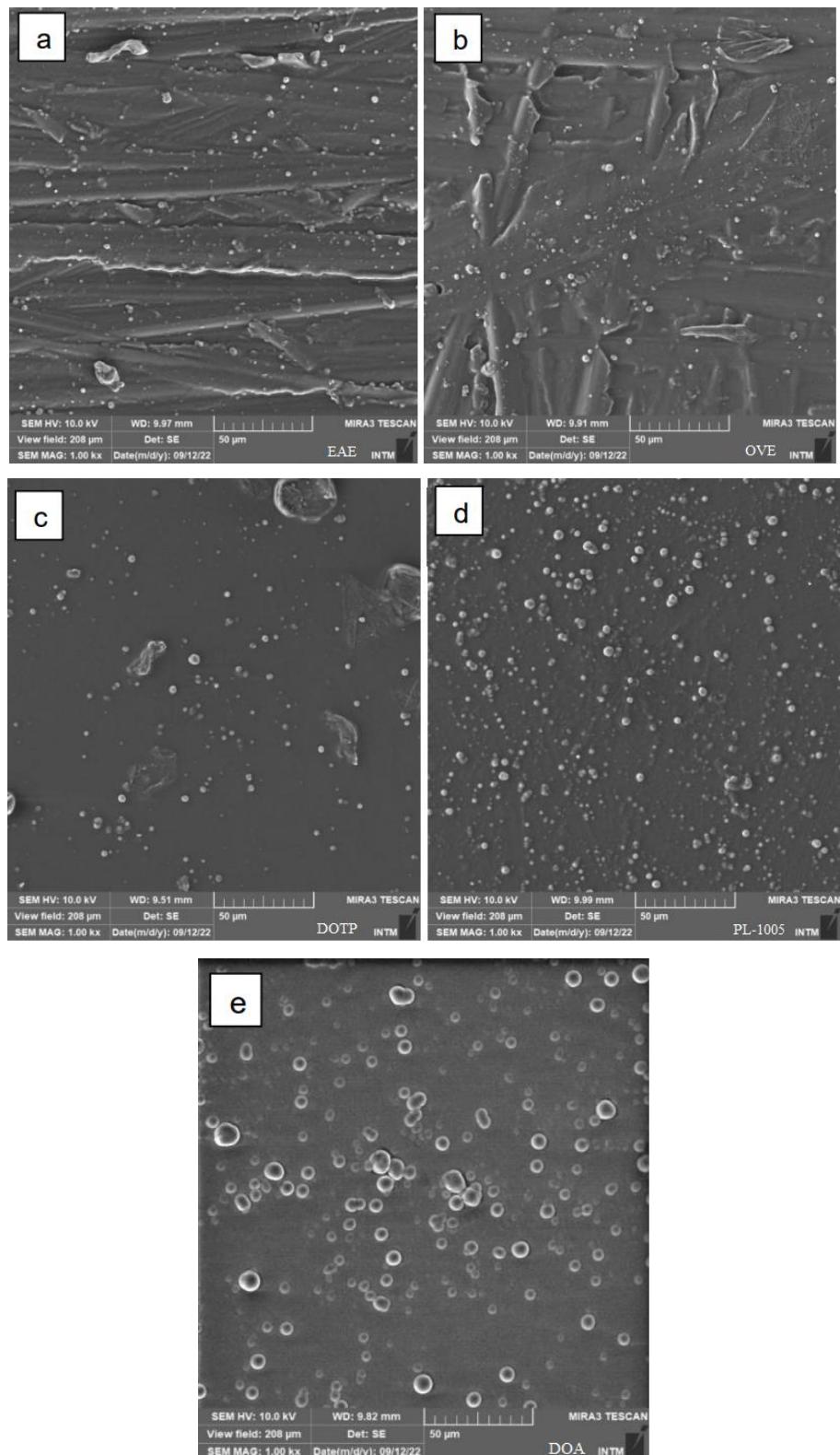
É possível perceber que o OVE é o plastificante que apresentou maior valor de desvio padrão nessa característica, sugerindo heterogeneidade nas amostras.

A partir das figuras demonstradas, nota-se que o DOTP apresentou maior resistência a tração, maior módulo de elasticidade e maior elongação, já o PL-1005 apresentou menor valor para essas propriedades.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 21 apresenta as micrografias obtidas por MEV para os plastissóis.

Figura 21 - Micrografias para os plastissósis plastificados: (a) EAE, (b) OVE, (c) DOTP, (d) PL-1005 e (e) DOA.



Fonte: A autora (2022).

A partir da Figura 21, é possível ver diferenças na morfologia dos plastissóis causadas pelos diferentes plastificantes. As composições apresentaram pontos brancos que demonstram uma baixa homogeneização na mistura, indicando que a rotação utilizada não foi suficiente.

As formulações com EAE, OVE e o DOTP se apresentam de forma mais homogênea, porém ainda são evidenciados pontos brancos que indicam resquícios da resina que não foram bem misturadas durante a agitação. O plastisol que mostra uma heterogeneidade maior é que apresenta PL-1005 em sua composição, o que explica o fato deste ainda ter permanecido com um pouco de bolhas, mesmo após a desaeração, visto que a incorporação do plastificante a resina não foi completa. Na imagem obtida para o plastisol com DOA são encontradas gotículas que sugerem a migração do plastificante para a superfície da amostra, observação esta não verificada nas demais formulações, e que dificulta a obtenção de uma imagem objetiva do material.

Titow (1984) avaliou que a compatibilidade entre a substância utilizada com a matriz, nesse caso o PVC, é característica fundamental para que esta substância seja considerada plastificante para este polímero. Uma característica de extrema importância para o desempenho da formulação é sua permanência de maneira estável, que evita uma possível exsudação. No caso acima para a composição com o DOA esta propriedade não foi atendida e a exsudação acaba ocorrendo.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo desenvolver plastissóis com plastificantes isentos de ftalatos, avaliando seu desempenho para ser utilizado em uma indústria de etiquetas emborrachadas.

Os plastissóis formulados com os plastificantes estudados demonstraram uma viscosidade variada, porém sem grandes diferenças, sendo o DOTP mais próximo do valor controle. As análises termogravimétricas indicaram boa estabilidade térmica para os plastissóis, porém a formulação com o DOA mostrou uma estabilidade menor que os demais.

A dureza encontrada para os diferentes plastissóis apresentou valores similares ao padrão. Nas propriedades mecânicas, os plastificantes influenciaram o comportamento do composto de PVC, sugerindo melhores resultados para a composição de DOTP, sendo este plástisol mais maleável. Já o plástisol produzido com PL-1005 apresentou menores valores para tensão a ruptura, módulo de elasticidade e elongação máxima.

Em relação a morfologia das composições, foi apresentada heterogeneidade na formulação de PL-1005, já o DOA mostrou que a sua proporção utilizada (80 pcr) para produção de plástisol causa sua exsudação.

Desse modo, pode-se concluir que o melhor plastificante para uso em etiquetas emborrachadas a partir das análises realizadas foi o DOTP.

REFERÊNCIAS

- AFINKO. **PVC e ftalatos podem se tornar prejudicial à saúde.** 2020. Disponível em: <<https://afinkopolimeros.com.br/pvc-ftalatos-e-saude-entenda-a-relacao/>>. Acesso em 01 de agosto de 2022.
- ALMEIDA, D. V. **Substituição de estabilizantes a base de chumbo pelo de cálcio-zinco no processo produtivo de tubos de PVC rígido.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM D1200 - Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup.** United States, 2005.
- A STM – American Society for Testing Materials. **ASTM D2240 - Standard Test Method For Rubber Property-Durometer Hardness.** United States, 2000.
- ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM D882 - Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.** United States, 2012.
- BANEGAS, R. S. **Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas.** Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- BENJAMIN, S. *et al.* A monograph on the remediation of hazardous phthalates. **Jounal of Hazardous Materials**, v. 298, p. 58–72, 2015.
- BUTTE, W.; HEINZOW, B. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. **Rev. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 175, p. 1–46, 2002.
- CANADA CONSUMER PRODUCT SAFETY ACT. **Phthalates Regulations.** 2016. Disponível em: <<http://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2016-188/page-1.html>>. Acessado em 14 de dezembro de 2022.
- CHOWDHARY, U. Labels and hangtags: tools for consumer empowerment and education. **International Journal of Consumer Studies**, v. 27, n. 3, p. 218-251, 2003.
- DANDARO, *et al.* Melhoria no processo de produção de etiquetas emborrachadas na empresa Brastik. **Rev. Tekhne e Logos**, v. 4, n. 1, p. 168-181, 2013.
- DOBKOWSKI, Z. Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 3, p. 488-493, 2006.
- GARCIA, L. J., *et al.* **Usabilidade:** a experiência do usuário com etiquetas de roupas. In: Anais II Conferência Internacional de Design, Engenharia e Gestão para a inovação - IDEMI, Florianópolis, 2012.

HEUDORF, U.; MERSCH-SUNDERMANN, V.; ANGERER, J. Phthalates: Toxicology and exposure. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 210, n. 5, p. 623-634, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC. **O que é PVC?** Disponível em: <<https://pvc.org.br/o-que-e-pvc/>>. Acesso em 01 de agosto de 2022.

JAMARANI, R. et al. How Green is Your Plasticizer? **Polymers**, v. 10, n. 8, p. 834, 2018.

JIMENEZ, A. et al. Formulation and mechanical characterization of PVC plastisols based on low-toxicity additives. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 81, n. 8, p. 1881–1890, 2001.

LOPEZ J.; BALART R.; JIMÉNEZ A. Influence of crystallinity in the curing mechanism of PVC plastisols. **J Appl Polym Sci.**, v. 91, p. 538– 544, 2003.

MADALENO, E. et al. Estudo do uso de plastificantes de fonte renovável em composições de pvc. **Polímeros**, v. 19, n. 4, p. 263-270, 2009.

MATTANA, M. **Influência dos plastificantes alternativos ao dioctil ftalato nas propriedades de compostos de poli (cloreto de vinila)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

MINSKER, K. S.; KOLESOV, S. V.; ZAIKOV, G. E. **Degradation and stabilization of vinylchloride-based polymers**. Oxford: Pergamon Press, 1988.

MUNDRA, M. K. et al. **Performance comparison of Bio-based Plasticizers with selected phthalate and non-phthalate alternatives Wire & Cable Jacket application**. International Wire & Cable Symposium - Proceedings of the 61st IWCS Conference, Spring House, PA, USA, 2013.

NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. **Encyclopedia of PVC – Volume 2: Compound design and additives**. 2. ed. New York: Marcel Dekker. 1988.

PERITO, E. D. **Estudo de plastificantes alternativos ao dioctilftalato (DOP) para um composto de Poli (cloreto de vinila) (PVC)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2011.

PUBCHEM. **Dioctil Adipato**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dioctyl-adipate>>. Acesso em 01 de agosto de 2022.

PUBCHEM. **Dioctil Tereftalato**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/463813493>>. Acesso em 01 de agosto de 2022.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Ed. Artliber, 2000.

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Prog. Polym. Sci.**, v. 29, n. 12, p. 1223–1248, 2004.

RODOLFO JR., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: Ed. Pro, 2006.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 263–275, 2007.

RUDEL, R. A. et al. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. **Environ. Sci. Technol.**, v. 37, n. 20, p. 4543–4553, 2003.

RYBACHUK, G. V. et al. PVC plastisols: Preparation, properties, and application. **Polymer Science Series C**, v. 49, n. 1, p. 6–12, 2007.

SALMAN, K. D. **Uma visão geral dos plastificante utilizados no PVC: aspectos técnicos**. 1998.

SANTOS, A. G.; FERRARI, A. K. Influência do resíduo de PVC como agregado no concreto para peças de pavimentos intertravados. **Ambiente Construído**, v. 19, n. 3, p. 39-51, 2019.

SARATH JOSH, M. K. et al. Temperature-and solvent-dependent migrations of di(2-ethylhexyl)phthalate, the hazardous plasticizer from commercial PVC blood storage bag. **Journal of Polymer Research**, v. 19, n. 7, 2012.

SEARS, J. K.; DARBY, J. R. **The technology of plasticizers**. New York: Wiley, 1982.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, n. 3, p. 71-78, 2003.

THE EUROPEAN COUNCIL OF VINYL. **Plasticisers**. Disponível em: <<https://pvc.org/about-pvc/pvc-additives/plasticisers/>>. Acesso em 01 de agosto de 2022.

TITOW, W. V. **PVC Technology**. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1984.

U.S. CONSUMER PRODUCT SAFETY COMMISSION. **Consumer product safety act**. 2011. Disponível em: <<https://www.cpsc.gov/PageFiles/105435/cpsa.pdf?epslanguage=en>>. Acessado em 14 de dezembro de 2022.

VALANDRO, L.; RIEGEL, I. C. **Efeito da natureza e teor de plastificante sobre as propriedades térmicas de compósitos de PVC**. In: Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007.

WILKES, C. E.; DANIELS, C. A.; JAMES, W. S. **PVC Handbook**. Cincinnati: Hanser, 2005.

WILSON, A. S. **Plasticisers Principles and Practice**. Cambridge: The Institute of Materials, 1995.

WYPYCH, G. **PVC Degradation & Stabilization**. 3. ed., Toronto: Chemtec Publishing, 2015.