

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESPUMAÇÃO QUÍMICA DE PVC RÍGIDO EMPREGANDO
AZODICARBONAMIDA E BICARBONATO DE SÓDIO

Noéle Barbosa Fávero Gouvêa

São Carlos-SP

2026

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPUMAÇÃO QUÍMICA DE PVC RÍGIDO EMPREGANDO
AZODICARBONAMIDA E BICARBONATO DE SÓDIO**

Noéle Barbosa Fávero Gouvêa

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa

Coorientador: Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini

São Carlos-SP

2026

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, fonte de força e inspiração em minha jornada, e à minha família, cujo apoio incondicional tornou possível cada etapa desta conquista. Expresso minha profunda gratidão aos meus pais, Maria Deleide Barbosa Fávero e Mauro Solito Fávero, ao meu marido, Richard Gouvêa, e aos meus padrinhos, Silvana de Fátima Barbosa e Paulo Ricardo de Souza, pelo incentivo, compreensão e presença constante ao longo dos meus estudos. Sem eles, esta vitória não seria possível.

VITAE

Bacharel em Engenharia Química pela Fundação Hermínio Ometto (FHO)
(2020).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Noéle Barbosa Favero Gouvêa, realizada em 28/01/2026.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. Henrique Finocchio (AFINKO)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa e Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini, pela dedicação, pela paciência e pelo constante incentivo ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Estendo meus agradecimentos a todos os professores, colegas e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), pelos ensinamentos, pelo apoio acadêmico e pela convivência enriquecedora durante este período.

Agradeço, de forma especial, à Empresa Tigre Tubos e Conexões, pela oportunidade de realização do mestrado, pela liberação de horário e por todo o suporte técnico e estrutural disponibilizado, incluindo recursos laboratoriais e fornecimento de matéria-prima, fundamentais para a execução desta pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O poli(cloreto de vinila) (PVC) ocupa a terceira posição na produção mundial de polímeros termoplásticos e devido ao seu longo tempo de decomposição, torna-se essencial adotar estratégias que reduzam o consumo de matéria-prima em aplicações de larga escala, como tubos rígidos de saneamento. Este trabalho avaliou a espumação química de formulações típicas de PVC para esgoto, comparando azodicarbonamida (pura e aditivada) e bicarbonatos de sódio, com cinéticas de decomposição distintas, por meio de incorporação via reômetro de torque e de análises de densidade, caracterização térmica (TGA e DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios mecânicos e conformidade normativa. Os resultados indicaram que a azodicarbonamida produziu células menores e mais uniformes, com maior densidade celular, o que se refletiu em melhor controle morfológico e maior eficiência de expansão, destacando-se os agentes expansores Planagem CS-4M (10,5% de expansão com 1,0 phr e 7,8% em tubos manufaturados) e o Planagem B-8 (4,3% em 1,0 phr e 2,9% em tubos). Já os bicarbonatos de sódio, apesar de serem a opção ambientalmente mais atrativa, geraram células heterogêneas, além de baixíssima ou nula expansão (AO-653 com 1,0% e AO-421 com valores negativos), o que demonstra ainda instabilidade no processamento. As análises térmicas e reológicas mostraram que o tipo de expensor influencia o tempo de reticulação do PVC, em que a azodicarbonamida antecipa a reação enquanto os bicarbonatos a retardam, sem alterar a massa molar ou as transições térmicas do polímero, conforme confirmado pelos ensaios de índice K e DSC. Em conjunto, a análise morfológica, térmica e normativa demonstrou que os sistemas à base de azodicarbonamida são mais adequados para racionalização do consumo de PVC, conciliando expansão significativa, estabilidade térmica e conformidade técnica, enquanto os bicarbonatos de sódio mostraram limitações relevantes nas condições avaliadas.

Palavras-chave: Poli (cloreto de vinila); azodicarbonamida; bicarbonato de sódio; expansão química.

ABSTRACT

CHEMICAL FOAMING OF RIGID PVC USING AZODICARBONAMIDE AND SODIUM BICARBONATE

Poly(vinyl chloride) (PVC) ranks third in the global production of thermoplastic polymers, and due to its long degradation time, it becomes essential to adopt strategies that reduce raw-material consumption in large-scale applications such as rigid sewer pipes. This study evaluated the chemical foaming of typical PVC formulations for sewage systems, comparing azodicarbonamide (pure and modified) and sodium bicarbonates, which present distinct decomposition kinetics, through incorporation in a torque rheometer and analyses of density, thermal characterization (TGA and DSC), scanning electron microscopy (SEM), mechanical testing, and compliance with technical standards. The results indicated that azodicarbonamide produced smaller and more uniform cells, with higher cell density, which translated into improved morphological control and greater expansion efficiency, particularly for the blowing agents Planagem CS-4M (10.5% expansion at 1.0 phr and 7.8% in manufactured pipes) and Planagem B-8 (4.3% at 1.0 phr and 2.9% in pipes). Sodium bicarbonates, although the most environmentally attractive option, generated more heterogeneous cells and yielded very low or null expansion (AO-653 with 1.0% and AO-421 with negative values), evidencing processing instability. Thermal and rheological analyses showed that the type of blowing agent influences the PVC crosslinking time, with azodicarbonamide accelerating the reaction while bicarbonates retard it, without altering the molar mass or the polymer's thermal transitions, as confirmed by the K-value and DSC measurements. Overall, the morphological, thermal, and regulatory assessments demonstrated that azodicarbonamide-based systems are more suitable for rationalizing PVC consumption, combining significant expansion, thermal stability, and technical compliance, whereas sodium bicarbonates exhibited relevant limitations under the evaluated conditions.

Keywords: Poly (vinyl chloride); azodicarbonamide; sodium bicarbonate; chemical expansion.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1 O PVC, sua história, utilização, aplicações e propriedades	4
3.2 Síntese do PVC	6
3.2.1 Mecanismo de polimerização via radicais livres	6
3.2.2 Polimerização do PVC em suspensão	8
3.2.3 Gelificação e grau de gelificação de resinas de PVC, obtidas pelo processo de suspensão	13
3.3 Degradação e estabilização do PVC	16
3.4 Aditivção do PVC.....	21
3.5 Espumas poliméricas	23
3.5.1 Reologia aplicada à extrusão de espumas de polímeros	27
3.6 Influência de aditivos na espumação de polímeros	32
3.7. Agentes expansores	34
3.8 Mecanismos de ação dos agentes de expansão.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Materiais.....	42
4.2 Métodos.....	42
5 ANÁLISE DE RESULTADOS.....	49
5.1 ROTAA: Análise de Curva de Pressão, Produtividade e Colorimetria	49
5.1.1 Colorimetria	51

5.2 ROTA B: Resultados da Curva de Torque (Nm) vs Tempo	53
5.2.1 Análises termogravimétricas.....	58
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial	69
5.2.4 – Determinação do valor K.....	71
5.2.5 Densidade	73
5.2.6 Teor de cinzas	75
5.3 Manufatura dos Tubos e Caracterização.....	76
6 CONCLUSÕES.....	84
7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	86
8 REFERÊNCIAS	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Receita típica de polimerização em suspensão. Adaptado de [10]. ...	9
Tabela 2- Resultados de colorimetria.....	51
Tabela 3- Raio numérico médio (Rn) das bolhas e a densidade celular obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	67
Tabela 4- Resultados obtidos dos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial.	70
Tabela 5- Resultados da viscosidade relativa e da determinação do valor K. .	72
Tabela 6- Resultados de Densidade.	73
Tabela 7- Resultado Teor de cinzas.	75
Tabela 8- Ensaio de densidade em tubos manufaturados.	77
Tabela 9- Espessura de parede: amostras manufaturadas.....	78
Tabela 10- Diâmetro externo: amostras manufaturadas.	79
Tabela 11- Ensaio de Determinação do Ponto de Amolecimento Vicat: amostras manufaturadas.	80
Tabela 12- Pressão Hidrostática Interna de Curta Duração: tubos manufaturados.	81
Tabela 13- Ensaio de Determinação de Classe e Rigidez para tubos manufaturados.	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química do monômero de cloreto de vinila (MVC) [6].	4
Figura 2- Estrutura química do PVC [7].	5
Figura 3- Formação de ramificações de clorometil e etil e ligações duplas terminais. Adaptado de [9].	6
Figura 4- Formação de ramificações de cadeia longa e ligações duplas internas. Adaptado de [9].	7
Figura 5- Formação de ramificações de cadeia curta. Adaptado de [9].	7
Figura 6- Evolução das partículas primárias de PVC. Adaptado de [9].	12
Figura 7- Representação de partículas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão. Resinas destinadas a aplicações rígidas [7]. ...	12
Figura 8- Micrografia de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão [7].	13
Figura 9- Comportamento típico de gelificação e fusão da resina de PVC rígido polimerizada por suspensão, observada por reometria de torque [11]. Adaptado para o português.	14
Figura 10- Variação morfológica observada por meio de MEV de amostras obtidas no ensaio de reometria de torque. A) representa o ponto 1, B) representa o ponto 2, C) corresponde ao ponto 4, D) representa o ponto [11].	15
Figura 11- Processo de desidrocloreção em uma cadeia de PVC [12].	17
Figura 12- Principais defeitos estruturais responsáveis pela ocorrência de cloro lábil no PVC: a) cloreto alílico (IA), b) ramificação curta ou tipo 2,4-dicloro-n-butyl (BB), c) ramificação longa (LB) e d) 1,3-di(2-cloroetil) (DEB). Os átomos de cloro mais lábeis [7].	18
Figura 13- Condensação do tipo Diels-Alder de sequências poliênicas [7].	19
Figura 14- Formação de benzeno a partir do PVC [7].	19
Figura 15- Equação representando a neutralização do HCl, por meio de sabões de metais alcalino-terrosos (Ca) [7].	21
Figura 16- Equação representando a neutralização do HCl, por meio de sabões de metais do grupo IIB (Zn) [7].	21

Figura 17- Espuma de PVC de célula fechada [19].	24
Figura 18- Estágios de formação da bolha: a) nucleação da bolha; b), c) e d) crescimento celular; e) consolidação; e f) estrutura de Voronoi (estabilização da bolha). Adaptada de [19].	25
Figura 19- Esquema do processo de extrusão de espuma [28].	28
Figura 20- Resposta ideal de viscosidade elongacional transiente. Adaptado de [28].	29
Figura 21- Tipos de deformação elongacional. Adaptado de [28].	30
Figura 22 - Representação da molécula da azodicarbonamida [3].	37
Figura 23- Representa a molécula do bicarbonato de sódio [3].	37
Figura 24- Esquema reacional do processo de decomposição da Azodicarbonamida. Adaptado de [3].	38
Figura 25- Fluxograma da metodologia do projeto.	43
Figura 26- Misturador da Hansemac.	43
Figura 27- Reômetro Brabender da marca Brabender GmbH & Co. com o periférico de extrusão monorroscas instalado à esquerda (Rota A) e rotores de aquecimento a óleo acoplados ao Brabender à direita (Rota B).	45
Figura 28- Variação da pressão ao longo do parafuso do Reômetro Brabender.	50
Figura 29- Fitas extrudadas no Reômetro Brabender.	51
Figura 30- Comportamento de plastificação para as amostras testadas.	53
Figura 31- Zoom inset (Figura 30): a) pontos 2, b) ponto 3, c) ponto 4, d) ponto 5 e e) ponto 6.	54
Figura 32- Amostras Coletadas após o resfriamento do ensaio de Plastificação.	55
Figura 33- Curva de reticulação.	56
Figura 34- Zoom inset (Figura 33): a) inset 1 e b) inset 2.	57
Figura 35- Tempo de reticulação das amostras estudadas.	57
Figura 36- Amostras coletadas após o resfriamento do Ensaio de Estabilidade Térmica.	58

Figura 37- Termogravimetria na resina pura e expansores puros com varredura de temperatura: a) Resina pura; b) Planagem CS-4M puro; c) Planagem B-8 puro; d) AO-653 puro e e) AO-421 puro.	59
Figura 38- Termogravimetria na resina pura e expansores puros com varredura de tempo: a) Resina pura; b) Planagem CS-4M puro; c) Planagem B-8 puro; d) AO-653 puro e e) AO-421 puro.	61
Figura 39- Termogravimetria com varredura de temperatura: a) amostra padrão; b) 0,15 Planagem CS-4M; c) 0,5 Planagem CS-4M; d) 1,0 Planagem CS-4M; e) 0,15 Planagem B-8; f) 0,5 Planagem B-8; g) 1,0 Planagem B-8; h) 0,15 AO-421; i) 0,5 AO-421; j) 1,0 AO-421; k) 0, 15 AO-653; l) 0,5 AO-653; m) 1,0 AO-653.	64
Figura 40- Microscopia Eletrônica de Varredura: a) amostra padrão, b) 0,15 Planagem CS-4M, c) 0,5 Planagem CS-4M, d) 1,0 Planagem CS-4M, e) 0,15 Planagem B-8, f) 0,5 Planagem B-8, g) 1,0 Planagem B-8, h) 0,15 AO-421, i) 0,5 AO-421, j) 1,0 AO-421, k) 0,15 AO-653, , l) 0,5 AO-653, m) 1,0 AO-653....	66
Figura 41- Calorimetria Exploratória Diferencial: a) resina pura, b) amostra padrão, c) 1,0 Planagem CS-4M, d) 1,0 Planagem B-8, e) 1,0 AO-421, f) 1,0 AO-653.....	70
Figura 42- Amostras manufaturadas.	77

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

α : Ângulo de inclinação

\AA : angstrom

ADC: Azodicarbonamida

BB: ramificação curta ou tipo 2,4-dicloro-n-butil

BS: Bicarbonato de Sódio

CFC: Clorofluorcarbonetos

CaCO_3 : Carbonato de Cálcio

CO_2 : Dióxido de Carbono

CO : Monóxido de Carbono

CPVC: Cloreto de Polivinila Clorado

DBP: ftalato de dibutila

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

DEB: 1,3-di(2-cloroetil)

E : energia de ativação

FTIR: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HCl: Cloreto de Hidrogênio

HCFCs: Hidroclorofluorcarbonos

H_2O : Água

I : Molécula iniciadora

IA: cloreto alílico

k_{bj} : Constante de taxa de transferência intramolecular na fase j ,

$s^{-1}k_{tcj}$: Constante de taxa de terminação por combinação de fase,

$\frac{m^3}{(k \text{ mol } s)}$ k_I : Contante de taxa de decomposição do iniciador, $\frac{m^3}{(k \text{ mol } s)}$

$k_{di,j}$: Constante de taxa de decomposição do iniciador i , na fase j , s^{-1}

K_{pj} : Constante de taxa de propagação na fase j, $\frac{m^3}{(k \text{ mol } s)}$

k_{fmj} : Constante de taxa de transferência de cadeia para monômero na fase j, $\frac{m^3}{(k \text{ mol } s)}$

k_{fpj} : Constante de taxa de transferência de cadeia para polímero na fase j, $\frac{m^3}{(k \text{ mol } s)}$

k_t : Constante de taxa de terminação na fase monomérica, $\frac{m^3}{(k \text{ mol } s)}$

k_{zj} : Constante de taxa de inibição da fase j, $\frac{m^3}{(k \text{ mol } s)}$

k_{tdj} : Constante de taxa de terminação por desproporção na fase j, $\frac{m^3}{(k \text{ mol } s)}$

L: metade do comprimento da bolha

LB: ramificação longa

LCBs: ramificações longas

M: Massa do monômero, kg

MVC: Monômero Cloreto de Vinila

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MgCO₃: Carbonato de Magnésio

MgO: Óxido de Magnésio

N₂: Nitrogênio

NH₃: Amônia

η_e^+ : alta resistência ao fundido

N_d: Número de iniciadores utilizados na polimerização

PE: Polietileno

PP: Polipropileno

PVC: Poli (Cloreto de Vinila)

[P_x]: Cadeias poliméricas “mortas”, contendo x unidades de monômero, $\frac{kMol}{m^3}$

R: Constante ideal dos gases

R2: raio da bolha 2 (m)

R(x): raio local

[R_x^{*}]: Macrorradicais “vivos” contendo x unidades de monômero, $\frac{kMol}{m^3}$

r1: raio da bolha 1 (m)

SCBs: ligações duplas internas e de ramificações curtas

SiO₂: Dióxido de Silício

TDBs: ligações duplas terminais

T_g: Temperatura de transição vítrea

T_m: Temperatura de fusão

t: tempo

T: temperatura

TiO₂: Dióxido de Titânio

X: Conversão de monômero

X_c: Conversão crítica do monômero

X_f: Conversão fracionária do monômero

X: Conversão de monômero

Z: Molécula inibidora

μ: micron

ΔP₁²: Diferencial de pressão entre duas bolhas (N.m⁻²)

σ: Tensão superficial do líquido (N.m⁻¹)

Ω: Linha de centro da bolha

1 INTRODUÇÃO

A produção global de plásticos totalizou 400 milhões de toneladas em 2022, dos quais o policloreto de vinila (PVC) representa aproximadamente 13% dessa massa. O consumo anual de PVC é impulsionado por sua versatilidade e ampla gama de aplicações, podendo ser utilizado na construção civil (tubos, conexões, perfis, esquadrias), na fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens, brinquedos, acessórios médico-hospitalares, calçados, geomembranas para proteção de solo, entre outros. Além disso, apresenta propriedades que o tornam competitivo em relação a outros polímeros “commodities”, como comportamento intrinsecamente mais favorável à resistência ao fogo, boa resistência microbiana, resistência química e ao intemperismo [1], [2].

Devido ao fato de não ser biodegradável e de apresentar um longo período de decomposição na natureza, faz-se necessária a busca por alternativas sustentáveis para reduzir seu impacto ambiental, visando-se, por exemplo, reduzir sua quantidade em formulações comerciais, adotando-se uma prática de preservação para um desenvolvimento industrial mais responsável e alinhado às demandas ecológicas contemporâneas. Esta redução da quantidade de resina de PVC em compostos comerciais (redução de massa) representa um grande desafio quando se pretende preservar as propriedades mecânicas e atender aos requisitos normativos do produto.

Para tanto, a espumação química surge como uma estratégia promissora e é fundamentada pela adição de agentes químicos que, quando ativados pelo calor, liberam gases que criam uma estrutura celular no material, resultando em um material polimérico expandido e mais leve [3].

O agente expansor químico mais conhecido e tradicional é a azodicarbonamida, a qual atua sob mecanismo exotérmico, liberando os seguintes gases: N_2 , NH_3 , CO , CO_2 e H_2O durante sua decomposição, quando submetida a faixa de temperatura típica de 110 a 230°C [3]. Devido à toxicidade dos subprodutos relacionados ao seu processo de decomposição, como, por exemplo, a amônia, a comercialização de azodicarbonamida foi proibida na Europa desde 2005 no setor alimentício, por exemplo [4]. No Brasil, ainda são comercializados vários agentes

expansores à base de azodicarbonamida, para vários segmentos do mercado. Dessa maneira, vale-se fomentar iniciativas baseadas no uso de outros agentes de espumação para antecipar panoramas futuros de restrição a esses aditivos no Brasil.

Dentre estas iniciativas, pode-se citar os agentes expansores químicos à base de bicarbonato de sódio (BS), que se mostram uma alternativa mais sustentável em relação à azodicarbonamida. Durante sua decomposição, que ocorre em uma faixa de temperatura específica entre 50°C e 230°C, libera CO_2 e H_2O . Outra vantagem é que os expansores à base de BS não necessitam de ativadores (*booster*), enquanto os baseados em azodicarbonamida alguns contratipos usualmente os requerem [3]. Estas vantagens, aliadas à questão sustentável, fomentam um cenário propício à pesquisa e ao desenvolvimento com tais aditivos.

Dessa maneira, este trabalho visa estudar três sistemas de expansão para formulações de PVC para tubos de esgoto, baseados em: **(i)** azodicarbonamida, **(ii)** azodicarbonamida aditivada (*com booster*) e dois tipos de **(iii)** bicarbonato de sódio, com cinética de decomposição lenta e rápida.

2 OBJETIVOS

O objetivo do estudo em questão é promover uma espumação química sutil em uma formulação típica de PVC rígido para esgoto. Um percentual mínimo de expansão de 1,5% é economicamente vantajoso para uma empresa nacional na área de tubos e conexões. Desta maneira, objetiva-se comparar agentes expansores já utilizados no mercado (azodicarbonamida) com outros de química nova e ambientalmente mais adequados (bicarbonato de sódio).

Para tanto, alguns objetivos específicos são necessários:

- (i) Caracterização dos expansores: estudo da cinética de decomposição;
- (ii) Incorporação dos agentes expansores em 0,15, 0,5 e 1,0 phr via Reômetro de Torque (*batch mixer* – Brabender);
- (iii) Avaliar a densidade das amostras para determinar o percentual de expansão em comparação à formulação padrão não-aditivada;
- (iv) Verificar o efeito da incorporação nas características da espuma (tamanho de poros e densidade celular), comportamento térmico e viscosimétrico do PVC;
- (v) Verificar o efeito da incorporação de expansores no comportamento mecânico do tubo de PVC extrudado em condições próximas da realidade, utilizando-se de formulações selecionadas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O PVC, sua história, utilização, aplicações e propriedades

A história da síntese do PVC teve início em 1838, quando Regnault observou que o monômero cloreto de vinila (MVC) (vide **Figura 1**), contido em um tubo selado, formava um pó branco no fundo ao ser exposto à luz solar. Já em 1872, a polimerização realizada por Baumann foi considerada a primeira preparação documentada de homopolímero de PVC.

Nos estudos iniciais, verificou-se que, quando o homopolímero de PVC é submetido a temperaturas acima de 130°C, ocorre liberação de vapores ácidos, inviabilizando, naquele momento, possibilidades de aplicações mais amplas [5].

Em 1931, Hubert e Schönburg realizaram a primeira produção em escala industrial de PVC, com o objetivo de produzir fibras de PVC. Também foram responsáveis pela produção industrial do polímero CPVC (“PVC clorado”) em 1934. O percentual em massa do cloro no CPVC é de 65 a 67%, enquanto o do PVC varia de 56 a 58%. Além disso, a T_g do CPVC varia entre 99 e 123 °C enquanto a do PVC varia entre 80 e 87 °C [5].

A plastificação do PVC, por meio da incorporação de plastificantes, teve início por volta de 1930, com a descoberta de que a mistura com ftalato de dibutila (DBP) e outros ésteres tornava o polímero mais flexível. A plastificação externa de um polímero consiste em adicionar plastificantes com o intuito de melhorar seu processamento, reduzir sua viscosidade e aumentar sua flexibilidade, promovendo maior mobilidade das macromoléculas [5].

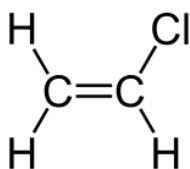


Figura 1- Estrutura química do monômero de cloreto de vinila (MVC) [6].

O poli(cloreto de vinila) (PVC) tornou-se importante na fabricação comercial após a Segunda Guerra Mundial, substituindo borracha, couro e celulose em algumas aplicações. Além disso, à medida que a tecnologia de processamento se desenvolveu, a produção de PVC não plastificado (rígido) começou a crescer,

apostando-se na substituição de metal, vidro e madeira em algumas aplicações, consolidando uma tendência que permanece atual e que consome a maior parte do uso de PVC atualmente [5].

O PVC ocupa o segundo lugar entre os termoplásticos mais consumidos do mundo, com uma participação de 43 milhões de toneladas anuais, sendo o Brasil responsável por 2,3% desse consumo. Além disso sabe-se que a aceitação do PVC se baseia na sua relação desempenho-custo, onde o custo é acessível, de acordo com a vasta aplicabilidade e propriedades agregadas ao produto [7].

O PVC é considerado um polímero *commodity* muito versátil, visto que suas características podem ser modificadas por meio de aditivos plastificantes, podendo ser rígido ou extremamente flexível. Diferentemente de outros polímeros, o PVC apresenta um átomo de cloro em sua estrutura molecular como grupamento lateral (vide **Figura 2**), representando 57% em massa, o que faz com que seja polar, possuindo bastante afinidade com aditivos, promovendo comportamento antichama, resistência microbiana, resistência química e durabilidade ao intemperismo [1], [7].

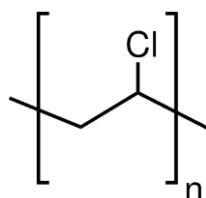


Figura 2- Estrutura química do PVC [7].

O PVC geralmente polimeriza-se em configuração cabeça-cauda e é classificado como um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade. Devido à sua estrutura molecular, as cadeias de PVC são compostas por unidades repetitivas que possuem grupos laterais volumosos de cloro, os quais dificultam o empacotamento ordenado das cadeias poliméricas. Isso faz com que a maioria das resinas de PVC apresente cristalinidade entre 5% e 10% [1]. A natureza majoritariamente amorfa do PVC também permite a fabricação de artigos transparentes com espessuras superiores a 10 mm, mediante o uso de aditivos adequados. Em geral, o PVC possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) de

aproximadamente 87 °C e, quando presente, uma temperatura de fusão cristalina (T_m) de aproximadamente 212 °C [8].

3.2 Síntese do PVC

3.2.1 Mecanismo de polimerização via radicais livres

De modo geral, a polimerização por radicais livres de monômeros vinílicos envolve a iniciação de cadeia, a propagação, a transferência de cadeia para o monômero e as reações de terminação bimolecular, havendo possibilidade de formação de ramificações curtas e longas [9].

As **Figuras 3, 4 e 5** mostram, respectivamente, os mecanismos que levam à formação de ramificações clorometil e etil e de ligações duplas terminais (TDBs), de ramificações longas (LCBs), de ligações duplas internas e de ramificações curtas (SCBs) por meio de um mecanismo de reação de *backbiting* [9].

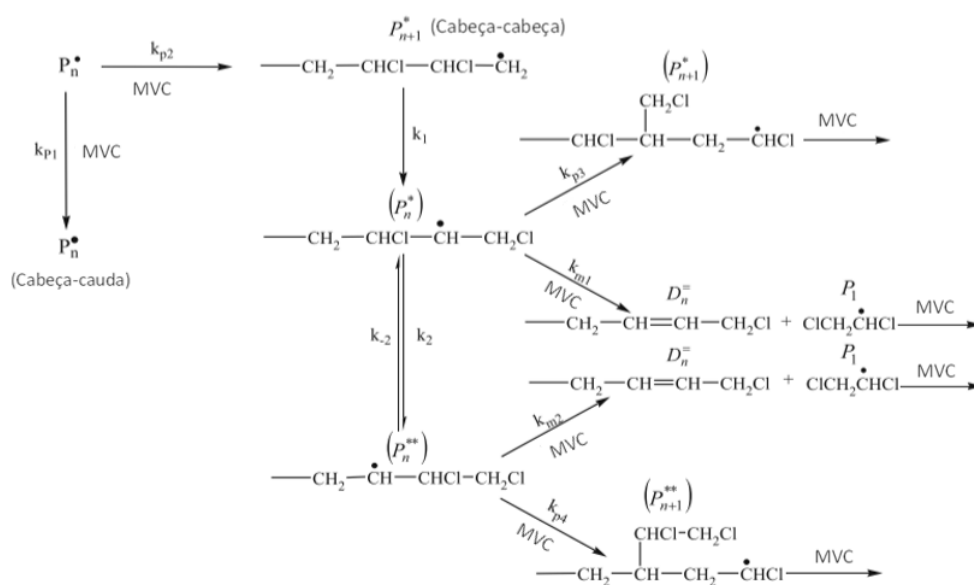


Figura 3- Formação de ramificações de clorometil e etil e ligações duplas terminais. Adaptado de [9].

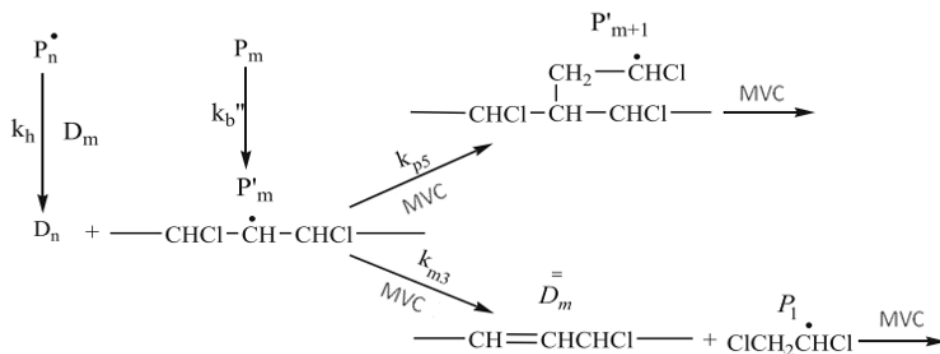


Figura 4- Formação de ramificações de cadeia longa e ligações duplas internas. Adaptado de [9].

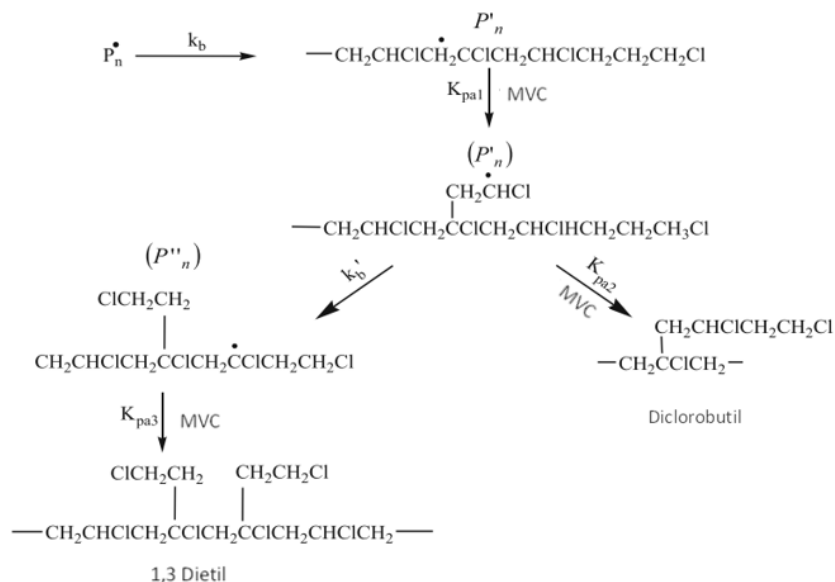
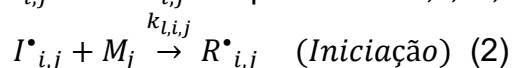
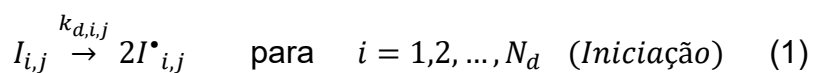
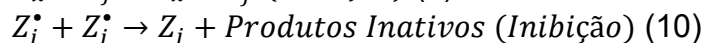
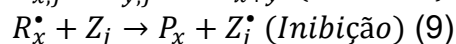
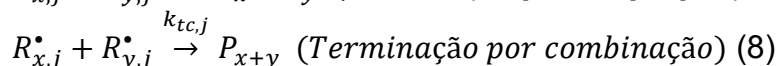
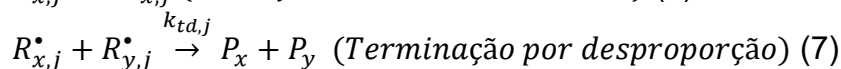
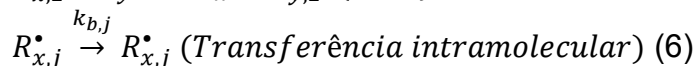
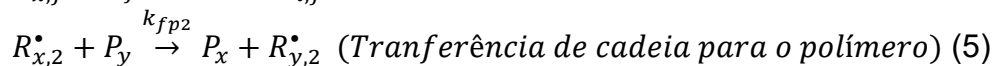
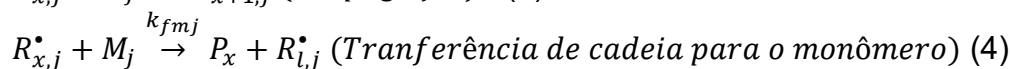
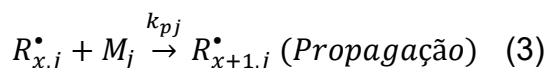


Figura 5- Formação de ramificações de cadeia curta. Adaptado de [9].

As equações químicas a seguir representam as fases da polimerização *via* radicais livres: 1 e 2 (iniciação), 3 (propagação), 4 (transferência de cadeia para o monômero), 5 (transferência de cadeia para o polímero), 6 (transferência intramolecular), 7 (terminação por desproporção), 8 (terminação por combinação), 9 e 10 (inibição) [9]. Todas as reações elementares abaixo, exceto a transferência de cadeia para o polímero, podem ocorrer tanto na fase monomérica ($j = 1$) quanto na fase polimérica ($j = 2$) [9].





Nos esquemas acima, os símbolos I, Z e M denotam, respectivamente, as moléculas de iniciador, inibidor (contaminantes como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, organoclorados, álcoois e fenóis) e monômero. Os radicais formados *via* decomposição térmica do iniciador e a reação de inibição. N_d é o número de iniciadores usados na polimerização. Os símbolos R_x^{\bullet} e P_x identificam, respectivamente, as cadeias poliméricas “vivas” e “mortas”, contendo x unidades de repetição [9].

Contaminantes do MVC, incluindo hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, organoclorados, álcoois e fenóis, foram identificados em todas as etapas da produção, armazenamento e recuperação do MVC. Contaminantes podem aumentar o tempo de reação e/ou diminuir a conversão do MVC devido à inibição radicalar. Além disso, eles podem reagir como co-monômeros ou agentes de transferência de cadeia e, portanto, suas concentrações devem ser rigorosamente controladas [9].

3.2.2 Polimerização do PVC em suspensão

Aproximadamente 80% da produção total de PVC é obtida pelo processo de polimerização em suspensão [9]. A polimerização de PVC em suspensão, de forma típica, é geralmente realizada em bateladas, com uma quantidade predominante de água, normalmente desmineralizada, adicionada a um recipiente de pressão (autoclave), juntamente com cloreto de vinila (MVC), surfactante (agente de suspensão e dispersão, e.g., poli(vinil álcool)), iniciador (peróxidos) e um agente de

transferência de cadeia. A polimerização ocorre na faixa de temperatura de 45 a 75 °C, o que é imprescindível para controlar a massa molar da resina. Esta, por sua vez, é comumente referenciada em termos do valor K ou da viscosidade intrínseca. Uma “receita” típica de polimerização em suspensão pode ser observada na **Tabela 1** [10].

Tabela 1- Receita típica de polimerização em suspensão. Adaptado de [10].

Receita típica de polimerização em suspensão para uma autoclave de 10m³	Polimerizar em 60 °C até 6 horas
Água	5000 kg
Agente de suspensão	3-5 kg
Iniciador	1-5 kg
Tampão (Buffer)	0-7 kg
MVC	3500 kg

O MVC é disperso em gotas de diâmetro entre 30 e 150 µm em uma fase aquosa contínua, por meio de agitação intensa e na presença de um dispersante ou agente de suspensão. Um iniciador solúvel (peroxidicarbonatos, peróxidos de diacila e ésteres peróxidos) é utilizado, de modo que a reação de polimerização ocorre dentro das gotas em suspensão, seguindo um mecanismo de reações em cadeia *via* radicais livres [7], conforme mencionado anteriormente.

Para essa produção, utilizam-se reatores de até 200 m³, nos quais a reação é altamente exotérmica. Um fator limitante para a redução do tempo de batelada é o calor liberado; por isso, utiliza-se resfriamento por água gelada ou por meio de condensadores de refluxo, que aproveitam o calor latente de vaporização para efetuar a refrigeração [7], [10].

A conversão da reação geralmente se situa entre 75% e 95%, portanto, a reação é encerrada e o monômero remanescente é recuperado. O polímero passa pelo processo de *stripping*, no qual o MVC remanescente é extraído por meio da aplicação de vácuo e temperatura; então, a lama de polímero é remetida à contracorrente de vapor sob pressão, onde é concentrada *via* centrifugação, e a “torta” úmida resultante é seca em secadores. A resina passa pelo processo de

peneira e posteriormente é armazenada em silos para então, serem transferidas aos sistemas de distribuição ao cliente (sacaria, *big bags*, caminhões-silo) [7].

Conforme mencionado anteriormente, a polimerização do MVC ocorre em três estágios. Durante a primeira etapa, os radicais primários formados pela termólise do iniciador reagem rapidamente com o monômero, gerando as primeiras cadeias poliméricas. Durante este período inicial de polimerização, a concentração de polímero está abaixo do seu limite de solubilidade no monômero (ou seja, a conversão de MVC é inferior a 0,1%) e, portanto, a polimerização ocorre em uma única fase homogênea [9].

A segunda etapa da polimerização se estende desde o momento do aparecimento de uma fase polimérica separada, além da fase monomérica, até a conversão fracionária do monômero, X_f , na qual a fase monomérica separada desaparece. Durante esta etapa, a mistura de reação consiste em quatro fases: as fases ricas em monômero, as fases ricas em polímero dentro das gotas de monômero em polimerização, a fase aquosa contínua e a fase gasosa. A reação ocorre nas fases de monômero e de polímero e é acompanhada pela transferência de monômero da fase de monômero para a de polímero, de modo que esta última permaneça saturada com monômero. O desaparecimento da fase monomérica está associado a uma queda característica na pressão do reator [9].

Na terceira etapa, em conversões mais altas de monômero ($X_f < X < 1,0$), a polimerização ocorre exclusivamente na fase rica em polímero, que está inchada com monômero residual. Assim, a fração de massa de monômero na fase polimérica diminui continuamente à medida que a conversão total do monômero se aproxima do seu valor final limitante [9].

Na polimerização de MVC por radical livre, as primeiras cadeias poliméricas formadas nas gotículas de monômero precipitam, originando microdomínios poliméricos instáveis com diâmetros de 10–20 nm. Esses microdomínios exibem estabilidade limitada e, assim, agregam-se para formar núcleos de partículas primárias, também chamados de domínios (em conversões de monômero entre 0,01 e 10%). A evolução das partículas primárias de PVC pode ser observada na **Figura 6** [9].

O tamanho inicial desses domínios é de 80–100 nm. Seu crescimento, por meio da polimerização do monômero absorvido e/ou da agregação com outros domínios, resulta em partículas primárias com diâmetros de 100–200 nm. Em uma conversão crítica do monômero (10–30%), a agregação massiva das partículas primárias resulta na formação de um esqueleto polimérico tridimensional (3D). As partículas primárias continuam a crescer até o desaparecimento da fase de monômero livre, ou seja, até atingir uma conversão fracionária do monômero (X_f) [9].

Na presença de estabilizadores secundários e em baixas velocidades de agitação, a agregação e a subsequente fusão das partículas primárias podem ser limitadas, embora essas partículas individuais possam crescer até 1–1,5 μm de diâmetro. Neste último caso, as partículas primárias podem se agrupar, formando uma estrutura compacta de baixa porosidade. A porosidade dos grãos de PVC aumenta à medida que a taxa de agitação cresce e a agitação intensa pode favorecer à formação de grãos de PVC irregulares com diâmetros entre 50 e 250 μm [9].

Como resultado do mecanismo acima, as gotículas de MVC, em polimerização, perdem suas características viscosas em conversões de monômero relativamente baixas. Em conversões mais elevadas ($X > 30\%$) elas se comportam como esferas rígidas devido à presença de um esqueleto polimérico contínuo interno. Acima de uma conversão crítica do monômero ($X_c \sim 30\%$), a contração volumétrica das partículas em polimerização explica, em parte, a formação da porosidade interna nas partículas. Vale ressaltar que a densidade do polímero é aproximadamente 40% maior que a do monômero [9].

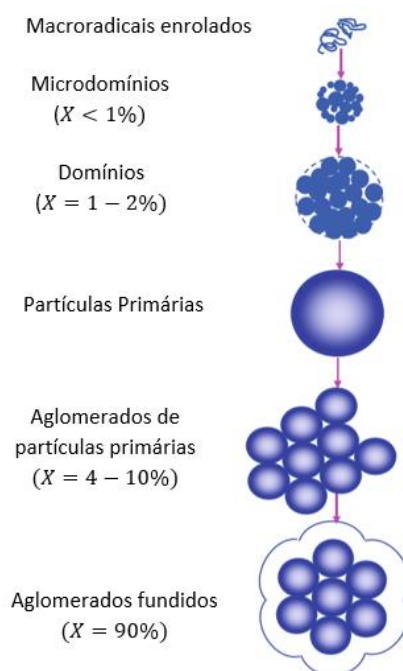


Figura 6- Evolução das partículas primárias de PVC. Adaptado de [9].

A **Figura 7** mostra as partículas ou grãos de PVC obtidos por esse processo, conforme observados ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) [7].

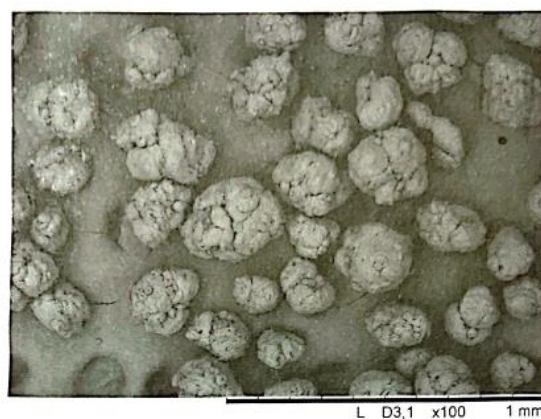


Figura 7- Representação de partículas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão. Resinas destinadas a aplicações rígidas [7].

Ao segmentar essas partículas e revelar sua estrutura interna, observa-se, conforme a **Figura 8**, a existência de aglomerados de pequenas partículas primárias com diâmetro na faixa de $1 \mu\text{m}$. O volume entre essas partículas é

responsável pela porosidade da resina, favorecendo a incorporação de aditivos durante o seu processamento [7].

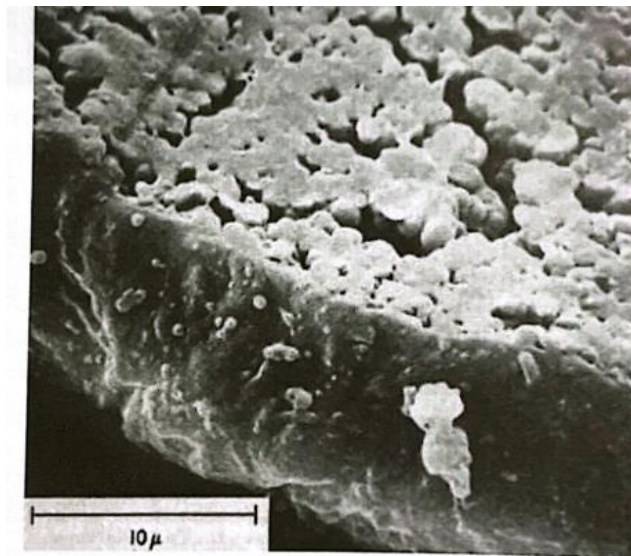


Figura 8- Micrografia de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão [7].

3.2.3 Gelificação e grau de gelificação de resinas de PVC, obtidas pelo processo de suspensão

O processo de gelificação ocorre antes da fusão completa da resina e está relacionado à fragmentação e desintegração gradual das partículas granulares de PVC (100 a 150 μm), promovendo a destruição dos grãos, das partículas primárias e das regiões cristalinas, por consequência, quando presentes. Trata-se, portanto, de um processo de desintegração de níveis morfológicos, resultante da combinação de temperatura, pressão e tensões locais. Dentro desse contexto, o grau de gelificação é extremamente importante, pois ele influencia diretamente as propriedades mecânicas do produto transformado, sendo ideal na faixa de 60 a 70% [11].

No grau ótimo de gelificação, as partículas primárias remanescentes do processo de gelificação e fusão, unidas por fortes ligações, apresentam uma estrutura interna com pequenos vazios. Por outro lado, acima do ponto ótimo, forma-se uma matriz vítrea isenta de vazios estruturais [11].

O comportamento de gelificação e fusão das resinas de PVC pode ser observado por meio da curva de torque em um misturador interno. Uma curva típica encontra-se na **Figura 9**. Durante este processo, os grãos passam pela gelificação, em que são compactados e densificados, seguida da fusão e da alongação dos grãos. Dessa maneira, sua porosidade interna é progressivamente eliminada à medida que aumentam a pressão e a temperatura. Por fim, inicia-se um processo de fusão dentro de cada grão [11].

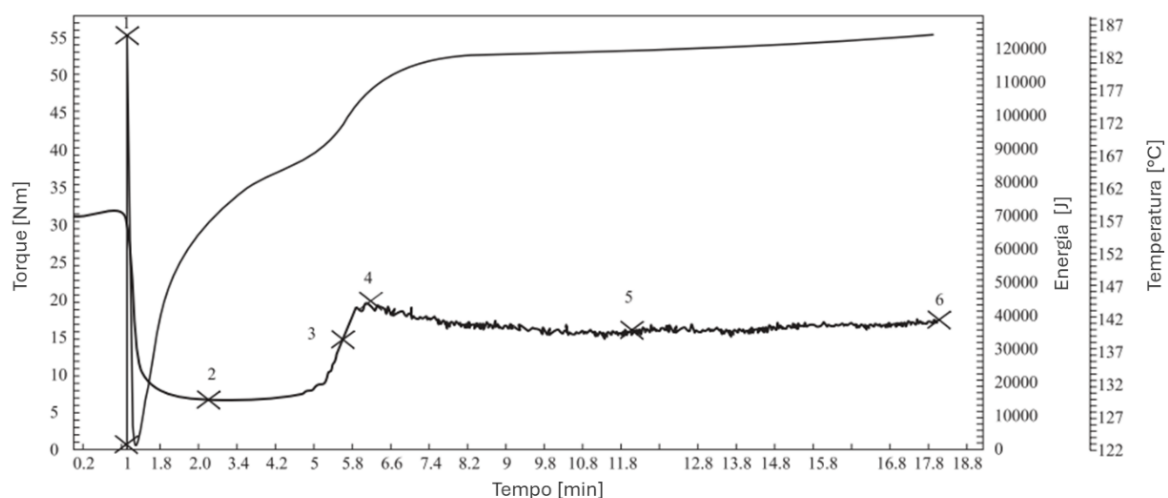


Figura 9- Comportamento típico de gelificação e fusão da resina de PVC rígido polimerizada por suspensão, observada por reometria de torque [11]. Adaptado para o português.

No reômetro de torque, ocorre inicialmente uma quebra dos grãos, formando aglomerados de partículas primárias; em seguida, essas partículas se separam, iniciando o processo de interdifusão das cadeias. O **ponto 1**, observado na **Figura 9**, é denominado pico de carregamento e corresponde ao torque máximo registrado quando o composto sólido entra na câmara do reômetro, densificando e comprimindo os grãos de PVC. No **ponto 2**, observa-se uma redução do torque devido à deformação destes grãos, a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea, aproximadamente 80 °C, o que dá início ao processo de gelificação.

Em seguida, a estrutura granular começa a ser destruída, com a quebra de grãos, passando pelos aglomerados até chegar às partículas primárias, o que proporciona menor resistência aos rotores do reômetro. Com a aplicação

progressiva de cisalhamento sob calor, as partículas passam por um novo processo de densificação, formando um gel homogêneo. A partir desse ponto, inicia-se a plastificação do composto, o que provoca um novo aumento do torque (**ponto 3**). Com a continuação da aplicação de cisalhamento sob calor, as partículas primárias, em temperaturas entre 180 °C e 210 °C (dependendo da massa molar da resina), sofrem fusão intragranular, com os limites entre elas sendo destruídos.

No **ponto 4** ocorre o pico de plastificação, momento em que o composto atinge um estado plenamente plastificado. A partir desse estágio, a viscosidade diminui, indicando um elevado grau de homogeneização. Nos **pontos 5 e 6**, a temperatura e a viscosidade atingem valores constantes (torque de equilíbrio). Após o **ponto 6**, embora não representado na curva, o composto de PVC começa a degradar, podendo ocorrer reticulação, o que provoca um aumento final da viscosidade e, conseqüentemente, do torque. A **Figura 10** ilustra a variação morfológica observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtida por meio do ensaio de reometria de torque [11].

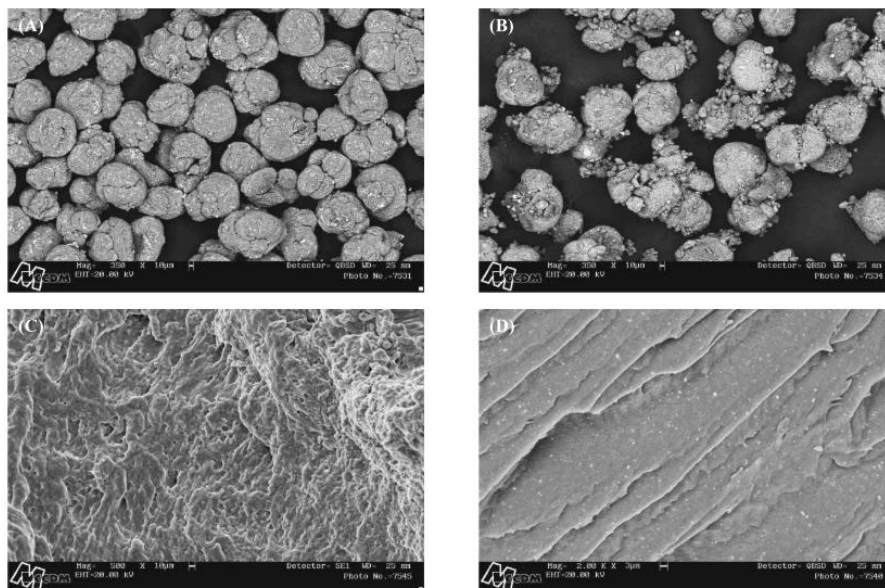


Figura 10- Variação morfológica observada por meio de MEV de amostras obtidas no ensaio de reometria de torque. A) representa o ponto 1, B) representa o ponto 2, C) corresponde ao ponto 4, D) representa o ponto [11].

3.3 Degradação e estabilização do PVC

O PVC pode ser degradado por desidrocloração (vide **Figura 11**), cisão de cadeias e reticulação de macromoléculas [8].

Quando o PVC é processado em altas temperaturas ou exposto às radiações ultravioleta e gama, sem a adição de estabilizantes, pode resultar na liberação gasosa do cloreto de hidrogênio (HCl). Os efeitos dependem da intensidade e do tempo de exposição. A liberação de HCl promove descoloração progressiva devido ao desenvolvimento de sequências poliênicas conjugadas, cujos comprimentos podem variar amplamente, refletindo o estágio da degradação, a qual é perceptível visualmente, pois a coloração amarelada torna-se evidente e, em casos extremos, pode chegar a marrom-escuro, dependendo do número de ligações duplas conjugadas, acompanhada de alterações significativas nas propriedades físico-químicas [6], [7].

Na **Figura 11** observa-se a reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica, resultando na formação de duplas ligações entre os átomos de carbono que perderam esses ligantes. Esse mecanismo conduz ao surgimento do cloreto alílico, uma estrutura de menor energia de ligação carbono-cloro e, portanto, mais suscetível à clivagem. O cloro ativado gera instabilidade local e interage com o próximo átomo de cloro ao longo da cadeia, dando continuidade ao processo de degradação [7].

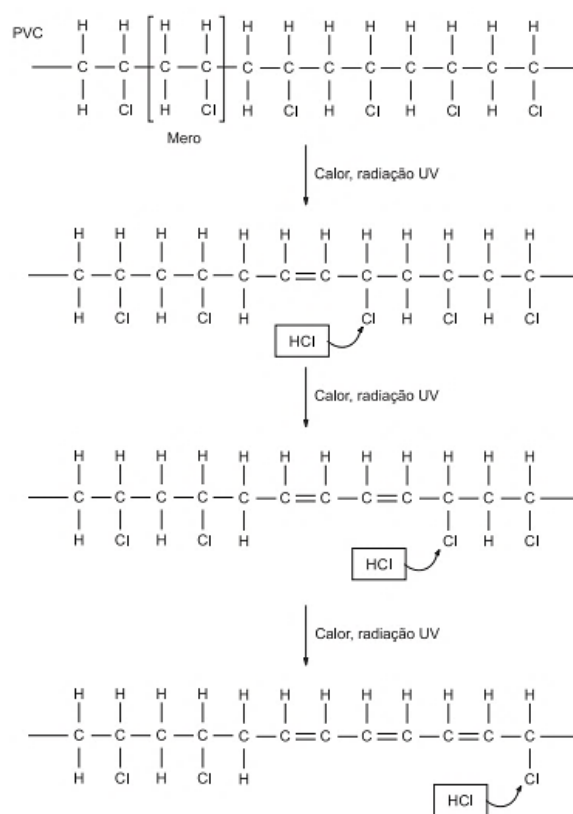


Figura 11- Processo de desidrocloração em uma cadeia de PVC [12].

Entre os átomos de cloro presentes no PVC, apenas os defeitos estruturais do tipo cloreto-alílico e os ligados a carbonos terciários são efetivamente relevantes para a etapa inicial da degradação. Esses sítios lábeis representam menos de 0,5% do total de átomos de cloro, porém são suficientes para desencadear todo o processo, que pode se iniciar em temperaturas inferiores a 100 °C e intensificar-se rapidamente entre 140 °C e 220 °C [7].

De acordo com o livro *Plastics Additives Handbook* (2009) são identificados quatro principais defeitos estruturais responsáveis pela presença de cloro lábil: cloreto alílico (IA), ramificação curta ou 2,4-dicloro-n-butyl (BB), ramificação longa (LB) e 1,3-di(2-cloroetil) (DEB) [13], os quais estão ilustrados na **Figura 12**.

cisoide (*s-cis*), podendo envolver sistemas *trans-trans* e outros polienos [6], [7]. Em determinada etapa da degradação, a viscosidade do fundido aumenta significativamente, o que se reflete no aumento do torque em experimentos de reômetro de torque. Já o mecanismo de formação de compostos aromáticos (**Figura 14**), por sua vez, resulta na formação de benzeno.

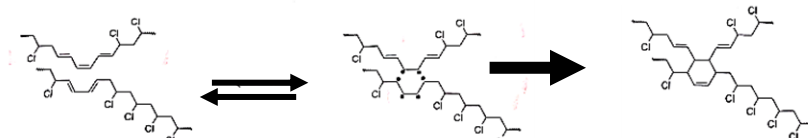


Figura 13- Condensação do tipo Diels-Alder de seqüências poliênicas [7].

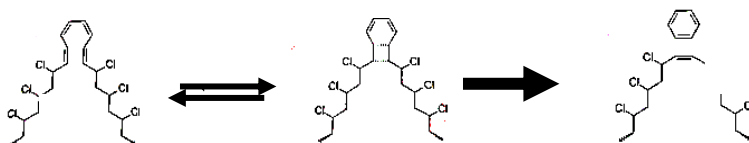


Figura 14- Formação de benzeno a partir do PVC [7].

Durante o processamento, além da desidrocloração térmica, o polímero é exposto à degradação termo-oxidativa causada pelo oxigênio. Tensões mecânicas também podem causar cisão de cadeias. A presença de oxigênio acelera o processo de desidrocloração, embora a mudança de cor não seja tão severa quanto na degradação térmica. Como resultado da reação com o oxigênio, as seqüências poliênicas são mais curtas. A energia de ativação da desidrocloração é praticamente a mesma para os processos térmicos e termooxidativos, e a desidrocloração inicial ocorre pelo mesmo mecanismo [6].

Após as reações primárias, seqüências de polieno conjugado altamente reativas podem promover reticulação ou clivagem das cadeias poliméricas, formando benzeno e benzenos condensados e/ou alquilados em quantidades traço, dependendo da temperatura e da disponibilidade de oxigênio[6].

A técnica utilizada na polimerização do PVC também pode influenciar sua degradação. O PVC obtido por polimerização em massa apresenta maior estabilidade térmica do que os polímeros obtidos por polimerização por suspensão,

os quais, por sua vez, são mais estáveis do que os obtidos por emulsão. O principal fator que determina esta diferença é a quantidade de impurezas presentes no polímero final, conforme o método de polimerização escolhido. Polímeros de maior massa molar tendem a ser mais resistentes à degradação do que aqueles de menor massa molar, pois quanto maior a massa molar, menor é o número de terminais de cadeia na molécula de PVC. A síntese do monômero, a polimerização e o processamento podem gerar defeitos estruturais na cadeia do PVC, devido a resíduos diversos ao longo do processo de produção, os quais contribuem para a iniciação da degradação do polímero [7].

A degradação térmica do PVC é um comportamento intrínseco desse polímero. Alterações nas condições de síntese ou tratamentos especiais que eliminam irregularidades estruturais podem melhorar sua estabilidade, mas não são capazes de eliminar completamente sua degradação [6]. O PVC é caracterizado por ser um polímero sensível à degradação e por apresentar baixa estabilidade térmica. Nas temperaturas de processamento e de moldagem do PVC, as reações de degradação térmica são inevitáveis e irreversíveis. Dessa maneira, os produtos de PVC não podem ser fabricados sem o uso de estabilizantes térmicos [14].

Os estabilizantes térmicos do PVC atuam principalmente pela captura do cloro lábil presente na cadeia polimérica, além de interagirem com espécies reativas, como cloro alílico e radicais livres, incluindo radicais hidroperóxidos. Para produzir espécies estáveis, os estabilizantes devem ser capazes de reagir com grupos substituintes lábeis, como átomos de cloro terciário ou alílico. Além disso, ao interferirem com espécies de cadeia, como radicais livres e peróxidos, os estabilizantes inibem tanto a eliminação de cloreto de hidrogênio quanto a formação de sequências poliênicas na estrutura do polímero [14].

No presente trabalho de mestrado, aqui proposto, o estabilizante utilizado na formulação é a base de cálcio e zinco, considerados os mais usuais na indústria [1]. O mecanismo fundamental de estabilização envolve a captura do cloro lábil (principalmente cloro alílico ou ligado a carbono terciário) pelo sal de zinco, formando complexos do tipo ácido de Lewis. Como tais espécies catalisam a degradação do PVC, adiciona-se o sal de cálcio, que promove a troca iônica com o cloreto de zinco, regenerando o estearato de Zn e originando cloreto de cálcio,

que é termicamente inerte. Além disso, os sais metálicos atuam neutralizando o HCl liberado durante o início da degradação, contribuindo para a manutenção da estabilidade térmica do polímero [14].

As **Figuras 15 e 16** ilustram os mecanismos de estabilização do PVC à base de cálcio e zinco [7]:



Figura 15- Equação representando a neutralização do HCl, por meio de sabões de metais alcalino-terrosos (Ca) [7].



Figura 16- Equação representando a neutralização do HCl, por meio de sabões de metais do grupo IIB (Zn) [7].

A estabilidade térmica do PVC e de seus compostos pode ser avaliada em função do tempo necessário para que ocorra alguma das degradações mencionadas anteriormente. Dessa forma, ela também pode ser mensurada pela quantidade de HCl_(g) liberado ou pela intensidade da alteração de cor [1].

3.4 Aditivação do PVC

O PVC puro é um polímero frágil e pouco flexível, com aplicações comerciais limitadas. Além disso, o processamento em sua forma bruta, sob altas temperaturas e pressões, pode provocar a sua degradação. Por isso, para que seu processamento seja viável, são necessárias intervenções por meio de aditivação. Os aditivos mais utilizados são: estabilizantes, lubrificantes, auxiliares de processamento, modificadores de impacto, pigmentos, plastificantes e cargas,

proporcionando assim melhorias em suas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e de processamento [15].

À temperatura ambiente, o PVC é naturalmente rígido, pois sua T_g é de aproximadamente 87 °C. As moléculas de PVC são mantidas unidas por forças do tipo Van der Waals, especificamente dipolo-dipolo. A adição de plastificantes ao PVC reduz as forças intermoleculares, aumentando a distância entre as cadeias poliméricas. Consequentemente, a T_g do PVC diminui, permitindo maior mobilidade da fração amorfa e aumentando a flexibilidade do material [15].

Os plastificantes utilizados em formulações de PVC têm a função de reduzir a rigidez do polímero, conferindo maior flexibilidade e processabilidade ao material. Em aplicações flexíveis, são empregados em quantidades elevadas, tipicamente entre 140 e 150 phr, e, por serem majoritariamente líquidos, são incorporados à resina em misturadores aquecidos, de alto ou baixo cisalhamento, assegurando adequada dispersão [15].

Entre os plastificantes mais utilizados, encontram-se os à base de ftalatos, como butil, 2-etilhexil, di(isohexil), di(2-etilhexil), di(isooctil), di(2-nonil), di(isodecil) e di(isotridecil), além de trimetilatos, ésteres dibásicos alifáticos, poliésteres, epóxidos, fosfatos e óleos epoxidados. Exemplos amplamente empregados incluem tri(2-etilhexil), tri(isooctil), óleo de soja epoxidado, isodecil difenil fosfato, tricresil fosfato e 2-etilhexil epóxi talato [16].

Conforme já mencionado anteriormente, PVC apresenta baixa estabilidade em altas temperaturas e à luz ultravioleta. O aquecimento provoca a ruptura das cadeias, liberando HCl, enquanto a exposição à radiação UV promove a dissociação das cadeias poliméricas. Por esse motivo, é necessária a utilização de estabilizantes [15]. A maioria dos estabilizantes térmicos contém elementos metálicos que interagem com o HCl, o que previne a degradação [20]. Quanto à estabilização contra a luz, a maior parte dos estabilizantes de metais mistos atua reduzindo a formação de sequências poliênicas conjugadas, que são responsáveis pela absorção de radiação UV. Esses estabilizantes são produtos químicos complexos, geralmente caros, mas eficientes em baixas concentrações (0,1-0,3 phr) [15].

As cargas são materiais inorgânicos e inertes, cuja função é reduzir o custo do composto e melhorar as propriedades mecânicas do PVC, como a resistência à fratura e o desempenho sob impactos. As mais comuns incluem carbonato de cálcio, talco, vidro e argila calcinada. Eles são adicionados ao PVC em proporções de 5-10% em massa, proporcionando maior tenacidade e melhorando a resistência ao impacto do material [15].

Os pigmentos para PVC podem ser classificados em orgânicos e inorgânicos [20]. Devem ser termicamente estáveis à luz, apresentar boa dispersividade e ser compatíveis com a formulação. O dióxido de titânio (TiO_2) é o principal pigmento utilizado em tubulações de esgoto de PVC [17].

3.5 Espumas poliméricas

As espumas poliméricas possuem uma ampla gama de aplicações, abrangendo desde travesseiros e colchões até móveis, materiais de engenharia, decorações de interiores e dispositivos eletrônicos. Em comparação com materiais porosos metálicos e inorgânicos, como cerâmica e vidro, os materiais porosos poliméricos destacam-se por serem substancialmente mais leves, devido à sua menor densidade, além de apresentarem custo inferior e de serem produzidos a temperaturas consideravelmente mais baixas [18].

Materiais poliméricos espumados são aqueles que apresentam uma estrutura formada por uma rede de células, interconectadas ou não, incorporadas à matriz, de tamanhos e geometrias individuais. Vide **Figura 17**. Elas consistem em uma combinação de fase sólida e gasosa, resultando em um material mais leve, com propriedades de isolamento térmico e acústico aprimoradas.

O material espumado pode apresentar células abertas, interconectadas, ou células fechadas, independentes. Espumas de células fechadas são geralmente rígidas, enquanto espumas de células abertas são geralmente flexíveis, podem absorver líquidos e são obtidas sem a aplicação de pressão ao sistema. Espumas de células fechadas podem ser obtidas ao aplicar pressão ao sistema durante o processo de expansão. Em geral, as espumas de células abertas apresentam menor resistência mecânica. As propriedades mecânicas, como a resistência

mecânica e o módulo de elasticidade são, em grande parte, determinadas pelas características geométricas da estrutura celular e pelas propriedades do material sólido do qual a espuma é feita [19], [20], [21], [22].



Figura 17- Espuma de PVC de célula fechada [19].

Compreender e controlar os principais aspectos da formação de espuma é fundamental para ajustar as aplicações do produto polimérico espumado. Por exemplo, a obtenção de uma estrutura de células fechadas pode ser vantajosa para melhorar o isolamento térmico. Por outro lado, uma estrutura de célula aberta é mais favorável para o isolamento acústico, pois permite que o ar passe pela espuma e amortee as ondas sonoras devido à alta porosidade da espuma [20].

As principais propriedades desejáveis dessas espumas estão associadas a uma elevada fração volumétrica de células abertas, baixa densidade e desempenho mecânico satisfatório, incluindo elasticidade, resistência à deformação e elevada recuperação após esforços de compressão, flexão ou tração. Para alcançar essas propriedades, é importante selecionar adequadamente a matriz polimérica que apresente as propriedades inerentes desejadas, o tipo de gás que possa se misturar adequadamente com a matriz, bem como levar à geometria celular desejada, e selecionar o processo adequado para obter uma espuma com estrutura celular fechada ou aberta [20].

A **Figura 18** representa os estágios de produção de uma estrutura polimérica espumada, denominada estrutura de Voronoi, que corresponde ao estágio final de formação da estrutura expandida, com a estabilização da célula [19].

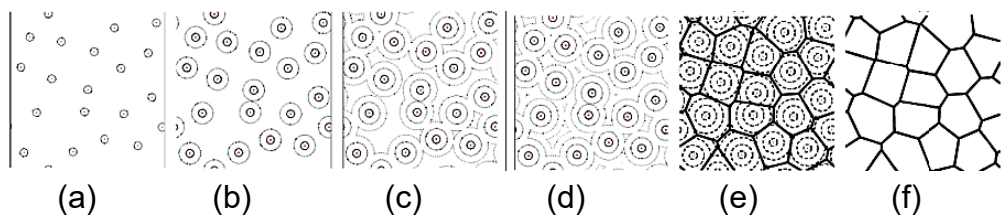


Figura 18- Estágios de formação da bolha: a) nucleação da bolha; b), c) e d) crescimento celular; e) consolidação; e f) estrutura de Voronoi (estabilização da bolha). Adaptada de [19].

As células em crescimento nem sempre têm formato esférico. O modelo criado por Lee e Biesenberger (1968), chamado de “Sítio de Nucleação Metaestável” (“meta-stable nucleation site”), sugere que, em polímeros fundidos, as únicas forças promotoras do crescimento celular são as taxas de estiramento que tendem a esticar, enquanto as tensões superficiais tentam conservar o gás no ponto de nucleação. Apenas por deformação do material fundido, na presença de altas taxas de estiramento é possível superar as tensões superficiais e extrair parte do gás retido na cavidade celular, formando uma célula livre em posição [19].

Quando a formação da espuma polimérica está completa, o resfriamento do sistema aumenta gradativamente a viscosidade do polímero, elevando a resistência do fundido, até que o material se solidifique, mantendo a morfologia celular estável [23].

A estabilização das células ocorre durante o processo de solidificação; nesta etapa, o estado transita do líquido-gás para o sólido-gás. À medida que o polímero solidifica, a temperatura diminui, reduzindo a difusão do gás e a pressão de dilatação, até que o crescimento das células se torne impossível devido ao rápido aumento da viscosidade ou à formação de ligações cruzadas [23].

Existem vários aspectos para a classificação das espumas poliméricas, que podem ser atribuídos, primeiramente, à sua natureza, termoplástica ou termofixa. As espumas termoplásticas apresentam uma faixa de temperatura de fusão que permite que sejam reprocessadas ou recicladas. Termofixos, por outro lado, podem ser elevados a temperaturas mais altas do que os termoplásticos, pois sua estrutura química tende a ser altamente reticulada. Esse tipo de estrutura apresenta maior estabilidade térmica [20].

As espumas poliméricas geralmente apresentam alta resistência ao impacto, tenacidade e estabilidade térmica, além de baixa constante dielétrica e baixa condutividade térmica. Essas propriedades são fortemente dependentes das condições de espumação, da estrutura molecular do polímero, das propriedades reológicas correspondentes e dos componentes dos materiais [25].

Para compreender o papel da reologia na espumação, um modelo simples de crescimento de bolhas em um fluido newtoniano pode ser ilustrativo, como mostrado na **Equação 11**. Esse modelo evidencia que a mudança do raio da bolha (R) é proporcional à diferença de pressão ($P_D - P_C$) dentro e fora da bolha e inversamente proporcional à viscosidade da matriz (η) [25].

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R}{4\eta} (P_D - P_C - \frac{2\gamma}{R}) \quad (11)$$

De acordo com Schaible e Bonten (2024), no processo de crescimento celular durante a espumação de polímeros, a tensão superficial γ (força que atua na interface gás-polímero para minimizar a área superficial) exerce influência principalmente nas fases iniciais, afetando a pressão interna da bolha. No entanto, os autores destacam que, durante a expansão posterior das células, especialmente em condições aquecidas, sua contribuição torna-se secundária em relação à viscosidade elongacional transiente da matriz. Essa viscosidade, dependente do tempo e da taxa de deformação, é o principal fator que regula a estabilidade da bolha e a resistência da parede celular ao estiramento promovido pela pressão do agente expensor [26].

O valor da viscosidade determina diretamente o processo de crescimento das bolhas, e uma viscosidade alta reduz a velocidade de crescimento. É desejável que a viscosidade seja baixa durante a nucleação e o estágio inicial de crescimento das bolhas e que aumente gradativamente à medida que as bolhas crescem, até tornar-se muito alta na fase final de espumação, a fim de estabilizar as estruturas da espuma [25]. Para polímeros semicristalinos, a cristalização pode afetar o processo de nucleação. Como se sabe, os cristais podem atuar como agentes de nucleação heterogênea, influenciando, assim, a densidade celular [27].

No estágio final do crescimento das bolhas, durante o resfriamento, a viscosidade torna-se suficientemente elevada para solidificar a estrutura da espuma. Por outro lado, diversos experimentos mostraram que o campo de fluxo (condições de deformação e de pressão aplicadas ao material durante o processamento) tem um grande impacto na cristalização [27].

3.5.1 Reologia aplicada à extrusão de espumas de polímeros

A extrusão de espumas termoplásticas é amplamente controlada pelo comportamento reológico e pelo método de expansão empregado. Os parâmetros do equipamento e do processo são importantes na produção de espumas poliméricas, pois essas variáveis influenciam as propriedades das espumas. Na espumação de polímeros por meio do processo de extrusão, seja com expansor químico ou físico, é preferível a presença de rosca com zona de mistura. A complexidade do processo decorre da dissolução adequada das moléculas do agente expansor, que atuam como diluentes das macromoléculas poliméricas, formando uma única fase. Essa solução deve permanecer estável até a etapa de nucleação, que ocorre na saída da matriz, conforme ilustrado na **Figura 19**.

Esse processo é viabilizado pela alta pressão no interior da extrusora, onde as deformações ocorrem principalmente por cisalhamento. Quando a pressão interna do gás, formada pelo agente expansor no polímero fundido, torna-se superior à pressão atmosférica, ocorre o crescimento celular. Esse crescimento é controlado pelo comportamento reológico extensional da fase polimérica, que constitui as paredes das células. A estabilização da estrutura celular em evolução pode ser influenciada por diversos fatores. Por exemplo, a redução do agente expansor físico na massa fundida expandida por gás pode induzir um rápido aumento da viscosidade se a temperatura de processamento estiver próxima da temperatura de transição vítrea do polímero puro [22], [28].

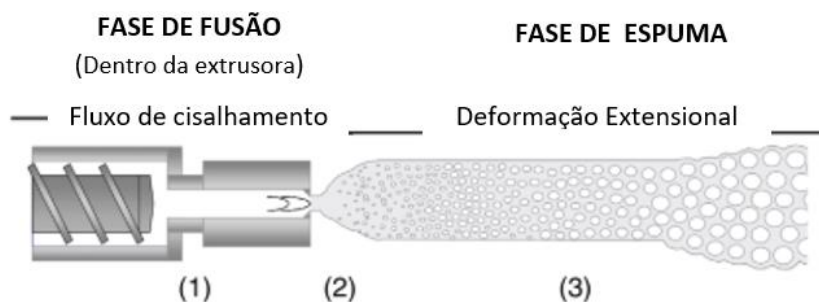


Figura 19- Esquema do processo de extrusão de espuma [28].

Onde:

1. Um fundido monofásico carregado de gás é bombeado para a saída da matriz.
2. A nucleação ocorre fora da matriz devido à grande queda de pressão.
3. As células expandem-se e a estrutura se estabiliza à medida que o polímero resfria.

Durante a espumação do polímero, há grande preocupação com o comportamento reológico em fluxo extensional, pois, durante a expansão do gás, as paredes celulares são submetidas a solicitações elongacionais.

Na reologia extensional, a resistência do fundido é definida como uma propriedade reológica que representa a máxima tensão de estiramento que pode ser aplicada sem ruptura ou rasgamento. Além disso, pode também ser representada por um comportamento reológico, no qual a viscosidade extensional é medida e monitorada ao longo do tempo ou a taxa elongacional é, geralmente, apresentada como gradualmente crescente. Polímeros que apresentam este comportamento reológico extensional são considerados de alta resistência do fundido ($\overline{\eta}_e^+$) (HMS – *high melt strength*), *i.e.*, que apresentam enrijecimento sob estiramento [28].

As deformações ocorrem em um período limitado, impedindo que o fluxo atinja um estado estacionário (tensão constante ao longo do tempo). Para processos como a formação de espuma, as propriedades de escoamento elongacional transiente, em que o termo 'transiente' indica que essa viscosidade é observada ao longo do tempo, antes de se estabilizar, são mais relevantes do que

as viscosidades em estado estacionário. A **Figura 20** ilustra uma resposta típica de viscosidade elongacional para uma taxa de deformação específica, destacando as fases críticas na formação de espuma. Embora a ilustração não seja totalmente precisa, pois a taxa de deformação varia durante o crescimento celular, ela mostra um comportamento de alta resistência do fundido (η_e^+), no qual a viscosidade elongacional evolui com o tempo (t) sob uma taxa de deformação constante, ou seja, com a amplitude crescente da deformação (Hencky strain $\epsilon = \dot{\epsilon}t$) [28].

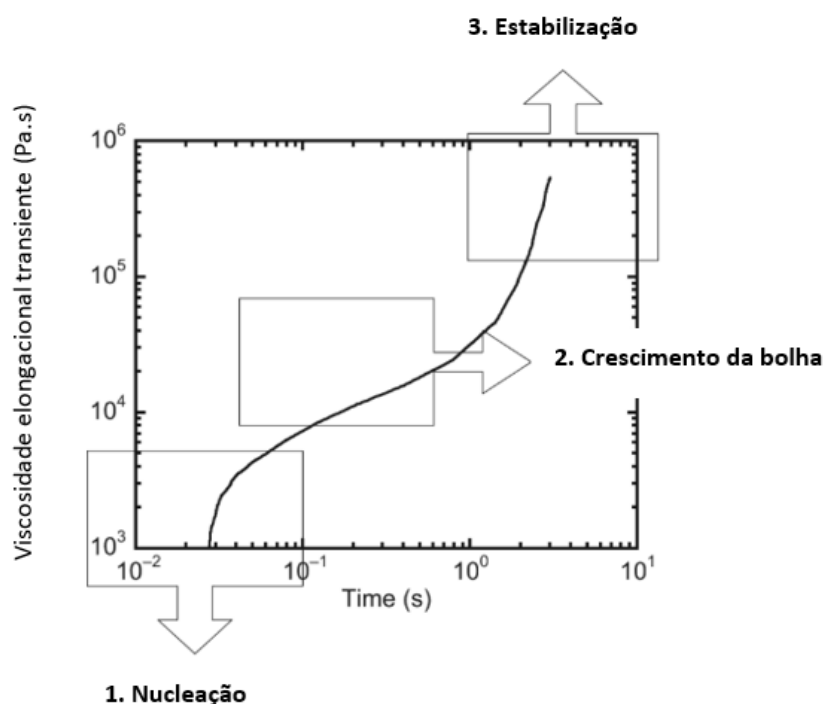


Figura 20- Resposta ideal de viscosidade elongacional transiente. Adaptado de [28].

Durante o crescimento da bolha, as paredes celulares experimentam fluxo biaxial. Esse mesmo modo de deformação também ocorre em processos poliméricos, como termoformagem, sopro de filme e moldagem por sopro. No entanto, o estiramento biaxial é apenas um dos três modos de fluxo extensional, sendo os outros dois uniaxial (como na fiação de fibras) e planar (como no

revestimento de fios). A viscosidade extensional é denotada por η_v , η_p e η_b , para deformações uniaxial, planar e biaxial, respectivamente, conforme **Figura 21** [28].

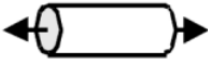
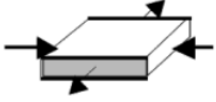
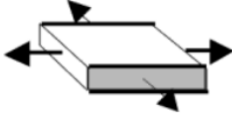
Deformação	Viscosidade	Esquema
Uniaxial	η_v	
Planar	η_p	
Biaxial	η_b	

Figura 21- Tipos de deformação elongacional. Adaptado de [28].

Liao et al. (2009) investigaram a influência das propriedades reológicas, com ênfase na resistência do fundido, nas estruturas de espuma, bem como no tamanho, densidade celular e distribuição do tamanho das células no poliestireno amorfo. O poliestireno foi quimicamente modificado para obter diferentes estruturas moleculares, variando o número de ramificações de cadeia longa na cadeia principal, e, posteriormente, espumado *via* espumação física com CO₂ supercrítico. A relação entre a estrutura de ramificação de cadeia longa e a morfologia da espuma foi estabelecida. Simulações do processo de espumação foram realizadas para conectar as estruturas das cadeias às estruturas finais da espuma. Na formulação, o poliestireno comercial (PS), GPPS MC3700, foi estabilizado com a adição de 0,2% em massa de Irganox 1010. Além disso, foram adicionados peróxido de 2,5-dimetil-2,5(terc-butilperoxi) hexano e pentaeritritol triacrilato (PETA), onde o PETA se liga quimicamente à cadeia principal do poliestireno. A reologia extensional pode confirmar a existência de ramificações de cadeia longa (LCB) por meio do enrijecimento por deformação, isto é, pelo aumento da

viscosidade extensional ao longo do tempo e/ou com a taxa elongacional. Ou seja, ramificações de cadeia longa podem afetar significativamente a viscosidade do material durante o estiramento, como ocorre durante o processo de espumação. Em taxas de estiramento mais altas, a viscosidade extensional aumenta rapidamente, fenômeno conhecido como enrijecimento por deformação. Na espumação, o enrijecimento por deformação pode evitar a ruptura do material fundido e estabilizar as bolhas. Os resultados mostram que, para a amostra sem PETA, submetida a três estágios de taxas de elongação a 180 °C, não houve enrijecimento por deformação, indicando uma estrutura de cadeia linear.

Em contraste, as demais amostras apresentaram enrijecimento por deformação, provando a presença de LCB, e demonstrando como a sua presença afeta o comportamento reológico extensional do polímero. Por meio do MEV, observou-se que, mantendo uma pressão fixa de 10 MPa e aumentando a temperatura de 60°C para 110°C, o tamanho das células aumentou. Isso ocorre porque a temperatura mais alta reduz a viscosidade da matriz e aumenta a taxa de difusão do CO_2 . A distribuição das células se tornou mais ampla com o aumento da temperatura e do LCB. Em baixa temperatura, a transição vítrea aumenta rapidamente devido à diminuição da concentração de CO_2 , à medida que as células crescem. Assim, a densidade celular diminuiu à medida que a temperatura aumentava. O enrijecimento por deformação tornou-se mais evidente com o aumento do nível de LCB [25].

Em outro estudo de Liao et al. (2010), os autores estudaram a influência das propriedades reológicas e da cristalização nas estruturas de espuma do polipropileno isotático (PP), analisando aspectos como o diâmetro das células, a densidade celular e a distribuição do tamanho das células. Para isso, modificaram o PP por meio da adição de ramificações de cadeia longa (LCB) *via* reação de radical livre e avaliaram sua cristalinidade. A espumação foi física, utilizando gás carbônico supercrítico. Foi ressaltado no artigo que o comportamento de endurecimento por deformação no fluxo de elongação é considerado crucial no controle da estrutura da espuma. O polipropileno isotático comercial (iPP), T300, foi estabilizado com 0,2% em massa de Irganox 1010. Foram empregados o peróxido de 2,5-dimetil-2,5(tert-butilperoxi) hexano, assim como o pentaeritritol

triacrilato (PETA). A amostra ramificada com cadeias longas mostrou comportamento de cristalização diferente em comparação com o polímero linear. O diâmetro das células diminui com o tempo de cristalização, enquanto a densidade das células aumenta em todas as amostras. A densidade celular é controlada tanto pela densidade dos esferulitos no estágio inicial da cristalização quanto pela reologia dos materiais que determina a coalescência das células durante a espumação. O tamanho das células é determinado principalmente pelas propriedades reológicas dos polímeros semicristalinos, relacionadas à estrutura da cadeia e às estruturas cristalinas. A diferença no processo de espumação em polímeros semicristalinos é essencialmente controlada pela reologia dos polímeros no estado amorfo e pelo comportamento de cristalização [27].

3.6 Influência de aditivos na espumação de polímeros

Uma abordagem comumente adotada para melhorar a estabilidade térmica e as propriedades viscoelásticas da espuma polimérica consiste em introduzir cargas, a fim de promover uma nucleação heterogênea e acelerar a cristalização, o que pode aumentar a faixa de temperatura de processamento e a resistência do fundido. Algumas das cargas comumente empregadas em espumas são fibra de vidro, talco, sílica, CaCO_3 , nanotubos de carbono (CNT), negro de fumo, grafeno, lignina e celulose, entre outros. No entanto, um dos desafios recorrentes na introdução de cargas é reduzir sua dispersão, pois tendem a se aglomerar. Além disso, podem alterar as propriedades de resistência ao impacto dos polímeros [20], [29].

Devido à desidrocloração do PVC, estabilizantes são adicionados para inibir a liberação de HCl, evitando assim a degradação do polímero, contudo, além dessa função, os estabilizantes também podem afetar a taxa de decomposição de agentes de expansão químicos [26].

A espumação em sistemas multicomponentes não depende apenas das condições do processo; diversas estratégias podem ser empregadas para ajustar a estrutura da espuma. Por exemplo, a adição de um agente de nucleação é uma estratégia amplamente utilizada e eficaz para reduzir o tamanho celular, aumentar a densidade celular e uniformizar a distribuição do tamanho celular. De modo geral,

as composições e as estruturas multifásicas dos materiais são decisivas para o controle da estrutura da espuma. No entanto, conexões diretas entre a composição/microestrutura dos materiais e a estrutura da espuma não podem ser estabelecidas. A ausência dessas conexões pode ser atribuída à separação de fase viscoelástica e possivelmente a múltiplas transições de fase do processo de espumação, enquanto a reologia é uma ferramenta possível para ligar estruturas microscópicas e mesoscópicas com as estruturas da espuma [25].

O estudo desenvolvido por Demir et al. (2008) investigou diferentes efeitos da adição de estabilizantes à base de estereato de Ca/Zn e organoestanho e de cargas como Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$), zeólita e pó de celulose ou farinha de Luffa no PVC flexível espumado, variando as concentrações de 0 a 20% em massa. Foi utilizada azodicarbonamida como agente expensor químico e ftalato de dioctila (DOP) como plastificante. Realizou-se um comparativo com espumas de PVC sem carga mineral, a fim de avaliar os efeitos dos aditivos adicionados. Observou-se que os tamanhos médios das bolhas das espumas de PVC com adição de celulose ou luffa, são inferiores às amostras com adição de $CaCO_3$ ou zeólita, as quais mantiveram tamanho de poros semelhantes utilizando estabilizantes à base de estereato de Ca/Zn e organoestanho. A morfologia da amostra sem aditivos mostrou que o uso de estabilizantes organoestânicos, ao invés de estabilizantes à base de estearato de Ca/Zn, reduziu a formação de espuma, o tamanho dos poros e a regularidade na distribuição de tamanhos de poros. A melhor distribuição do tamanho dos poros e a maior porcentagem de volume de poros foram observadas na espuma de PVC estabilizada com estearato de Ca/Zn, contendo 5% de $CaCO_3$, apresentando um tamanho médio dos poros de 337,3 μm e 91% de volume de poros. Em baixa concentração, a carga atua como agente nucleante, potencializando a formação de espumas [30].

O trabalho de Roman et al. (2018) investigou os efeitos de diferentes cargas minerais, incluindo variedades de $CaCO_3$ e carbonato de cálcio de origem marmórea, adicionadas a formulações de PVC expandido com azodicarbonamida. A partir das análises de MEV, observou-se que tanto o tipo de carga quanto o seu teor influenciaram a orientação e a morfologia das células da espuma. Entre os materiais avaliados, o $CaCO_3$ de origem marmórea apresentou o desempenho mais

favorável, devido ao efeito de nucleação (heterogênea), associado à melhor dispersão/ distribuição, exibindo uma estrutura celular mais uniforme, mesmo com células de menor tamanho [29].

3.7. Agentes expansores

Os agentes expansores podem ser classificados em dois tipos: químicos e físicos. Na expansão química, o agente expensor é incorporado ao polímero e, ao atingir uma faixa de temperatura específica, sofre decomposição e/ou reação, originando produtos gasosos (por exemplo, CO_2 , N_2 , NH_3) gerados in situ. Esses gases, formados como resultado direto de uma transformação química, nucleiam bolhas e promovem o crescimento da estrutura celular na matriz polimérica, desde que a viscosidade do fundido e a pressão de processamento estejam adequadas à estabilização das células [16].

Por sua vez, na expansão física, não há geração de gás por reação química do agente; o gás é fornecido ao sistema como uma espécie não reativa, que se dissolve e se dispersa no polímero durante o processamento e, em seguida, expande-se por despressurização e/ou aquecimento, formando as células. Esse gás pode ser introduzido diretamente (por exemplo, CO_2 supercrítico ou N_2) ou proveniente da volatilização/evaporação de líquidos voláteis nas condições de mistura, atuando principalmente por mudanças físicas de solubilidade e de fase, sem decomposição química do agente expensor [3]. Entre os agentes físicos, pode-se citar solventes orgânicos de baixo ponto de ebulição (preferencialmente hidrocarbonetos, como pentano ou hexano), que promovem a formação de espuma em função de sua pressão de vapor durante o processamento, ou ainda gases comprimidos. Entre os solventes orgânicos de baixo ponto de ebulição incluem-se pentano e heptano (30-100 °C), além de hidrocarbonetos clorados, como cloreto de metila (24 °C), cloreto de metileno (40 °C), tricloroetileno (87 °C) e clorofluoralcenos [3], [17], [31]. Um exemplo de espumação física é a inserção de ar comprimido ou de CO_2 em plastisóis de PVC, nos quais a solubilidade varia entre 5 e 13%, seguida da gelificação, aplicada na fabricação de revestimentos de piso e correias transportadoras [3], [17], [31], [32].

Normalmente, o processo de produção de espuma polimérica com agentes de expansão físicos é dividido em duas etapas principais. Na primeira, a matriz polimérica é saturada com o agente de expansão (gás ou fluido supercrítico) sob condições controladas. Em seguida, o estado supersaturado é alcançado por separação de fases, induzida por um rápido aumento de temperatura ou pela redução de pressão, resultando na formação de bolhas de gás, e, conseqüentemente, de células, dentro da matriz polimérica. Estas células crescem até que a viscosidade da matriz polimérica aumente a ponto de gerar uma força de resistência suficiente para limitar a expansão da espuma. A densidade celular da espuma depende da carga de gás ou da fração de gás na matriz polimérica, do tamanho das células. A contagem de distribuição depende do processo de nucleação das células e do processo de expansão [18].

Em sistemas de fase única, a estrutura da espuma é frequentemente ajustada pelas condições de espumação, como a pressão de saturação, a temperatura de espumação e a taxa de queda de pressão. A espumação com dióxido de carbono supercrítico, a uma pressão mais alta de CO₂, resulta em menor tamanho celular e distribuição mais estreita do tamanho celular. Em contrapartida, temperaturas mais elevadas resultam em um tamanho celular maior e uma distribuição mais ampla. Já uma alta taxa de queda de pressão favorece a formação de células menores e maior densidade aparente da espuma a granel [25].

Chuaponpat et al. (2018) estudaram o efeito da expansão física com dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) na morfologia do PVC plastificado. Os autores testaram temperaturas de 40, 60 e 80 °C e pressões de 120, 150 e 170 bar, por 30 minutos. A despressurização ativou a nucleação e as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente. A espuma de PVC apresentou células fechadas e uniformes, com paredes finas (< 5 µm). Com alta solubilidade de scCO₂, as células apresentaram diâmetro < 20 µm e densidade de 10⁸-10¹¹ células/cm³; em baixa solubilidade, o diâmetro foi > 140 µm e a densidade, de 10⁶ células/cm³. A densidade foi reduzida em 75%, e a estrutura obteve encolhimento superior a 50% [33].

Os agentes expansores químicos são compostos orgânicos sólidos que liberam gás a uma temperatura específica de processamento, por meio de uma

reação química. Eles podem variar de sais simples, como bicarbonato de amônio ou bicarbonato de sódio, até agentes complexos de liberação de nitrogênio como a azodicarbonamida (ou compostos “azos”) [3], [17], [31].

No caso do bicarbonato de sódio, sua decomposição libera dióxido de carbono, mas a reação também produz água, que pode causar ferrugem nos moldes de aço. Além disso, formam-se subprodutos sólidos, como o carbonato de sódio. Os expansores químicos também incluem os substitutos dos CFCs, como os hidroclorofluorcarbonos (HCFCs) [3], [17], [31].

Exemplos de outros agentes de expansão químicos são os compostos azo, compostos N-nitroso e sulfonil-hidrazinas, que produzem de 100 a 300 cm³ de nitrogênio por grama de composto a temperaturas de 90 a 275 °C. A azodicarbonamida é amplamente utilizada e apresenta temperatura de decomposição de 230-235 °C. Em sua forma aditivada, com estabilizadores de cálcio e zinco (*p. ex.*, *óxido de zinco*) (“boosters”), pode-se reduzir a temperatura de decomposição para 155-200 °C. Normalmente, são usados em PVC calandrado, plastisóis de PVC e em formas de espuma estrutural de polietileno, polipropileno, PVC, poliestireno e ABS [3], [17], [31].

Os agentes de expansão químicos podem ser classificados como exotérmicos ou endotérmicos, de acordo com suas necessidades energéticas durante a decomposição [3], [17], [31]. A escolha do agente de expansão é determinada pela sua cinética de decomposição, ou seja, a taxa na qual o agente de expansão se decompõe deve ser compatível com a temperatura [19].

A decomposição de expansores exotérmicos pode prosseguir mesmo após a interrupção do fornecimento de energia. As peças processadas dessa forma devem ser resfriadas intensamente para evitar a pós-expansão. Os agentes típicos são hidrazidas e compostos azo. Os compostos azo são caracterizados por uma cor amarela, o que pode alterar a cor das amostras espumadas [3], [17], [31]. A azodicarbonamida (vide **Figura 22**) é o principal agente expansor químico exotérmico utilizado [3].

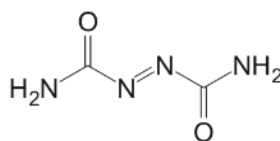


Figura 22 - Representação da molécula da azodicarbonamida [3].

A patente CN 103289243 B, desenvolvida por Xiaojun (2016) na China, descreve um material de espuma de PVC para solas de calçados. A composição inclui PVC (55-65%), ZnO (2-4%), ácido esteárico (1,3-1,4%), antioxidante 4010NA (1,5-2%), negro de fumo (11-13%), CaCO₃ (11-13%), dioctil ftalato (6-8%) e agente de expansão à base de azodicarbonamida (AC) (2-4%). O material resultante apresenta boa elasticidade, baixa densidade, flexibilidade e baixa taxa de deformação. O agente de expansão AC é eficiente, barato e gera células uniformes, aumentando o volume e reduzindo a densidade do PVC. Os ciclos de moldagem são menores devido ao rápido resfriamento [3], [17].

O bicarbonato de sódio (vide **Figura 23**) é um agente expensor químico endotérmico [3].

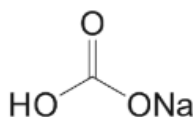


Figura 23- Representa a molécula do bicarbonato de sódio [3].

O trabalho de Douibi *et al.* (2014) investiga a combinação de bicarbonato de sódio e azobisformamida (ABFA) como agentes de expansão na espumação do PVC rígido. A formulação inclui resina de PVC, estabilizantes térmicos, azobisformamida (0-0,8 PHR), bicarbonato de sódio (0-1,2 PHR) e lubrificantes. As misturas foram preparadas considerando a concentração crítica (CC) de ambos os agentes e processadas em uma extrusora de parafuso único, com perfis de temperatura de 150, 165 e 175 °C e velocidades de 40 e 50 rpm. A análise microscópica mostrou que a eficiência de espumação aumentou com a carga de ABFA, atingindo um valor ótimo devido ao equilíbrio entre a pressão do gás e a deformabilidade das paredes celulares. A CC do bicarbonato de sódio foi maior que a da ABFA, devido à decomposição endotérmica do bicarbonato [34].

3.8 Mecanismos de ação dos agentes de expansão

O aquecimento da azodicarbonamida (ADC) produz uma mistura de gases e um resíduo sólido (vide **Figura 24**). O resíduo sólido formado é composto por urazol ($NHCONHCONH$) e hidrazodicarbonamida ($NH_2CONHNHCONH_2$), o qual possui a função de agente nucleante das formações de bolhas. Já a mistura gasosa é composta por ácido ciânico ($HNCO$), amônia (NH_3), monóxido de carbono (CO) e nitrogênio (N_2), os quais são responsáveis pelo crescimento das bolhas [3].

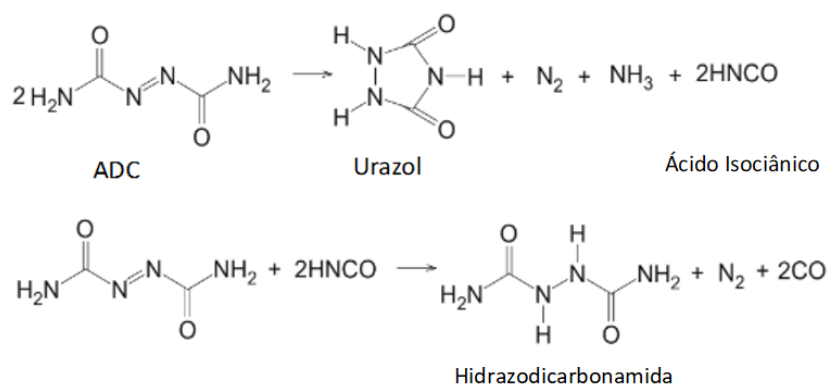


Figura 24- Esquema reacional do processo de decomposição da Azodicarbonamida. Adaptado de [3].

A reação é exotérmica e a decomposição inicia-se por volta de 170 °C. A reação de decomposição é autocatalítica, pois os produtos da reação reagem ainda mais com o ADC não reagido, aumentando a taxa de formação de gás [3].

A taxa de reação pode ser descrita pela **Equação 12** [3].

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^n)(1 - \alpha)^m \quad (12)$$

Onde:

α : extensão da reação

n, m : expoentes independentes da temperatura

k_1, k_2 : taxas constantes que são funções da temperatura e podem ser obtidas a partir da relação de Arrhenius

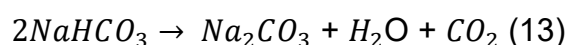
Devido à reação de decomposição da azodicarbonamida ser exotérmica, é mais difícil controlá-la, e podem ser produzidas bolhas não uniformes, pois alguns locais podem ser superaquecidos pela liberação de calor da reação. Para reduzir a influência desse efeito, os moldados por injeção são extensivamente resfriados imediatamente após o início da reação [3].

A densidade celular depende da quantidade de agente de expansão, do tempo e da temperatura, bem como da retenção de gás na matriz polimérica. O equilíbrio entre a pressão do gás na bolha, a tensão superficial e a viscosidade da formulação desempenham um papel essencial na morfologia resultante da estrutura celular [3].

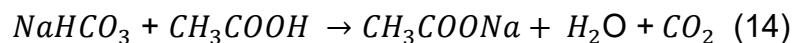
Ativadores geralmente são utilizados para regular a temperatura de decomposição do agente de expansão, enquanto reticulantes afetam as propriedades reológicas da matriz. Ambos os tipos de aditivos influenciam o resultado dos processos de expansão [3].

A coalescência e o “engrossamento” influenciam a densidade e o tamanho celulares. A coalescência é causada pela ruptura das paredes celulares durante a formação de espuma e deve ser suprimida para atingir um crescimento celular uniforme e controlado. O engrossamento celular origina-se da formação de espuma; as células pequenas perdem gás para as maiores devido à diferença de pressão, resultando no crescimento das maiores e no encolhimento ou desaparecimento das menores. Isso leva a uma redução na densidade celular devido à difusão do gás das células pequenas para as maiores. O tempo excessivo de formação de espuma pode promover este efeito [3].

O bicarbonato de sódio é um agente expensor endotérmico. A temperatura de decomposição pode ser influenciada pela adição de um ativador (por exemplo, ácido acético) [3]. Na exposição térmica, o bicarbonato se decompõe, formando carbonato de sódio, água e gás carbônico. Esta reação começa a 50 °C, porém o processo de decomposição ocorre rapidamente a 200 °C. Vide **Equação 13**.



No caso da reação com ácido acético, esta permite uma cinética de decomposição rápida, vide **Equação 14**.



A literatura carece de estudos comparativos sobre os mecanismos de espumação do homopolímero de PVC rígido, utilizando azodicarbonamida e bicarbonato de sódio. Jiang & Kamdem (2004) investigaram compósitos de PVC/fibra de madeira, ideais para perfis de janelas, portas, *decks* e revestimentos. Preparados por extrusão dupla-rosca, os compósitos usaram azodicarbonamida e bicarbonato de sódio como expansores. A azodicarbonamida gerou células menores, com maior densidade celular, enquanto o bicarbonato de sódio gerou células maiores, com menor densidade celular. A incorporação dos expansores químicos perto da matriz de extrusão facilitou a decomposição e liberação de gás, produzindo compósitos espumados antes de entrarem na matriz. A densidade celular dos compósitos espumados variou conforme a proporção dos expansores, influenciando diretamente as propriedades mecânicas [35].

O Boletim técnico nº 07 da Braskem destaca que, devido ao aumento do custo da madeira e às preocupações ambientais, o PVC rígido expandido é uma alternativa viável para perfis na construção civil. Este material oferece várias vantagens em relação à madeira: pode ser trabalhado de diversas formas (aplainado, serrado, lixado, colado, pregado e parafusado), não propaga fogo, é resistente à água e à umidade, não necessita de pintura e não sofre empenamento, descascamento ou rachaduras. Ainda, o Boletim informa que sistemas de expansão livre (quando o extrudado expande-se livremente após sair da matriz de extrusão) geralmente empregam agentes de expansão orgânicos do tipo azodicarbonamida que devem ser modificados pela adição de outras substâncias químicas (*boosters*). Já o agente de expansão inorgânico, a base de bicarbonato de sódio, foi recomendado para a produção de perfis expandidos por expansão interna, na qual um mandril, dentro da matriz, direciona a expansão para a parte interna do perfil. Assim, toda a superfície externa do expandido é resfriada imediatamente na saída da ferramenta, criando uma camada rígida e lisa [36].

O estudo de Rabinovitch *et al.* (1997) analisou o uso crescente de PVC rígido espumado como substituto da madeira em janelas e molduras. Foram investigadas condições de extrusão, como temperatura e rotação da rosca, e seus efeitos na morfologia das espumas e propriedades do perfil extrudado. Utilizando uma extrusora monorroscas, com temperaturas de 173 a 209°C e velocidades de 10, 20 e 30 rpm, observou-se que a viscosidade do fundido diminuiu com o aumento da temperatura, afetando a densidade e uniformidade das células. A faixa ideal de temperatura foi de 190 a 196 °C. Para evitar espaços vazios no extrudado, foi necessário equilibrar o aumento de temperatura, reduzindo a viscosidade do fundido e a pressão na saída da matriz, diminuindo a taxa de expansão de gás nas células que estão sendo resfriadas, solidificando-as e evitando, assim, a ruptura celular [37].

O estudo de Kim *et al.* (1986) analisou os efeitos de agentes de expansão químicos (azodicarbonamida e bicarbonato de sódio), com plastificante (ftalato de dioctila) e dois agentes nucleantes (ácido bórico e ácido cítrico), na formação de espuma de PVC. Utilizando uma extrusora de rosca única, verificou-se que o aumento da vazão volumétrica melhora a mistura e reduz a viscosidade do fundido, favorecendo a nucleação e o crescimento das bolhas. No entanto, vazões muito altas geram instabilidade. A azodicarbonamida proporcionou maior expansão de gás e maior uniformidade da espuma no PVC do que o bicarbonato de sódio. O uso combinado dos dois agentes de expansão proporcionou um melhor controle da densidade do extrudado, da cor do produto e da processabilidade. O ácido bórico foi o melhor agente nucleante, melhorando a uniformidade das células e a eficiência dos agentes espumantes. O plastificante reduziu as forças de cisalhamento, influenciando no crescimento das bolhas [38].

Por fim, uma vez contextualizadas as temáticas e motivações deste trabalho, visa-se, nesta dissertação de mestrado, promover uma espumação química sutil em uma formulação comercial de PVC rígido para esgoto, comparando agentes expansores tradicionais no mercado (azodicarbonamida) com outros de química nova e ambientalmente mais adequados (bicarbonato de sódio).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Utilizou-se um composto comercial de PVC rígido destinado às tubulações de esgoto, cuja resina-base é um PVC grade SP 767RA da Braskem (valor K 66,5-68,0; densidade volumétrica 0,56 g/mL), obtido por polimerização em suspensão. Este composto contém o estabilizante térmico Plastabil T-130, da Inbra, à base de cálcio e zinco. Além disso, neste composto há carbonato de cálcio (CaCO₃) Microfluid 2620 MB, fornecido pela Carbomil, e o pigmento Lomon R996 à base de TiO₂, da Henan Billions Chemicals Co.LTD.

Os agentes expansores químicos utilizados foram a azodicarbonamida pura (Planagem CS-4M) (faixa de decomposição: 205–215 °C; granulometria: 2,5 a 3,5 µm; volume de gás: 230 a 250 ml/g) e a azodicarbonamida aditivada (Planagem B-8) (faixa de decomposição: 160–180 °C; granulometria: 2,5 a 4 µm; volume de gás: 170 a 200 ml/g), fornecidas pela Inbra. Além disso, dois bicarbonatos de sódio com diferentes cinéticas de decomposição foram utilizados: Alve One 653 (faixa de decomposição: 150 a 210 °C; granulometria: 10 µm; volume de gás: 138 ml/g) e Alve One 421 (faixa de decomposição: 150 a 190 °C; granulometria: 10 µm; volume de gás: 140 ml/g), ambos fornecidos pela Solvay. Todos os agentes de espumação foram adicionados isoladamente, em 0,15, 0,5 e 1 phr, à formulação padrão.

4.2 Métodos

A metodologia pretendida para este projeto foi dividida em quatro etapas, sumarizada na **Figura 25**.

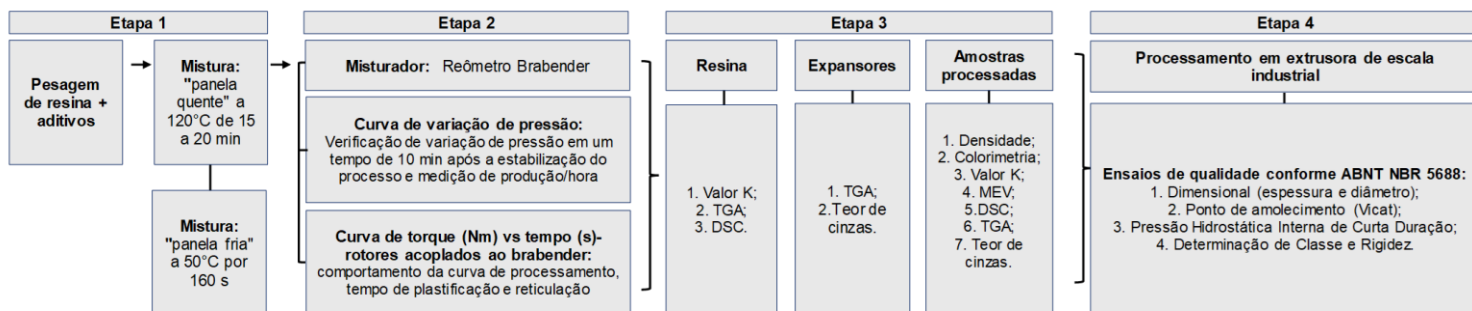


Figura 25- Fluxograma da metodologia do projeto.

A **Etapa 1** representa a preparação de matéria-prima, na qual foi utilizado um misturador a nível laboratorial (“panela quente”) da marca Hansemac para a mistura prévia dos componentes da formulação, conforme a **Figura 26**. A temperatura de mistura foi de 120 °C e o tempo de mistura de 15 a 20 min. Após isso, o composto foi diretamente descarregado em um misturador frio (“panela fria”) da marca Hansemac, no qual a temperatura de mistura é de 50 °C e o tempo de mistura é de 160 s. Após “panela fria”, a formulação misturada prosseguiu para a **Etapa 2**.



Figura 26- Misturador da Hansemac.

A **Etapa 2** refere-se à etapa de mistura, em estado fundido, dos componentes da formulação. Para tanto, utilizaram-se duas rotas. A Rota A é relativa ao uso do misturador Reômetro Brabender, da marca Brabender GmbH & Co. KG (**Figura 27**) acoplada a um periférico de extrusão monorroscas (L/D=25),

taxa de compressão de 2:1, torque máximo da rosca de 160 N.m e cilindro com diâmetro de 19,1 mm. As amostras foram processadas a uma rotação de 60 rpm, com um perfil de temperatura entre 175 e 190 °C. A definição dessa condição operacional baseou-se em testes preliminares comparativos com rotações de 30, 60 e 90 rpm. Verificou-se que, a 30 rpm, o sistema apresentava um tempo prolongado para alcançar a estabilização do processo, caracterizada pela obtenção de um regime permanente, com estabilidade térmica e mecânica ao longo do fuso. Essa instabilidade inicial comprometia a uniformidade do fluxo e, conseqüentemente, a reprodutibilidade dos resultados. Por outro lado, a rotação de 90 rpm promoveu um nível excessivo de cisalhamento, intensificando variações de temperatura e flutuações no torque, dificultando a estabilização do processo e podendo impactar negativamente a qualidade do produto extrudado. Assim, a rotação de 60 rpm se mostrou a condição mais equilibrada, permitindo um processamento mais estável e eficiente. Devido à ausência de uma zona de degasagem adequada, como é usual nas linhas de produção de tubos extrudados, as amostras aqui produzidas apresentaram bolhas disformes que poderiam interferir nos resultados de densidade e na análise morfológica. Desta maneira, esta etapa foi utilizada apenas para a verificação das curvas de pressão ao longo da extrusora. Além disso, estas amostras foram analisadas quanto à alteração de cor e ao comportamento visual após o resfriamento.

A Rota B de mistura utilizou o mesmo reômetro Brabender, no entanto, sem o periférico de extrusão acoplado, com os rotores de aquecimento a óleo (vide **Figura 27**), a fim de analisar a curva de torque (N·m) vs tempo (s) e verificar o efeito dos agentes espumantes no perfil de gelificação, reticulação e estabilidade térmica. Nesse caso, para cada amostra, foram utilizados um tempo de 10 min, uma amostra de 38 g, a 185 °C e a 60 rpm. Para o estudo de reticulação, foram utilizadas amostras de 38 g, por 10 min, a 215 °C e a 60 rpm. A condição de 215 °C foi empregada para intensificar e avaliar a suscetibilidade à degradação térmica em temperaturas acima da faixa típica de espumação, permitindo observar o comportamento do material sob elevação controlada da temperatura.

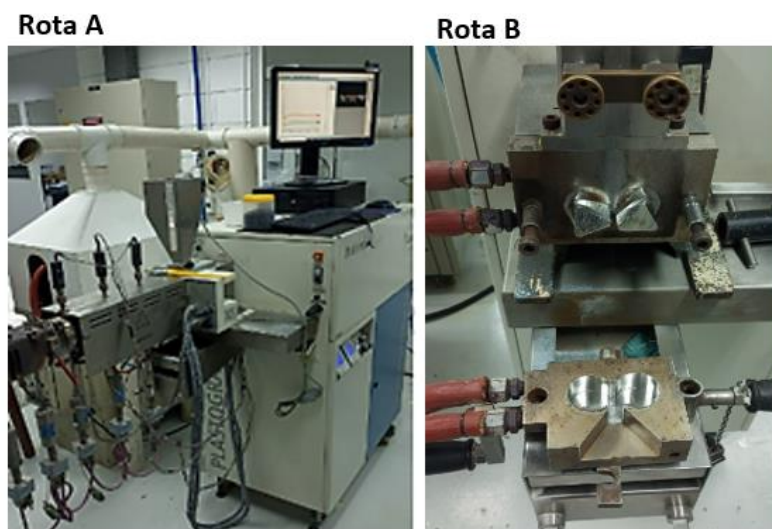


Figura 27- Reômetro Brabender da marca Brabender GmbH & Co. com o periférico de extrusão monorrosca instalado à esquerda (Rota A) e rotores de aquecimento a óleo acoplados ao Brabender à direita (Rota B).

A **Etapa 3** é referente às caracterizações das amostras processadas no PVC homopolímero e nos expansores, conforme a **Figura 25**, nas quais os testes estão descritos abaixo.

- Densidade nas formulações produzidas na Rota B conforme ABNT NBR NM 83 [39];
- Colorimetria nas formulações produzidas na Rota A conforme ASTM D-1729 [40]. Para a análise da diferença total de cor (ΔE^*), foi utilizado a **Equação 15**.

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (15)$$

Onde:

$\Delta L^* = (L_2^* - L_1^*)^2$ (diferença de luminosidade (claro/escuro), em relação a amostra padrão);

$\Delta a^* = (a_2^* - a_1^*)^2$ (diferença entre o eixo verde e vermelho, referente a amostra padrão);

$\Delta b^* = (b_2^* - b_1^*)^2$ (diferença entre o eixo azul e amarelo, referente a amostra padrão);

- Índice K da resina de PVC, apenas com o estabilizante Ca/Zn, na presença ou ausência dos agentes expansores com 1,0 PHR, produzidos na Rota B, conforme ABNT NBR 13610 [41];

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas formulações produzidas pela Rota B, a fim de avaliar morfologia, uniformidade e densidade celular. Para a preparação das amostras, cada corpo de prova foi submetido à ruptura criogênica, de modo a expor superfícies internas representativas da estrutura celular. Em seguida, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro, aplicada em atmosfera controlada. As análises foram realizadas com aumento de 300×, garantindo a visualização adequada da morfologia celular. Todas as micrografias apresentam uma escala representativa de 300 μm, assegurando a comparabilidade entre as amostras. A partir dessas micrografias, foram realizadas medições manuais dos diâmetros celulares por meio do software ImageJ. Diversos diâmetros foram obtidos por amostra, a fim de garantir representatividade estatística. Os dados coletados foram posteriormente tratados em planilhas do Microsoft Excel, nas quais se calcularam o raio numérico médio e a densidade celular.

- Termogravimetria na formulação padrão, formulações expandidas pela Rota B, PVC homopolímero e os expansores, em atmosfera inerte de N₂, até 950°C a 20°C/min. A resina de PVC homopolímero e os expansores puros também foram submetidos à termogravimetria com varredura de tempo e temperatura fixa de 180°C, a fim de verificar cinética de decomposição.

- Teor de cinzas das formulações em mufla [29];
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) nos expansores e nas formulações contendo expansor com proporção de 1 phr e na resina pura. Cada amostra foi submetida a um ciclo térmico composto pelas seguintes etapas: aquecimento inicial a partir da temperatura ambiente (25 °C) até 250 °C, seguido de uma etapa isotérmica de 2 minutos; posterior resfriamento até 25 °C, com manutenção nessa temperatura por 1 minuto; e, por fim, um segundo aquecimento até 250 °C, sob as mesmas condições da primeira etapa. As taxas de aquecimento e resfriamento adotadas foram de 20 °C/min. A partir da análise das curvas no software TA Universal Analysis, foram determinadas a temperatura de transição

vítrea (T_g) nas duas curvas de aquecimento, bem como a entalpia e temperatura de fusão associada ao pico endotérmico.

A **Etapa 4** compreende a manufatura dos tubos por meio de uma extrusora dupla-rosca cônica contrarrotacional, em escala industrial, operando com perfil de temperatura variando de 150°C a 200°C e rotação das roscas de 30 RPM. Apenas algumas formulações foram processadas nestas condições, correspondentes às amostras padrão, 0,15 ADC-pura, 0,15 ADC-aditivada, 0,15 BS-AO-421 e 0,15 BS-AO-653.

Os tubos obtidos foram submetidos à caracterização com base nos critérios de qualidade estabelecidos pela norma ABNT NBR 5688, abrangendo:

(i) verificação dimensional, por conferência das dimensões padronizadas do produto (como diâmetro externo médio e espessura de parede), realizada por medições diretas com instrumentos metrológicos usuais (fita metálica/paquímetro para diâmetro e micrômetro para espessura) [42];

(ii) determinação do ponto de amolecimento Vicat do composto empregado nos tubos, com ensaio em três corpos de prova, utilizando aparelho Vicat com penetrador de ponta plana sob carga e sistema de aquecimento controlado (banho de aquecimento com meio térmico e agitação), no qual a temperatura é elevada a uma taxa uniforme controlada e verificada periodicamente, registrando-se a temperatura quando a penetração atinge 1 mm (medida por relógio comparador/sensor de deslocamento [42] ;

(iii) ensaio de pressão hidrostática interna de curta duração, com três corpos de prova submetidos, a 20 °C, por 6 min, à condição equivalente a uma tensão circunferencial de ruptura de 33,4 MPa, em bancada de pressão hidrostática com tampões de extremidade, pressurização e monitoramento/controle de pressão, incluindo preparo padrão das amostras (limpeza e secagem), enchimento com água, eliminação de ar do sistema, condicionamento térmico em banho/ambiente controlado e aplicação progressiva e contínua da pressão de ensaio até o valor especificado, mantendo-se a condição até o término do tempo sem ocorrência de ruptura [42];

(iiii) a classe e rigidez do tubo, com três corpos de prova, a 20 °C, por compressão diametral de um trecho do tubo entre duas placas paralelas em

máquina de ensaios (prensa/máquina universal), com velocidade de deformação controlada e registro de força e deflexão para determinação da rigidez, verificando-se adicionalmente a capacidade de suportar deformação diametral de 30% sem apresentar trincas, rasgos ou quebras [42].

5 ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1 ROTA A: Análise de Curva de Pressão, Produtividade e Colorimetria

Após a pesagem dos compostos, estes foram encaminhados ao misturador quente ("panela quente") a 120 °C por 10 a 15 minutos e, em seguida, descarregados no misturador frio ("panela fria") a 50 °C por 160 segundos. Posteriormente, o processamento foi realizado no Reômetro Brabender, com o objetivo de observar as variações de pressão em comparação à amostra padrão.

Ao comparar, em um único gráfico (**Figura 28**), as curvas de pressão das amostras testadas, observa-se que a amostra padrão apresentou valores superiores em todos os pontos avaliados. Isso confirma que a incorporação de agentes expansores reduz a pressão necessária para a extrusão da formulação polimérica, pois atua reduzindo a resistência do escoamento do material, o que reflete na redução do esforço mecânico exigido pela extrusora, tornando o processamento mais leve. De modo geral, os expansores à base de bicarbonato de sódio promoveram maior redução de pressão em relação aos de azodicarbonamida.

Ao plotar o gráfico de pressão do reômetro Brabender em função das zonas do parafuso, observa-se a variação da pressão ao longo das cinco zonas de mistura: alimentação, compressão, plastificação, homogeneização e dosagem. Assim, o Ponto 1 (Pressão 1) corresponde à zona de alimentação, na qual ocorre o transporte inicial e o preenchimento do canal do parafuso; o Ponto 2 (Pressão 2) está associado à zona de compressão, marcada pela compactação do material e aumento progressivo da contrapressão; o Ponto 3 (Pressão 3) representa a zona de plastificação, onde se intensifica a fusão e, conseqüentemente, observa-se o maior nível de pressão devido ao aumento da resistência ao escoamento; o Ponto 4 (Pressão 4) relaciona-se à zona de homogeneização, em que o material fundido tende a se tornar mais uniforme e ocorre redução da pressão; e o Ponto 5 (Pressão 5) corresponde à zona de dosagem, região final do parafuso (próxima à descarga), na qual o escoamento é estabilizado e a pressão tende a se aproximar das condições de saída do sistema.

A pressão elevada nas zonas de compressão e plastificação é crucial para a formação e o crescimento das células, pois afeta diretamente a estrutura e a homogeneidade do material fundido.

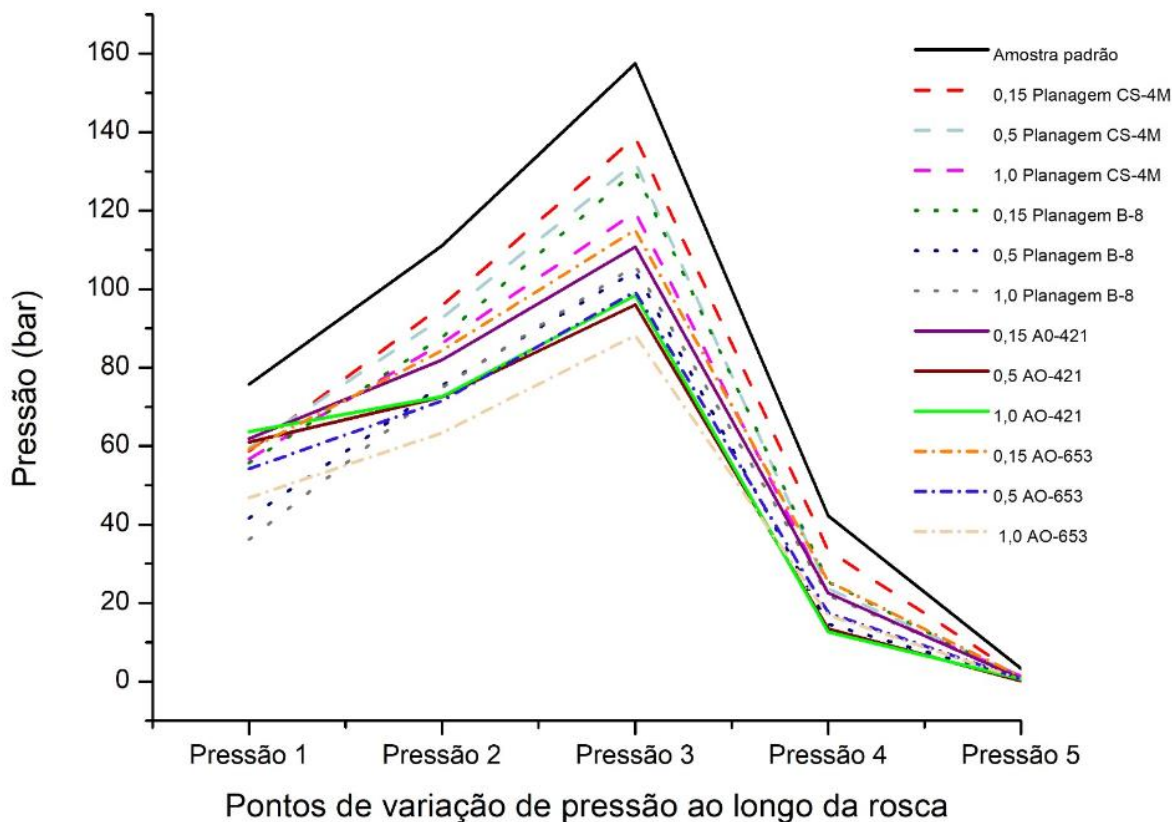


Figura 28- Variação da pressão ao longo do parafuso do Reômetro Brabender.

A **Figura 29** ilustra as amostras denominadas "fitas", extraídas da extrusora monorroscas acoplada ao reômetro. Observa-se na **Figura 29** que, após o resfriamento das fitas, surgiram bolhas espaçadas, devido à ausência de degasagem no modelo de reômetro Brabender utilizado. Além disso, nota-se uma diferença de coloração em relação à amostra padrão, conforme será discutido posteriormente no **tópico 5.1.1**.

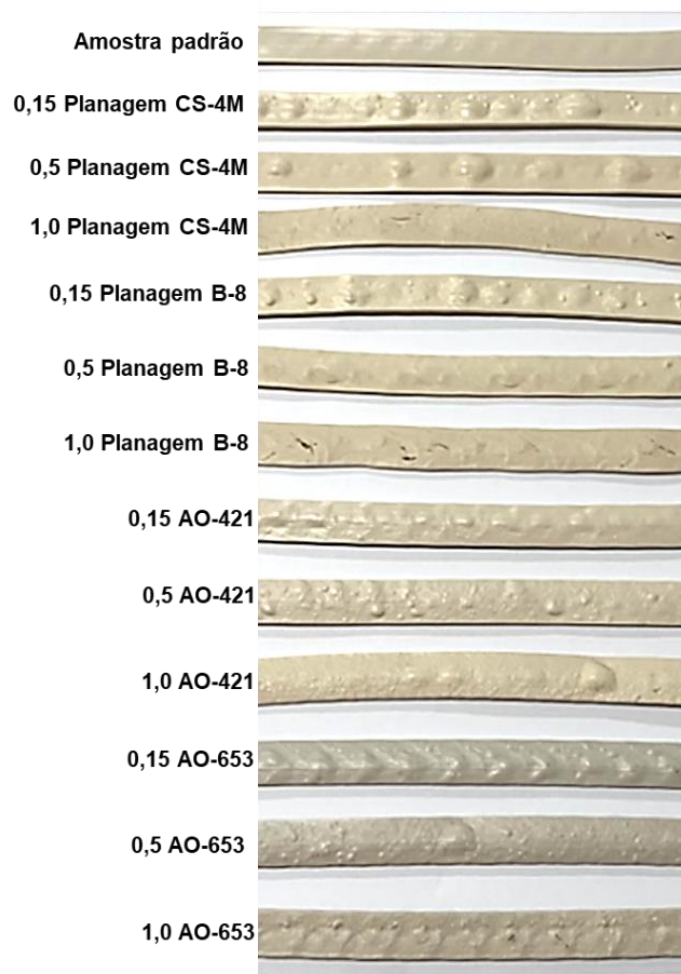


Figura 29- Fitas extrudadas no Reômetro Brabender.

5.1.1 Colorimetria

A **Tabela 2** exemplifica os resultados de colorimetria obtidos para as amostras enumeradas de 1 a 13.

Tabela 2- Resultados de colorimetria.

Amostra	L*	a*	b*	ΔE^*	Diferença L*	Diferença a*	Diferença b*
Amostra padrão	81,0	2,0	12,3	0,0	Igual	Igual	Igual
0,15 Planagem CS-4M	79,9	2,4	14,9	2,9	Escuro	Avermelhado	Amarelado

0,5 PLANAGEM CS-4M	78,6	3,2	16,0	4,7	Escuro	Avermelhado	Amarelado
1,0 PLANAGEM CS-4M	79,3	3,8	16,6	5,0	Escuro	Avermelhado	Amarelado
0,15 Planagem B-8	80,9	2,4	15,9	3,6	Escuro	Avermelhado	Amarelado
0,5 Planagem B-8	79,8	3,0	16,3	4,4	Escuro	Avermelhado	Amarelado
1,0 Planagem B-8	79,5	4,0	17,0	5,4	Escuro	Avermelhado	Amarelado
0,15 AO-421	80,5	2,2	13,5	1,4	Escuro	Avermelhado	Amarelado
0,5 AO-421	80,8	2,2	13,6	1,4	Escuro	Avermelhado	Amarelado
1,0 AO-421	81,6	2,4	15,4	3,2	Claro	Avermelhado	Amarelado
0,15 AO-653	77,0	1,0	12,0	1,2	Escuro	Esverdeado	Amarelado
0,5 AO-653	76,4	0,9	14,0	3,3	Escuro	Esverdeado	Amarelado
1,0 AO-653	76,5	3,0	19,6	9,8	Escuro	Avermelhado	Amarelado

Ao avaliar a **Tabela 2**, observa-se que todas as amostras apresentaram variações perceptíveis de cor em relação à amostra padrão. Especificamente, os maiores desvios de ΔE^* foram registrados nas amostras 1,0 Planagem CS-4M, 1,0 Planagem B-8, 1,0 AO-421 e 1,0 AO-653, todas contendo 1 phr de expansor. Para as amostras 1,0 Planagem CS-4M e 1,0 Planagem B-8 essa alteração já era esperada, uma vez que a azodicarbonamida possui coloração amarelada, que naturalmente influencia a tonalidade do composto. Contudo, nas amostras 1,0 AO-421 e 1,0 AO-653 compostas por expansores de coloração branca, o comportamento indica uma possível decomposição incompleta dos aditivos durante o processamento. A possível degradação da matriz polimérica em função dos expansores foi investigada e os resultados serão discutidos posteriormente no **tópico 5.2.4**. Os desvios padrão obtidos em relação à amostra padrão foram baixos, indicando que os aditivos não impactaram significativamente a massa molar da resina. Dessa forma, reforça-se a ideia de que os desvios de cor estão associados à decomposição parcial dos agentes expansores.

5.2 ROTA B: Resultados da Curva de Torque (Nm) vs Tempo

Na análise de plastificação, os rotores de aquecimento a óleo foram acoplados ao Reômetro Brabender, no qual as amostras foram submetidas a 60 rpm e a uma temperatura constante de 185 °C por 10 minutos (**ROTA B**). A **Figura 30** apresenta o comportamento obtido, a **Figura 31** representa os zooms de insets obtidos a partir da **Figura 30** e a **Figura 32** apresenta as amostras extraídas do processamento após o resfriamento.

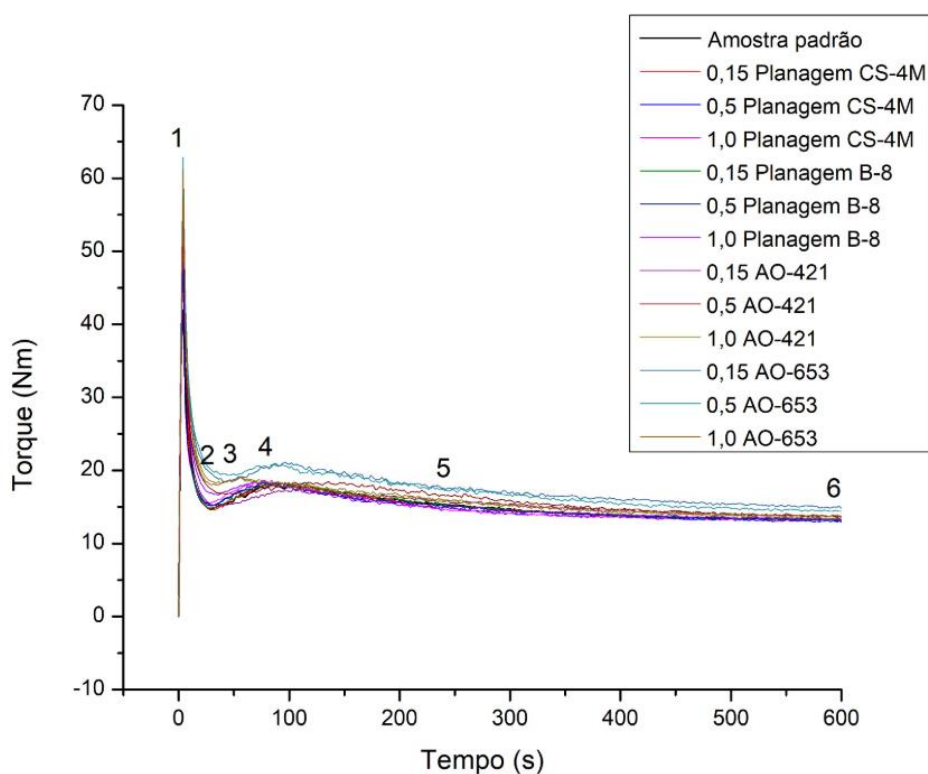


Figura 30- Comportamento de plastificação para as amostras testadas.

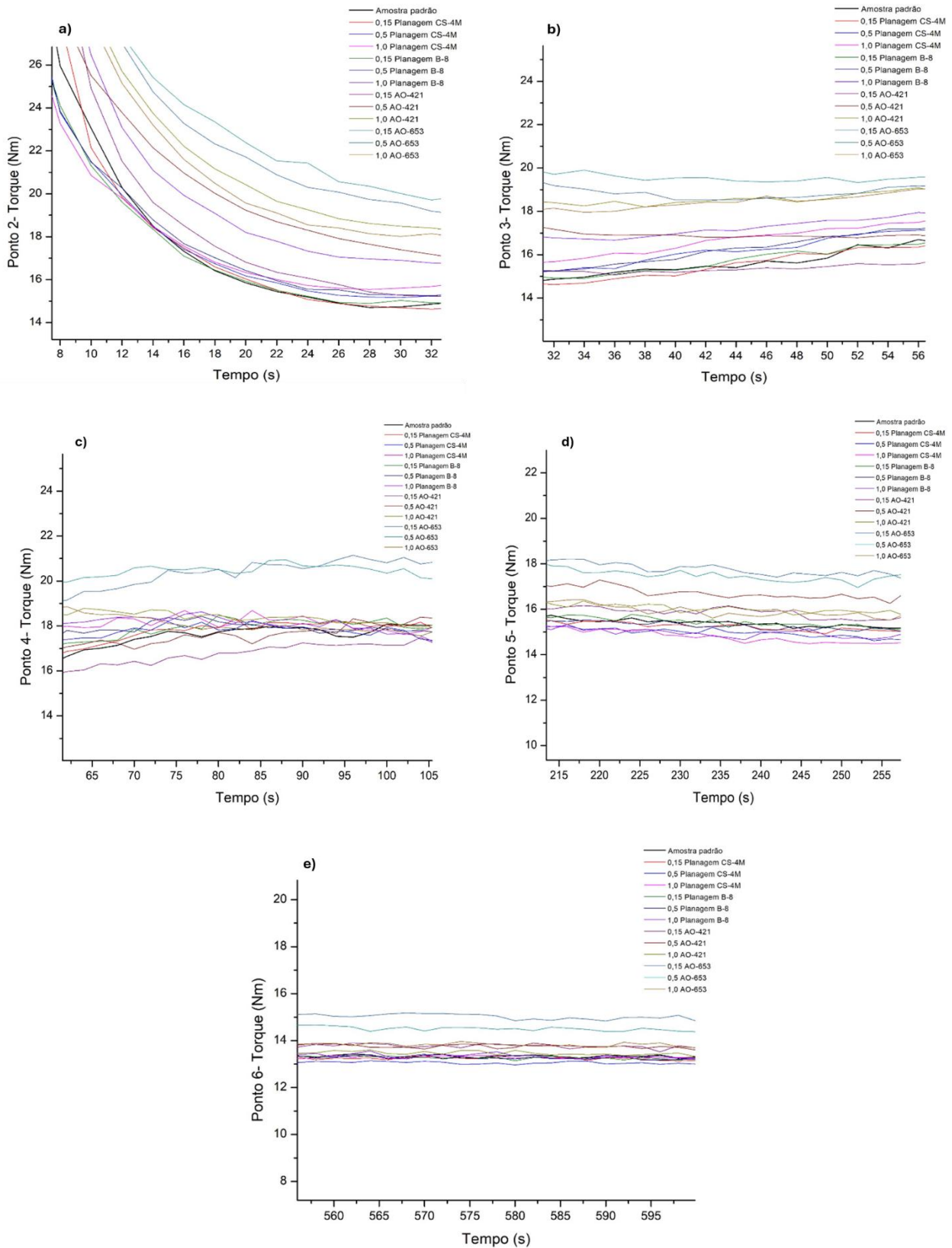


Figura 31- Zoom inset (Figura 30): a) pontos 2, b) ponto 3, c) ponto 4, d) ponto 5 e e) ponto 6.



Figura 32- Amostras coletadas após o resfriamento do ensaio de plastificação.

Ao analisar a **Figura 30** (curvas completas de torque em função do tempo) e os insets de zoom apresentados na **Figura 31 (a-e)**, observa-se que o pico de carregamento (ponto 1) e os maiores valores no ponto 2 (**ver Figura 31 a**) ocorreram para a amostra contendo 0,5 phr de AO-653, evidenciando maior resistência inicial ao cisalhamento/compactação e ao início da gelificação. O início da fusão (**ponto 3; ver Figura 31b**), acompanhado pelo aumento de torque, também é bem caracterizado nessa formulação.

No ponto 4, associado ao pico de plastificação (**ver Figura 31c**), a amostra com 0,5 phr de AO-653 apresentou o maior valor de torque, seguida pela amostra com 0,15 phr de AO-653. Por outro lado, a amostra com 0,15 phr de Planagem B-8 apresentou os menores valores de torque no ponto 2 (**ver Figura 31a**), indicando menor resistência à quebra de grãos nessa etapa inicial.

Nos pontos 5 e 6 (**ver Figuras 31d e Figuras 31e**), observa-se a estabilização do torque, indicando a aproximação de um regime mais estacionário e, portanto, uma viscosidade aparente mais constante nas condições do ensaio. Ao comparar a influência da concentração dos expansores nas diferentes formulações, nota-se que as variações de dosagem produzem diferenças moderadas nos níveis de torque, principalmente nos pontos 2 a 4, enquanto, no regime final (pontos 5 e 6), as curvas tendem a se aproximar. De modo geral, para todos os expansores, a

concentração de 0,15 phr tende a gerar os maiores valores iniciais de torque, enquanto as concentrações de 0,5 e 1,0 phr resultam em picos ligeiramente menores e mais próximos entre si, pois a maior liberação de gases e/ou a intensificação do efeito plastificante/lubrificante do sistema reduz o atrito interno entre as partículas e o fundido em formação, diminuindo a tensão de cisalhamento necessária para o escoamento do material durante a gelificação.

Na análise de reticulação, os rotores de aquecimento a óleo foram acoplados ao Reômetro Brabender, no qual as amostras foram submetidas a 60 rpm e a uma temperatura fixa de 215 °C por 10 minutos. O critério utilizado para determinação do tempo de reticulação é referente à quando ocorre o aumento de torque durante o processamento, após a estabilização. Observando as **Figuras 33, 34 e 35**, fica evidente que a amostra com 0,15 phr de CS-4M apresenta o menor tempo de reticulação. Em contrapartida, as amostras contendo 0,5 e 1 phr de AO-653 apresentaram maior tempo de reticulação, indicando maior estabilidade térmica. A **Figura 36** apresenta as amostras extraídas do processamento após o resfriamento.

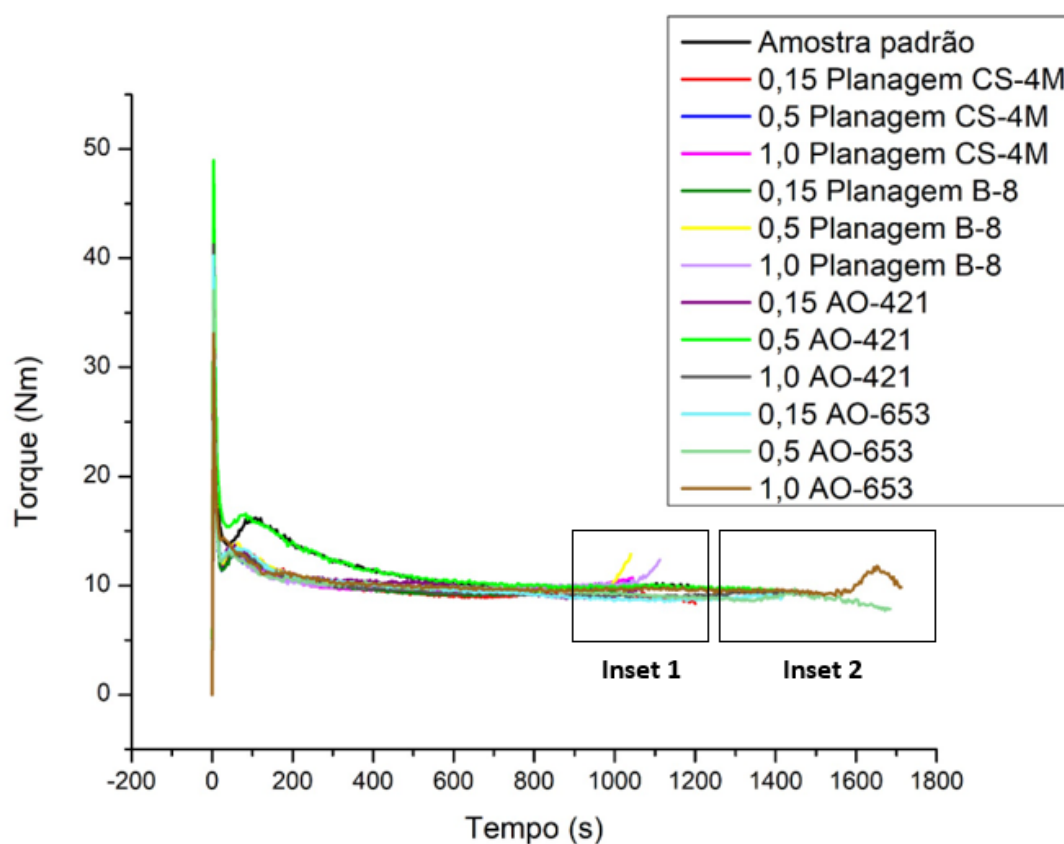


Figura 33- Curva de reticulação.

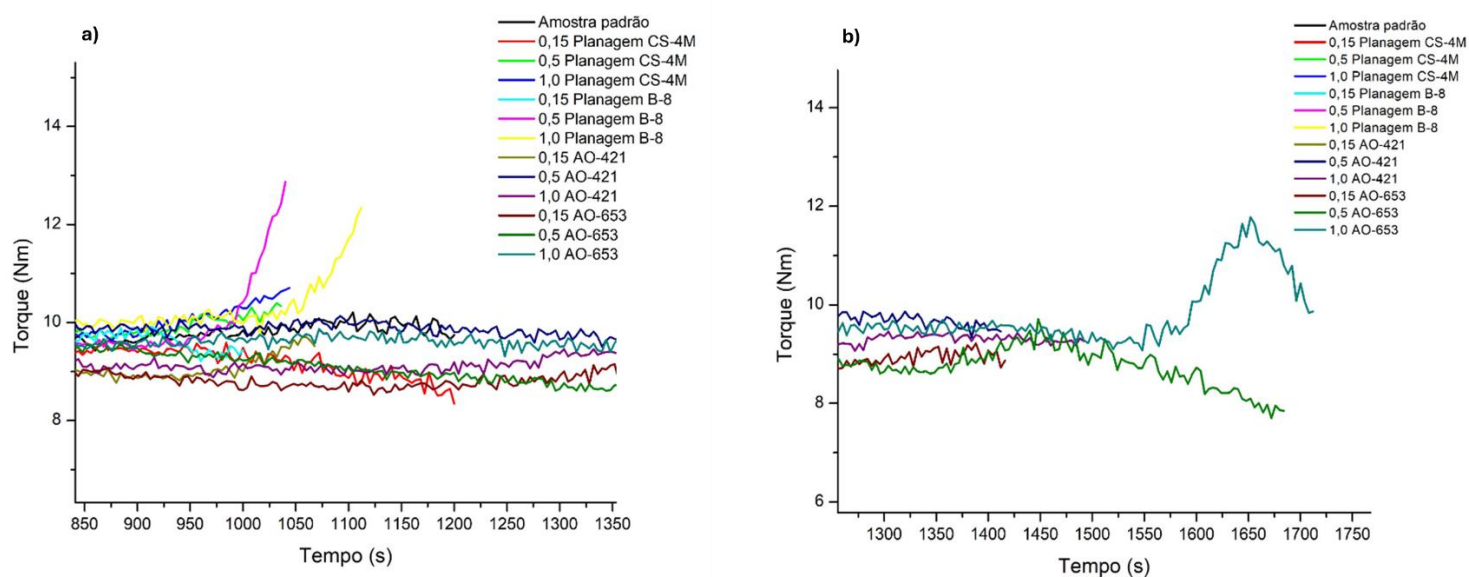


Figura 34- Zoom inset (Figura 33): a) inset 1 e b) inset 2.

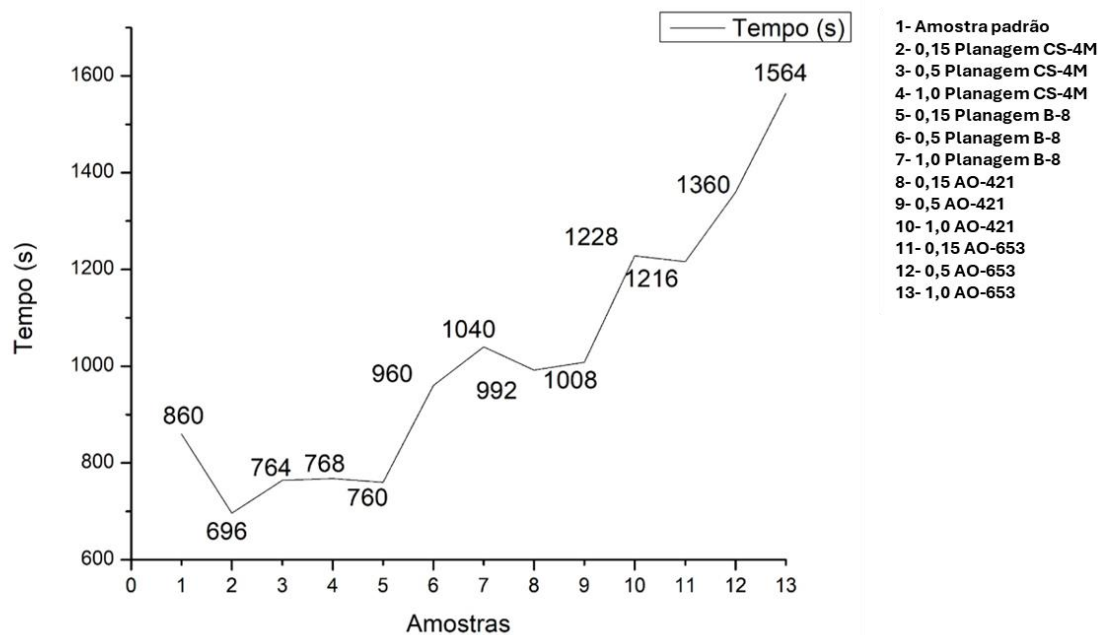


Figura 35- Tempo de reticulação das amostras estudadas.

Ainda referente às Figuras 33, 34 e 35, verifica-se que a natureza do evento térmico de decomposição do expansor químico é determinante para a antecipação

do tempo necessário para reticular o PVC. Nota-se que, em geral, formulações de PVC aditivadas com Azodicarbonamida apresentam antecipação no início da reticulação do PVC, em razão da contribuição intrínseca de energia térmica. Tal fato reduziu a estabilidade térmica da formulação.



Figura 36- Amostras coletadas após o resfriamento do Ensaio de Estabilidade Térmica.

5.2.1 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em amostras de expansores puros e de resina pura, empregando varreduras de temperatura (**Figura 37**) e de tempo (**Figura 38**). Adicionalmente, foram analisadas as amostras contendo os expansores com variação de 0,15; 0,5 e 1,0 phr adicionados a formulação padrão. Obtidas pela Rota B, por meio de varredura de temperatura (**Figura 39**). Para melhor visualização dos picos de decomposição, aplicou-se um processo de suavização (*smooth*) às curvas DTG. Foram identificadas as perdas de massa em cada estágio de decomposição, bem como as temperaturas associadas aos picos observados nas curvas TGA e DTG. Além disso, registrou-se a massa residual próxima à temperatura final do ensaio.

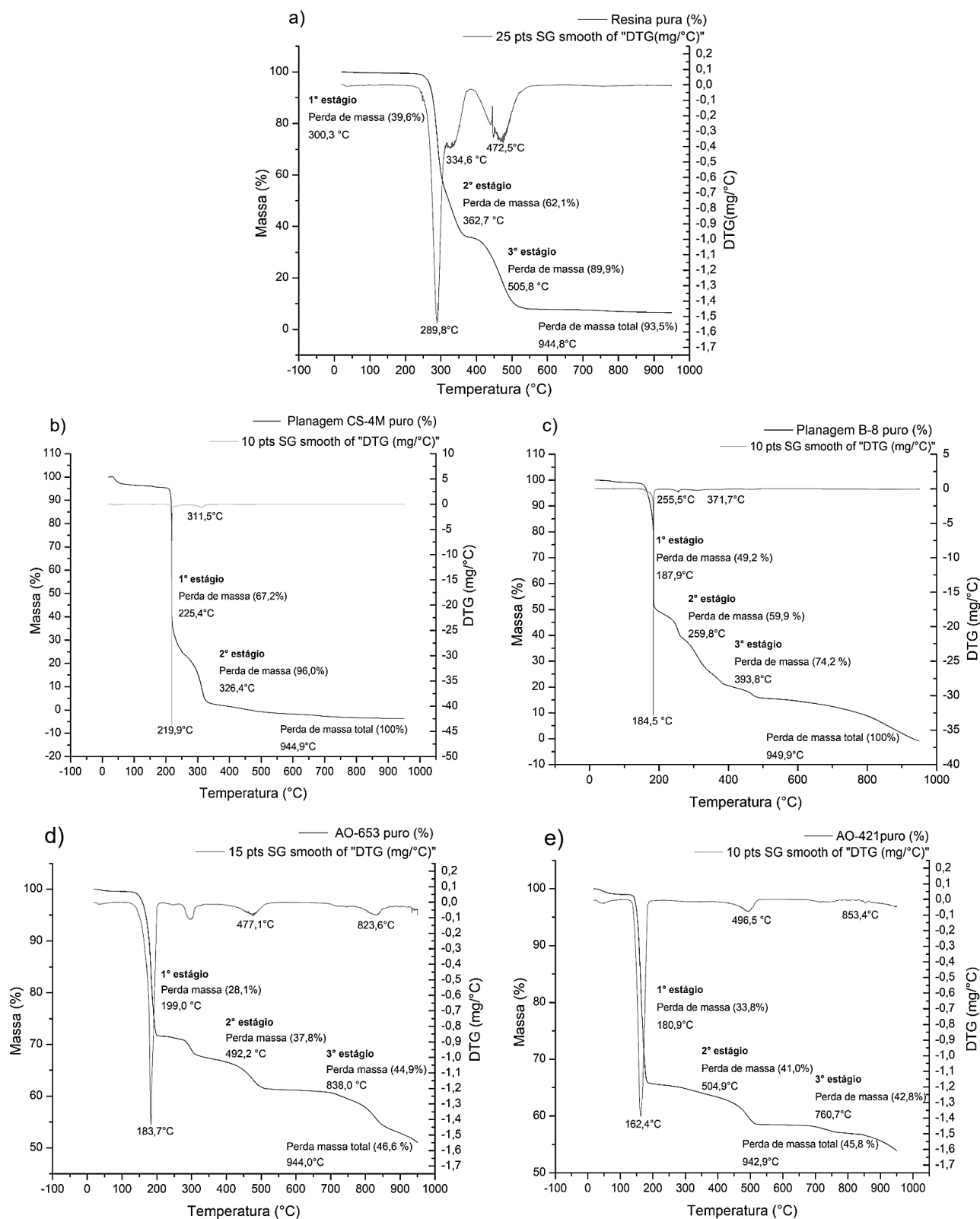


Figura 37- Termogravimetria na resina pura e expansores puros com varredura de temperatura: a) Resina pura; b) Planagem CS-4M puro; c) Planagem B-8 puro; d) AO-653 puro e e) AO-421 puro.

Analisando a **Figura 37**, nota-se que a resina pura de PVC apresentou 3 estágios bem definidos de decomposição. O primeiro ocorreu a 300,3 °C, com perda de massa de 39,6% e pico de DTG em 289,8 °C, provavelmente referente à etapa com liberação de HCl e formação de estruturas poliênicas [43]. O segundo estágio foi registrado a 362,7 °C, elevando a perda acumulada para 62,1%, com pico em 334,6 °C, provavelmente associada à formação de estruturas poliênicas e à continuidade da desidrogenoclorinação [43]. A decomposição mais intensa da cadeia polimérica foi observada posteriormente, atingindo 89,9% de perda de massa a 505,8 °C, com pico em 472,5 °C, caracterizando o avanço da decomposição térmica até a formação de resíduos carbonáceos. Ao final do ensaio, próximo a 944,8 °C, a perda total registrada foi de 93,5%, evidenciando a presença de uma fração residual mais estável.

Nos expansores, os resultados evidenciaram diferenças entre os compostos à base de bicarbonato de sódio e os de azodicarbonamida. O AO-653 apresentou perdas de 28,1% a 199 °C, 37,89% a 492 °C e 44,9% a 838 °C, com finalização do ensaio em 46,6%. O AO-421 apresentou perfil semelhante, com perdas de 33,7% a 181 °C, 41% a 505 °C e 42,8% a 761 °C, resultando em 45,8% no final. A azodicarbonamida Planagem B-8 apresentou perdas mais acentuadas, alcançando 49,2% a 188 °C, 59,9% a 259,8 °C e 74,2% a 393,8 °C, até a completa volatilização da amostra (100%) a 949,9 °C. O Planagem CS-4M apresentou comportamento ainda mais intenso, com 67,2% de perda a 225,4 °C, 96,0% a 326,4 °C e 100% de perda até 944,9 °C. Esses resultados confirmam que os expansores de azodicarbonamida apresentam maior instabilidade térmica e volatilização mais intensa, enquanto os de bicarbonato de sódio apresentam perdas mais graduais e parciais.

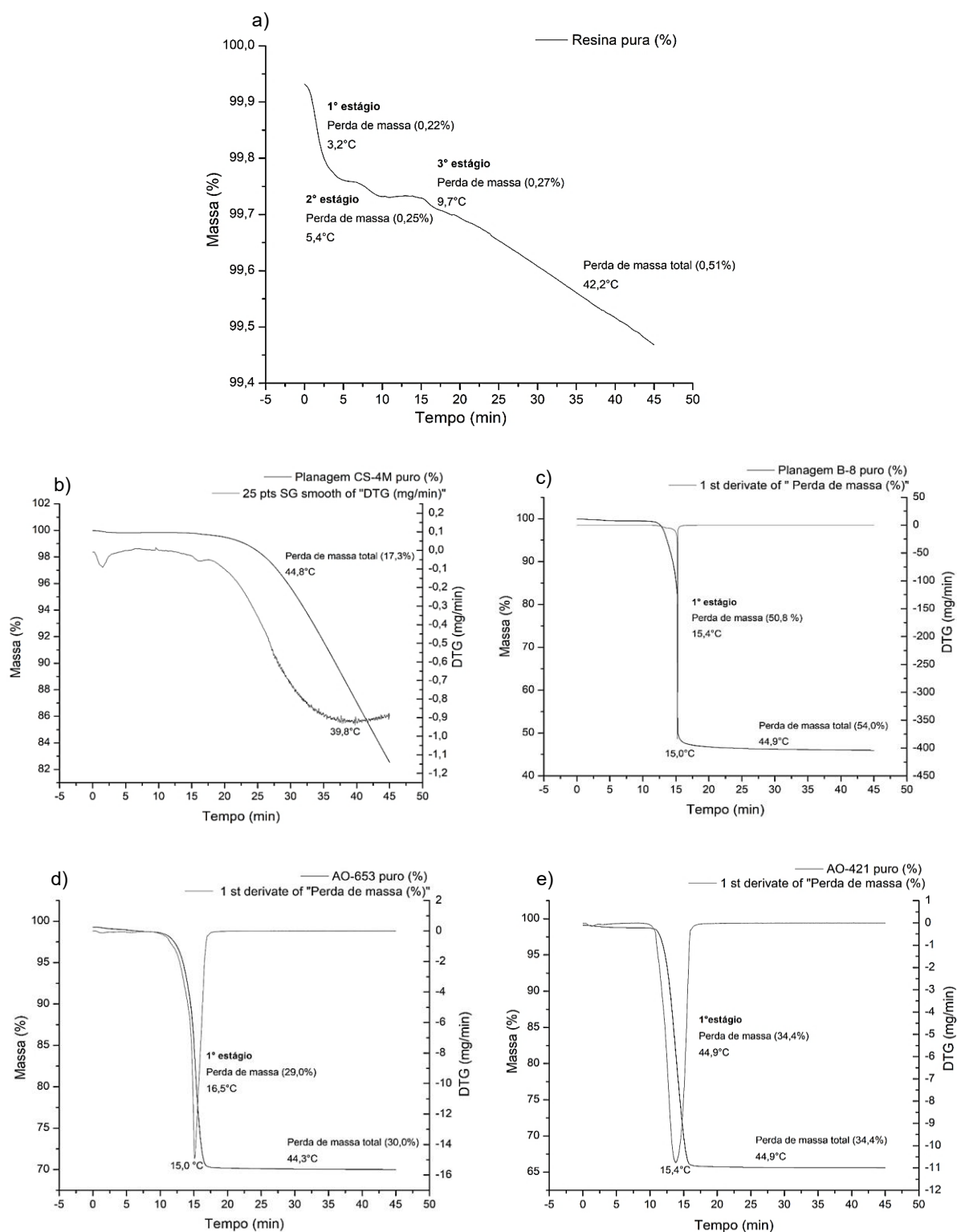
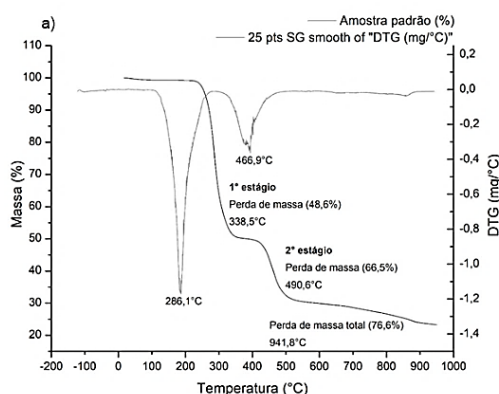


Figura 38- Termogravimetria na resina pura e expansores puros com varredura de tempo: a) Resina pura; b) Planagem CS-4M puro; c) Planagem B-8 puro; d) AO-653 puro e e) AO-421 puro.

Ao analisar a **Figura 38**, nota-se que na condição isotérmica de 180 °C, a resina pura de PVC manteve estabilidade térmica, com perdas de massa praticamente desprezíveis ($\approx 0,5\%$ ao longo de 45 minutos). Esse comportamento confirma que, nessa faixa de temperatura, o material ainda não atinge o estágio crítico de deshidrocloração, permanecendo praticamente inalterado [43]. Ou seja, em aplicações que demandem exposição prolongada nessa condição, o PVC demonstra resistência inicial, sem apresentar liberação significativa de voláteis.

Por outro lado, os expansores químicos apresentaram decomposição rápida e acentuada. Os agentes à base de bicarbonato de sódio (AO-653 e AO-421) iniciaram a liberação de gases logo nos primeiros minutos, com perdas totais de 29,0% e 34,4%, respectivamente. Já os expansores de azodicarbonamida (Planagem B-8 e Planagem CS-4M) exibiram comportamento ainda mais expressivo: o B-8 alcançou perdas superiores a 50% em menos de 20 minutos, enquanto o CS-4M apresentou perda total de 17,3%, com tendência contínua de degradação. Esses resultados reforçam a diferença no mecanismo de liberação de gases, com os expansores apresentando elevada instabilidade em condições isotérmicas moderadas, ao passo que a resina de PVC permanece estável no mesmo intervalo.



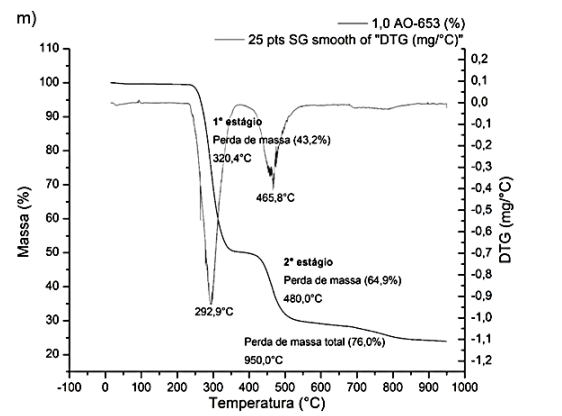
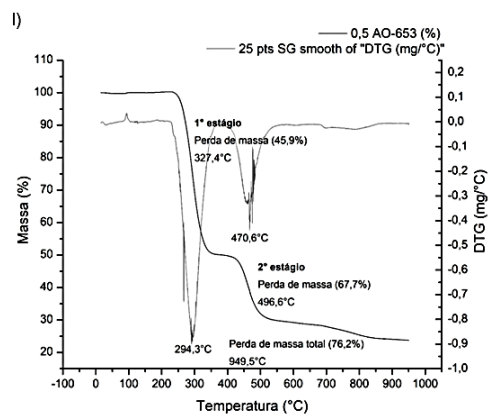
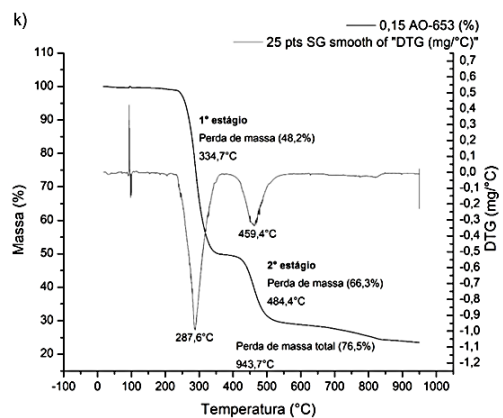
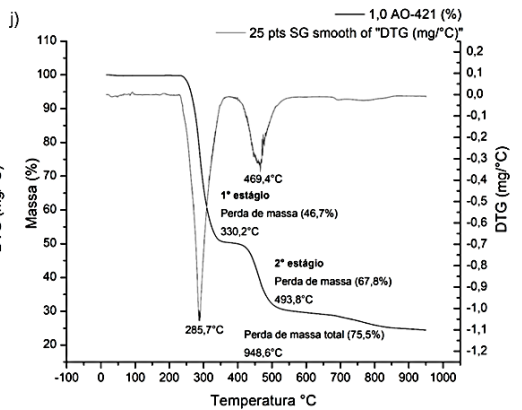
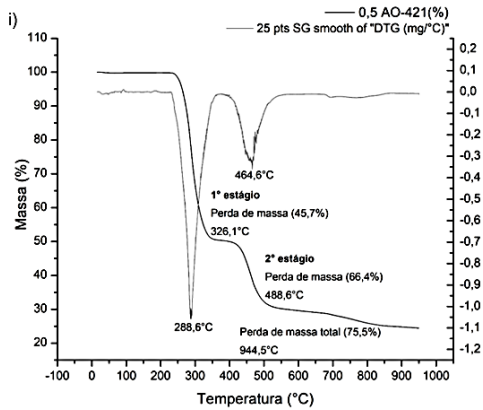
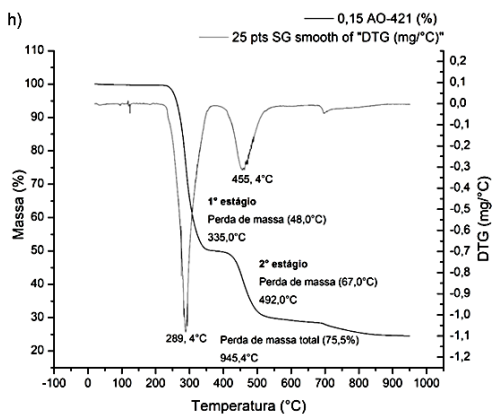
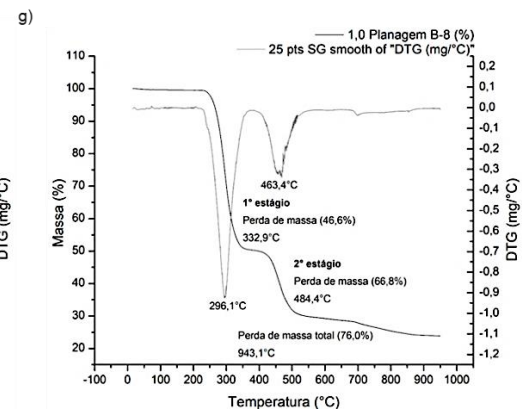
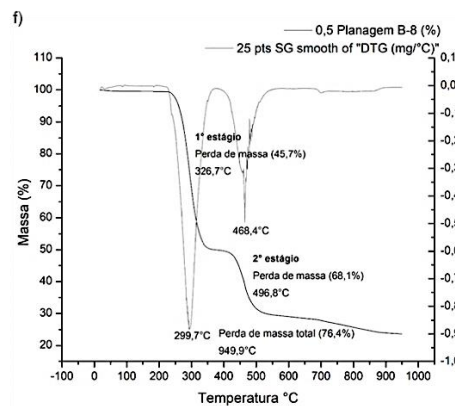
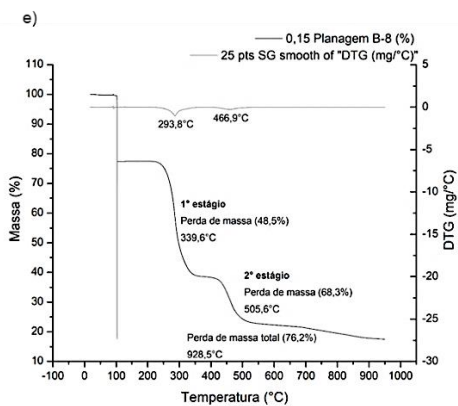
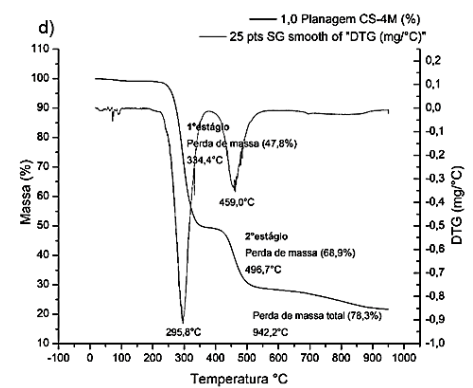
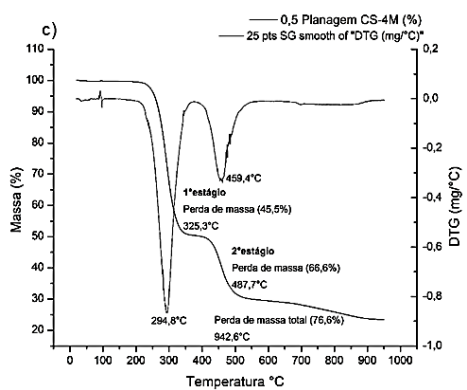
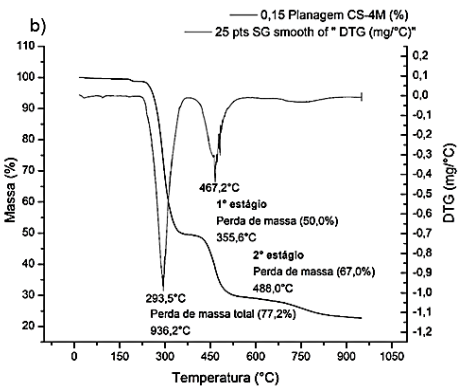


Figura 39- Termogravimetria com varredura de temperatura: a) amostra padrão; b) 0,15 Planagem CS-4M; c) 0,5 Planagem CS-4M; d) 1,0 Planagem CS-4M; e) 0,15 Planagem B-8; f) 0,5 Planagem B-8; g) 1,0 Planagem B-8; h) 0,15 AO-421; i) 0,5 AO-421; j) 1,0 AO-421; k) 0,15 AO-653; l) 0,5 AO-653; m) 1,0 AO-653.

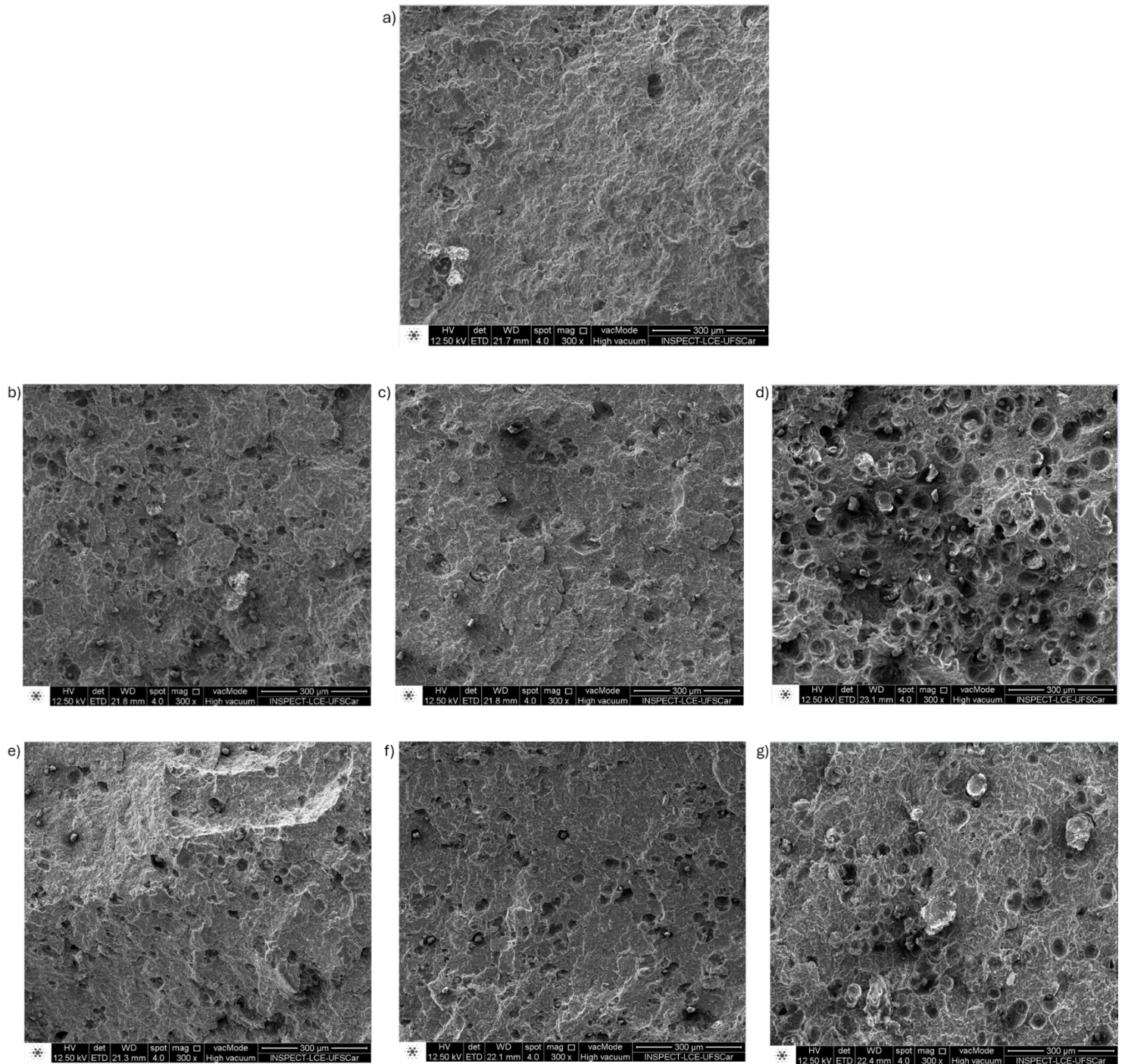
Analisando a **Figura 39**, nota-se que na amostra padrão, todas as curvas TGA/DTG apresentam o mesmo mecanismo típico do PVC, com dois estágios principais: (i) desidrocloração a 338,5 °C, responsável por 48,6 % da perda de massa, e (ii) degradação em 490,6 °C com 66,5% de perda de massa, onde a 941,8°C a perda total é de 76,6°C. O pico da DTG no primeiro estágio se encontra em 286,1°C e, no segundo, em 466,9°C, confirmando que a formulação base possui comportamento térmico compatível com o processamento de PVC, sem eventos antecipados de degradação.

A introdução dos expansores nas três dosagens (0,15; 0,5; 1,0 phr) não altera de forma relevante o perfil global, mas provoca deslocamentos sutis. A Planagem CS-4M (ADC-pura) no 1º estágio tende a se deslocar levemente para temperaturas um pouco mais altas (≈ 325 e 356 °C), mantendo a perda total entre 76 e 78 %. Já a ADC-aditivada (Planagem B-8 booster) preserva o pico da DTG entre (296 e 299 °C) e eleva discretamente o pico do 2º estágio (≈ 495 e 505 °C), sugerindo ligeira melhora de estabilidade térmica. Os expansores à base de bicarbonato de sódio (AO-421 e AO-653) mostram, sobretudo a 1,0 phr, um pequeno adiantamento do 1º estágio (≈ 320 e 335 °C) e um incremento pequeno da fração do 2º estágio (≈ 67 e 69 %), ainda assim, o saldo é equivalente ao da amostra padrão (perda total ~ 75 e 76 %). Assim, dentro de 0,15 e 1,0 phr, os três tipos de expansor preservam a janela térmica da formulação, com ADC + booster ligeiramente mais estável e os bicarbonatos tendendo a antecipar modestamente o início da primeira etapa nas maiores dosagens.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizados ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas amostras (amostra padrão e amostras com variações de 0,15, 0,5 e 1,0 phr dos expansores) previamente plastificadas, oriundas dos rotores acoplados ao

reômetro (Rota B), com o objetivo de caracterizar a morfologia celular resultante deste processamento, as quais podem ser observadas na **Figura 40** e os resultados se encontram na **Tabela 3**.



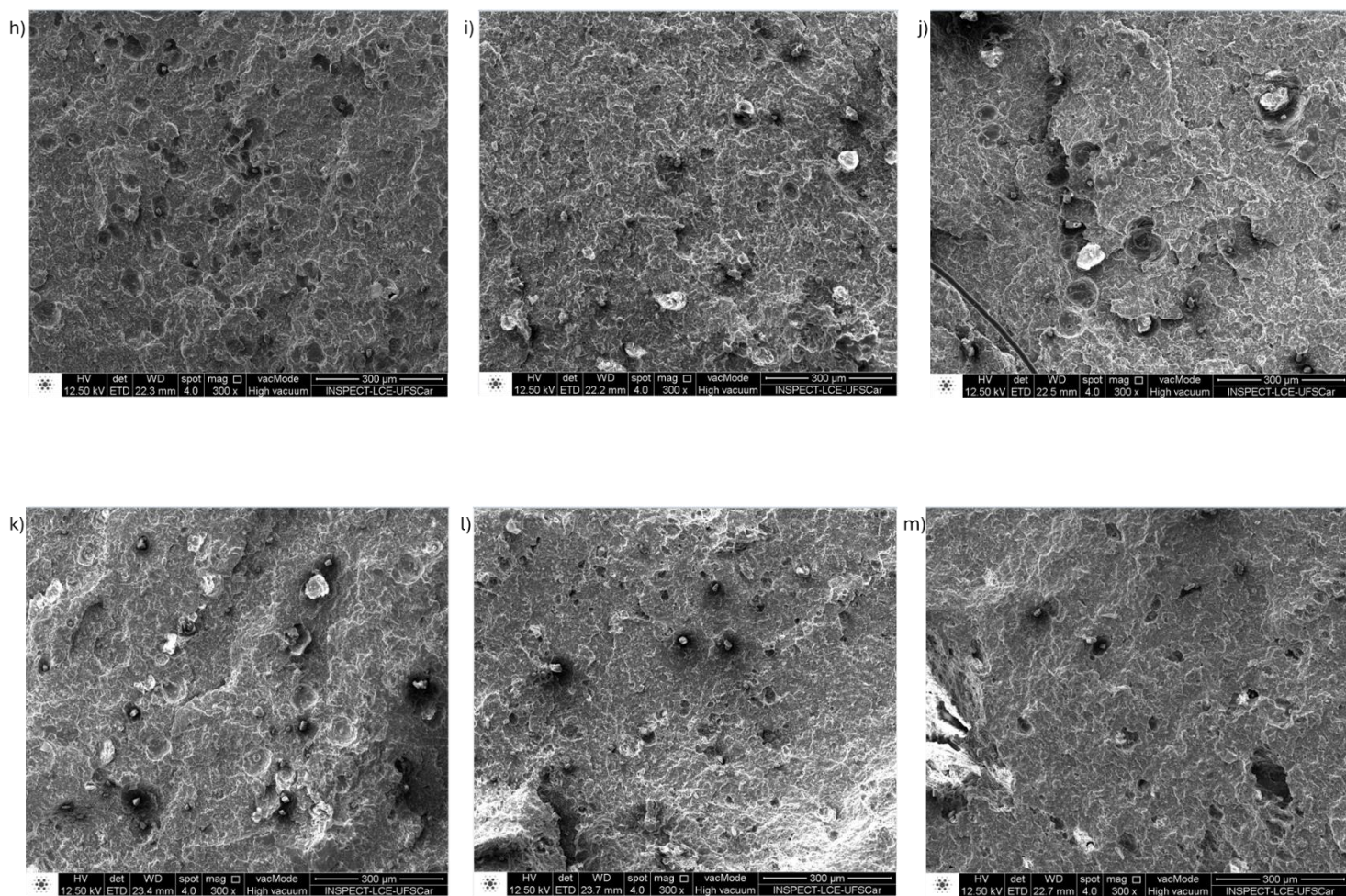


Figura 40- Microscopia Eletrônica de Varredura: a) amostra padrão, b) 0,15 Planagem CS-4M, c) 0,5 Planagem CS-4M, d) 1,0 Planagem CS-4M, e) 0,15 Planagem B-8, f) 0,5 Planagem B-8, g) 1,0 Planagem B-8, h) 0,15 AO-421, i) 0,5 AO-421, j) 1,0 AO-421, k) 0,15 AO-653, l) 0,5 AO-653, m) 1,0 AO-653.

Tabela 3- Raio numérico médio (R_n) das bolhas e a densidade celular obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Amostra	R_n (μm)	Densidade celular = número de células/ mm^2
a) Amostra padrão	-	-
b) 0,15 Planagem CS-4M	$12,9 \pm 5,8$	130
c) 0,5 Planagem CS-4M	$21,1 \pm 9,3$	160
d) 1,0 Planagem CS-4M	$24,4 \pm 8,3$	250
e) 0,15 Planagem B-8	$13,1 \pm 3,91$	90
f) 0,5 Planagem B-8	$17,4 \pm 9,5$	120
g) 1,0 Planagem B-8	$22,5 \pm 8,9$	150
h) 0,15 AO-421	$14,5 \pm 4,0$	60
i) 0,5 AO-421	$16,4 \pm 5,1$	20
j) 1,0 AO-421	$21,6 \pm 3,2$	10
k) 0,15 AO-653	$9,83 \pm 1,34$	30
l) 0,5 AO-653	$9,80 \pm 3,86$	50
m) 1,0 AO-653	$14,05 \pm 6,56$	60

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentados na **Tabela 3**, mostram que a amostra padrão não apresentou formação celular detectável, mantendo uma estrutura compacta e homogênea. A incorporação da azodicarbonamida Planagem CS4M e Planagem B8 promoveu o desenvolvimento de células com diâmetros médios crescentes à medida que aumentava a concentração do agente expander. Para o CS4M, observou-se uma evolução de $12,9 \pm 5,8$ micrômetros na concentração de 0,15 phr para $24,4 \pm 8,3$ micrômetros na concentração de 1,0 phr, acompanhada de elevação expressiva na densidade celular, que atingiu 250 células por milímetro quadrado na maior concentração avaliada, indicando alta eficiência de nucleação. A formulação com Planagem B8 também apresentou incremento progressivo no diâmetro celular, variando de $13,1 \pm 3,91$ micrômetros na concentração de 0,15 phr para $22,5 \pm 8,9$ micrômetros na concentração de 1,0 phr. Entretanto, sua densidade celular foi inferior à do CS4M em todas as concentrações, atingindo, no máximo, 150 células por milímetro

quadrado, o que sugere menor capacidade de nucleação em comparação ao CS4M.

Nesse contexto, os comportamentos identificados nas micrografias de MEV evidenciam que, ao comparar com a **Figura 18**, que contempla os estágios de formação das bolhas, as amostras analisadas se encontram predominantemente no estágio 3, correspondente à consolidação da estrutura celular, uma vez que as células observadas já se apresentam formadas e estabilizadas na matriz polimérica, permitindo avaliar diâmetro médio, densidade celular e homogeneidade morfológica resultante do processamento.

Em contraste, os expansores à base de bicarbonato de sódio, AO421 e AO653, apresentaram desempenho inferior em termos de densidade celular. Embora ambos tenham produzido células com diâmetros crescentes à medida que a concentração aumentava, atingindo $21,6 \pm 3,2$ micrômetros para o AO421 e $14,05 \pm 6,56$ micrômetros para o AO653 na concentração de 1,0 phr, os valores de densidade celular permaneceram significativamente baixos. O AO421 apresentou densidades decrescentes com o aumento da concentração, variando de 60 células por milímetro quadrado na concentração de 0,15 phr para apenas 10 células por milímetro quadrado na concentração de 1,0 phr, evidenciando uma forte redução na eficiência de nucleação. O AO653 apresentou leve aumento na densidade celular, de 30 células por milímetro quadrado para 60 células por milímetro quadrado, ainda muito inferior às formulações com azodicarbonamida.

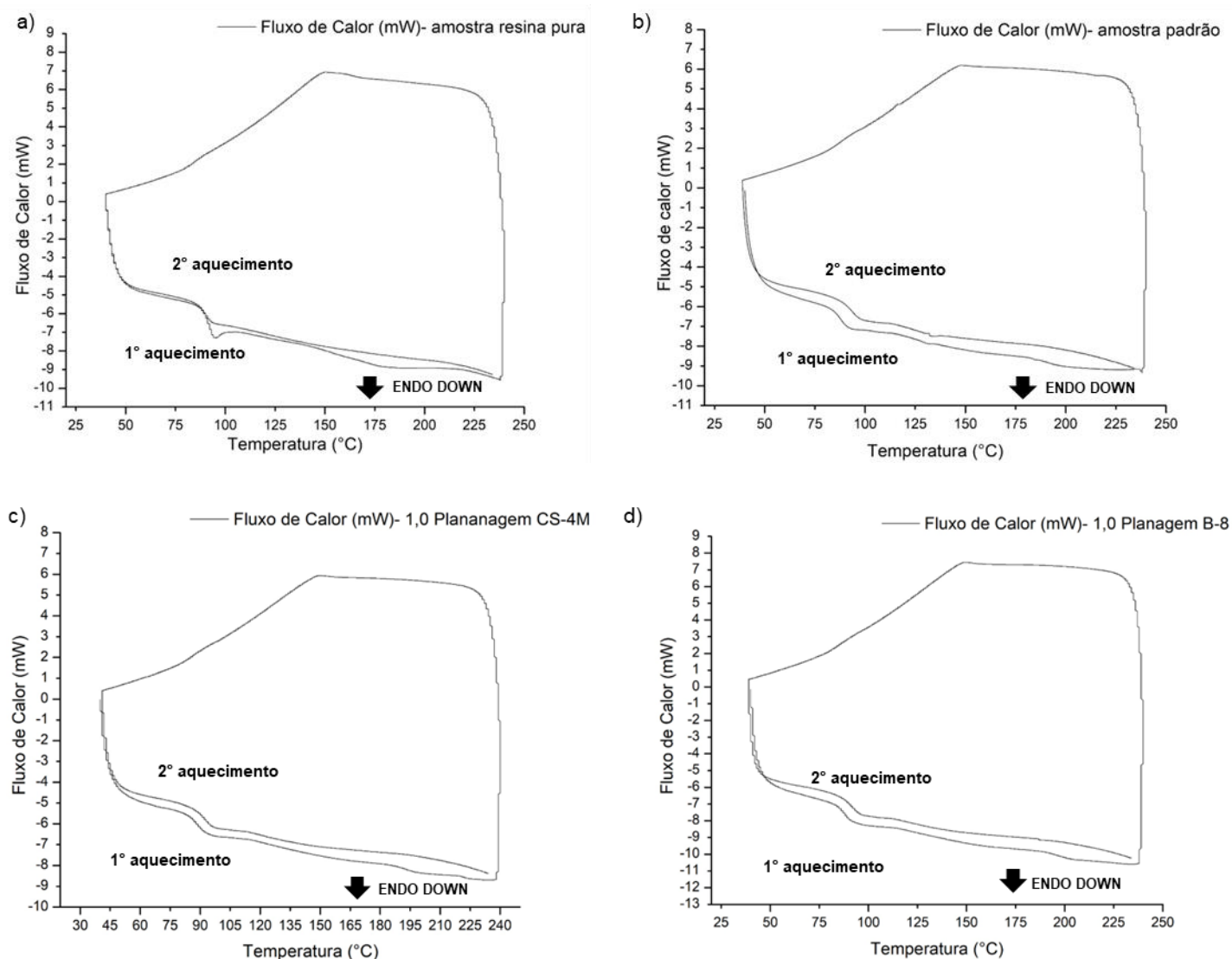
Verifica-se também que os expansores AO-421 e AO-653 apresentam maior heterogeneidade morfológica nas micrografias, com células de tamanhos irregulares e regiões parcialmente colapsadas, o que indica instabilidade no processo de formação da estrutura celular. Esse comportamento pode estar associado à cinética endotérmica de liberação de gás e à interação menos eficiente com a matriz de PVC rígido, resultando em estruturas celulares mais irregulares e com menor densificação.

Assim, os resultados demonstram que, em sistemas de PVC não plastificado, os expansores baseados em azodicarbonamida, especialmente o Planagem CS4M, apresentam melhor equilíbrio entre crescimento e densidade celulares, produzindo espumas mais homogêneas e de melhor qualidade

morfológica. Por outro lado, os expansores à base de bicarbonato de sódio geram estruturas com baixa densidade celular e ampla variação no tamanho celular, o que limita seu desempenho como agentes expansores nas condições avaliadas.

5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizados para a amostra padrão, para as formulações com 1 phr dos diferentes agentes expansores e para a resina pura. As curvas DSC correspondentes encontram-se representadas na **Figura 41**. Os resultados obtidos estão consolidados na **Tabela 4**.



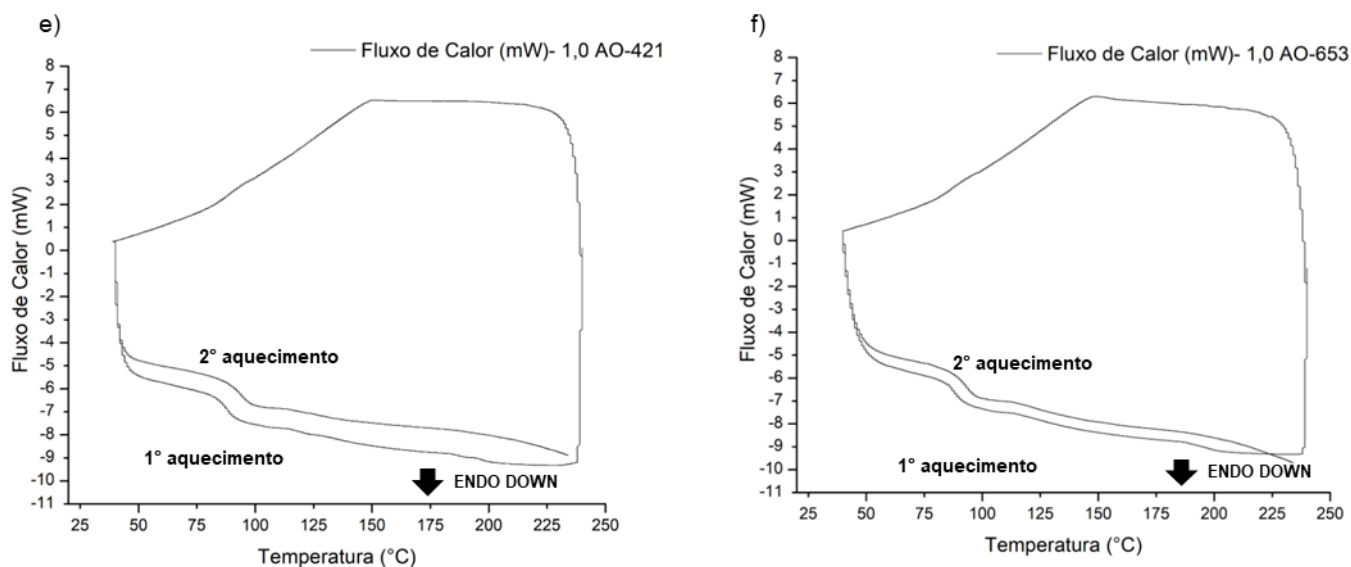


Figura 41- Calorimetria Exploratória Diferencial: a) resina pura, b) amostra padrão, c) 1,0 Planagem CS-4M, d) 1,0 Planagem B-8, e) 1,0 AO-421, f) 1,0 AO-653.

Tabela 4- Resultados obtidos dos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial.

Amostra	Tg (°C) (1º aquecimento)	Entalpia de fusão (1º aquecimento) (ΔH_{fus}) ($\frac{J}{g}$)	Temperatura de fusão (°C) (1º aquecimento)	Tg (°C) (2º aquecimento)
Amostra padrão	87,5	1,2	185	93,4
1,0 Planagem CS-4M	88,4	0,5	187	91,7
1,0 PLANAGEM B-8	88,2	1,0	189	92,0
1,0 AO-421	87,7	0,6	188	94,3
1,0 AO-653	87,8	0,7	189	92,9
Resina pura	87,5	5,0	190	89,9

Observando a **Tabela 4**, nota-se que, analisando o segundo aquecimento, a Tg do PVC é pouco alterada pela formulação padrão, assim como pela adição dos expansores. Além disso, no segundo aquecimento, o PVC perde sua capacidade de cristalizar.

Em relação à entalpia de fusão, que está ligada à quantidade de regiões cristalinas no material, a resina pura apresentou o maior valor (5,0 J/g), como esperado para um PVC sem modificações. A amostra padrão já apresentou uma entalpia menor (1,2 J/g), e essa redução foi ainda mais acentuada nas formulações contendo agentes expansores (0,5 J/g, 1,0 J/g, 0,6 J/g e 0,7 J/g para 1,0 phr de Planagem CS-4M, Planagem B-8, AO-421 e AO-653, respectivamente). Esses resultados indicam que a incorporação de aditivos e, posteriormente, de agentes expansores interrompe o empacotamento regular das cadeias, dificultando a formação de domínios cristalinos e reduzindo a fração de regiões capazes de fundir durante o aquecimento, o que leva à diminuição da cristalinidade [44], [45]. Além disso, observou-se um leve aumento da Tg do PVC no segundo aquecimento nas formulações. Adicionalmente, no segundo aquecimento não foi observado nenhum evento térmico discernível associado à fusão.

5.2.4 – Determinação do valor K

A viscosidade relativa de cinco amostras foi determinada com base no tempo de escoamento de soluções poliméricas preparadas com resina de PVC pura, resina com Planagem CS-4M, resina com Planagem B-8, resina com AO-421 e resina com AO-653, todas previamente plastificadas com rotores acoplados ao equipamento Reômetro Brabender.

A viscosidade relativa, definida como a razão entre o tempo de escoamento da solução polimérica e o do solvente puro, fornece uma estimativa da influência da dissolução do polímero e dos aditivos sobre o comportamento hidrodinâmico das cadeias individuais em solução. A concentração da solução utilizada foi de 0,005 g/mL, com base na massa de PVC presente na amostra. Com base nos resultados obtidos, foi determinado o valor K de cada formulação por meio da **Equação 16**, conforme especificado na norma ABNT NBR 13610:1996 – “Resinas de PVC – Determinação do valor K”. Todas as análises foram conduzidas em duplicata. A **Tabela 5** consolida os resultados experimentais, incluindo o cálculo do desvio padrão dos valores de K, com base nas médias obtidas em relação à amostra de referência (resina pura).

$$\text{Valor } K = \frac{1,5 \log \eta_r - 1 \pm \sqrt{1 + \left(\frac{2}{\beta} + 2 + 1,5 \log \eta_r\right) \times 1,5 \log \eta_r}}{150 + 300 \beta} \quad (16)$$

Onde:

β = concentração em g/cm^3 do poli(cloreto de vinila) na solução;

η_r = viscosidade relativa.

Tabela 5- Resultados da viscosidade relativa e da determinação do valor K.

Amostra	Medidas do tempo de escoamento da solução (t e t_0)				η_r	Valor K	Média Valor K	Desvio padrão Valor K
	1	2	3	Média				
Branco (t_0)	50,6	50,5	50,5	50,5	-	-	-	-
Resina pura	76,8	76,9	76,8	76,8	1,5	64,7	65,2	0,7
	77,8	77,9	77,7	77,8	1,5	65,7		
Resina + Planagem CS-4M	78,3	78,2	78,3	78,3	1,5	66,4	66,6	0,28
	78,8	78,7	78,7	78,7	1,6	66,8		
Branco (t_0)	50,3	50,2	50,3	50,3	-	-	-	-
Resina + Planagem B-8	78,3	78,4	78,5	78,4	1,5	66,8	66,7	0,14
	78,1	78,0	78,1	78,1	1,5	66,6		
Resina + AO-421	77,7	77,8	77,9	77,8	1,5	66,1	66	0,14
	77,8	77,9	77,8	77,8	1,5	65,9		
Resina + AO-653	78,0	78,0	78,1	78,0	1,5	65,8	66	0,21
	77,9	77,9	77,8	77,9	1,5	66,1		

Com base nos dados apresentados na **Tabela 5**, observa-se que os valores K das amostras aditivadas permaneceram próximos aos da amostra padrão (resina pura), cuja média foi de 65,2. As variações encontradas foram discretas, com médias entre 65,95 e 66,7 e desvios-padrão ainda mais baixos, entre 0,14 e 0,28, em comparação ao desvio da amostra padrão (0,7). Esses resultados indicam que

a adição dos expansores AO-653, AO-421, Planagem CS-4M e Planagem B-8 não promoveu degradação significativa da cadeia polimérica do PVC durante a incorporação. Assim, em geral, a massa molar da resina do PVC é preservada pela espumação. Esta investigação buscou verificar se subprodutos ácidos da decomposição desses expansores químicos poderiam estimular a deshidrocloração (geração de HCl) do PVC.

5.2.5 Densidade

Com o objetivo de avaliar o desempenho dos agentes expansores na formulação padrão de PVC, foi realizada a análise de densidade dos corpos de prova provenientes do processo de plastificação. Os ensaios de densidade foram conduzidos em triplicata para cada amostra, assegurando a confiabilidade e a repetibilidade dos dados. Os resultados obtidos encontram-se organizados na **Tabela 6**. O percentual de expansão foi calculado com base na **Equação 17**.

$$\% \text{ Expansão} = \left[1 - \left(\frac{\text{Densidade da amostra}}{\text{Densidade da amostra padrão}} \right) \right] * 100 \quad (17)$$

Tabela 6- Resultados de Densidade.

Amostra	Densidade ($\frac{g}{cm^3}$)	Desvio Padrão	Percentual de expansão	Desvio padrão
Amostra padrão	1,4	0,01	-	-
0,15 Planagem CS-4M	1,40	0,01	1,4%	0,01
0,5 Planagem CS-4M	1,34	0,01	4,8%	0,00
1,0 Planagem CS-4M	1,26	0,01	10,5%	0,01
0,15 Planagem B-8	1,38	0,01	1,8%	0,01
0,5 Planagem B-8	1,37	0,02	2,7%	0,02
1,0 Planagem B-8	1,35	0,02	4,3%	0,02
0,15 AO-421	1,40	0,01	0,6%	0,00
0,5 AO-421	1,42	0,00	-0,8%	0,00
1,0 AO-421	1,41	0,02	-0,2%	0,02

0,15 AO-653	1,40	0,00	0,7%	0,00
0,5 AO-653	1,39	0,02	1,0%	0,02
1,0 AO-653	1,43	0,02	-1,0%	0,02

Analisando a **Tabela 6**, de modo geral, os agentes expansores à base de azodicarbonamida (Planagem CS-4M e Planagem B-8) apresentaram maior desempenho de expansão em comparação aos agentes à base de bicarbonato de sódio (AO-421 e AO-653), isso se explica pois como visto anteriormente, a azodicarbonamida é mais eficiente porque sua decomposição exotérmica e autocatalítica (início em aproximadamente 169 °C; com *boosters* ajustando para 155–200 °C) fica alinhada à faixa de temperatura de processamento do PVC (aproximadamente 180 °C), garantindo formação de gás sustentada e rápida. Além disso, gera grande volume de gases (N₂) e resíduos nucleantes (urazol/hidrazodicarbonamida), resultando em maior densidade celular e maior uniformidade. Já o bicarbonato de sódio é endotérmico, costuma exigir ativador e tem concentração crítica mais alta, liberando essencialmente CO₂/H₂O, formando Na₂CO₃. Conforme observado nos resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura apresentou raios numéricos médios menores se comparados aos da azodicarbonamida e menores valores de densidade celular.

Mesmo com concentrações de 0,5 e 1,0 PHR, os bicarbonatos não apresentaram expansão significativa, inclusive apresentando valores negativos, o que demonstra a ineficiência do bicarbonato de sódio na solução proposta. Em síntese, os dados sugerem que agentes à base de azodicarbonamida são mais indicados, por apresentarem maior potencial de expansão, sendo, contudo, necessário identificar a faixa ideal de concentração para evitar efeitos indesejados. Já os bicarbonatos se mostraram inadequados nas condições de plastificação empregadas, o que pode exigir ajustes de processo ou sinergia com outros aditivos para otimizar seu desempenho.

5.2.6 Teor de cinzas

A **Tabela 7** apresenta os valores obtidos para o teor de cinzas da amostra padrão e das amostras com 0,15; 0,5 e 1,0 phr dos expansores, determinados após a queima controlada dos corpos de prova em mufla, em duplicata. Essa análise visa quantificar a fração inorgânica residual em cada amostra, sendo um parâmetro relevante para a avaliação da composição e do comportamento térmico dos materiais testados. Os resultados permitem comparar o impacto dos diferentes aditivos e das concentrações utilizados nas formulações sobre o conteúdo de resíduos sólidos, fornecendo subsídios para a interpretação da estabilidade térmica e da presença de cargas ou impurezas minerais associadas.

Tabela 7- Resultado Teor de cinzas.

Amostra	Teor de cinzas (%)	Desvio padrão
Amostra padrão	9,7	0,0
0,15 Planagem CS-4M	9,4	0,2
0,5 Planagem CS-4M	9,4	0,1
1,0 Planagem CS-4M	9,2	0,0
0,15 Planagem B-8	9,2	0,0
0,5 Planagem B-8	9,4	0,1
1,0 Planagem B-8	9,1	0,2
0,15 AO-421	9,4	0,0
0,5 AO-421	9,6	0,0
1,0 AO-421	9,6	0,0
0,15 AO-653	8,7	0,2
0,5 AO-653	9,7	0,1
1,0 AO-653	8,4	0,8

Na **Tabela 7**, a amostra padrão apresentou o maior teor de cinzas (9,7%), sugerindo uma maior fração de resíduos inorgânicos remanescentes após a queima. Já a amostra contendo 1 PHR de AO-653, apresentou o menor teor de cinzas (8,4%) e o maior desvio padrão (0,8), indicando possível heterogeneidade na distribuição do aditivo ou na queima do corpo de prova.

Em relação às amostras contendo expansores à base de bicarbonato, observou-se um comportamento distinto. As amostras contendo 0,5 phr de AO-421

(9,6%) e 1,0 phr de AO-421 (9,6%) apresentaram teores de cinzas elevados e consistentes, o que é coerente com a decomposição térmica dos bicarbonatos, que geram resíduos sólidos minerais como carbonatos. No entanto, a amostra com 1,0 phr de AO-653 apresentou o menor teor de cinzas e a maior variabilidade, o que pode indicar instabilidade ou menor eficiência na incorporação do aditivo.

Por outro lado, as formulações com azodicarbonamida (Planagem CS-4M e B-8) apresentaram teores de cinzas ligeiramente inferiores e menos variáveis, entre 9,1% e 9,4%. Esses resultados são compatíveis com a decomposição exotérmica da azodicarbonamida, que tende a gerar menos resíduos sólidos do que o bicarbonato de sódio.

Esses resultados reforçam a importância da escolha do tipo e da concentração do aditivo na composição do PVC plastificado, pois influenciam diretamente o conteúdo residual após a degradação térmica.

5.3 Manufatura dos Tubos e Caracterização

A **Figura 42** apresenta os tubos obtidos após a etapa de manufatura. A amostra contendo o expansor AO-421 foi excluída do comparativo, uma vez que, durante o processamento, não foi possível estabilizar a extrusora nem coletar amostras adequadas, devido à ocorrência de numerosos furos ao longo do tubo, o que resultou em descontinuidade do processo produtivo. Além disso, apenas formulações com 0,15 phr dos agentes expansores foram testadas em escala industrial, devido aos resultados de expansão obtidos em escala laboratorial mencionados anteriormente.

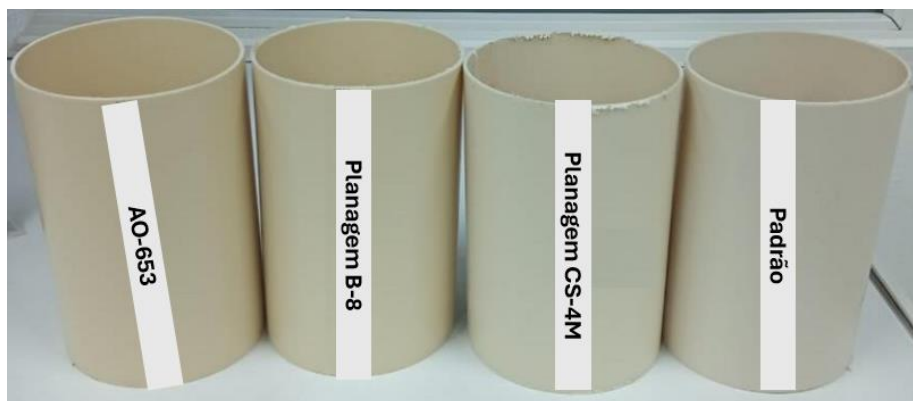


Figura 42- Amostras manufaturadas.

Após a manufatura dos tubos, foram realizados ensaios de densidade pelo mesmo método abordado no **tópico 5.2.5** e estão apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8- Ensaio de densidade em tubos manufaturados.

Amostra	Densidade ($\frac{g}{cm^3}$)	Desvio Padrão	Percentual de expansão	Desvio padrão
Amostra padrão	1,48	0,00	-	-
0,15 Planagem CS-4M	1,37	0,00	7,8%	0,00
0,15 Planagem B-8	1,44	0,00	2,9%	0,00
0,15 AO-653	1,49	0,00	-0,7%	0,00

As análises de densidade e do percentual de expansão (**Tabela 8**) indicam variações significativas entre as formulações testadas com diferentes agentes expansores. A amostra padrão apresentou densidade de $1,48 \text{ g/cm}^3$ e foi tomada como referência (0% de expansão). A amostra com adição de 0,15 phr do expansor Planagem CS-4M (azodicarbonamida) apresentou a maior redução de densidade, com expansão de 7,8%, evidenciando sua eficiência como agente expansor. A amostra à base de azodicarbonamida, com 0,15 phr de Planagem B-8, apresentou expansão mais discreta, de 2,9%, ainda assim com redução de densidade em relação ao padrão. Já a amostra com 0,15 phr do AO-653 (bicarbonato de sódio) apresentou densidade ligeiramente superior à da amostra padrão ($1,49 \text{ g/cm}^3$), indicando ausência de expansão. Esses resultados evidenciam que, nas condições testadas, os expansores à base de azodicarbonamida apresentaram desempenho superior ao promover expansão controlada e tecnicamente viável para aplicação.

O dimensional dos tubos foi avaliado com base nos requisitos da norma ABNT NBR 5688, considerando as cotas críticas especificadas para tubos com diâmetro nominal de 100 mm. Essa verificação teve como objetivo assegurar que os ensaios mecânicos subsequentes não fossem comprometidos por eventuais não conformidades dimensionais. Para essa classe de tubos, foram inspecionadas as seguintes medidas: diâmetro externo médio e espessura mínima da parede, observando-se os limites de tolerância estabelecidos pela norma. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente de 22,4 °C, com a análise de três seções distintas de cada amostra. A **Tabela 9** apresenta os resultados da espessura de parede e a **Tabela 10** os resultados de diâmetro externo.

Tabela 9- Espessura de parede: amostras manufaturadas.

Amostra	Seção do tubo	Espessura da Parede 1,80 + 0,4 mm		Resposta
		Mínima	Máxima	
Amostra padrão	1	1,80	1,91	Conforme norma
Amostra padrão	2	1,81	2,00	
Amostra padrão	3	1,81	1,95	
0,15 Planagem CS-4M	1	1,80	1,90	
0,15 Planagem CS-4M	2	1,80	1,92	
0,15 Planagem CS-4M	3	1,81	1,92	
0,15 Planagem B-8	1	1,80	1,90	
0,15 Planagem B-8	2	1,82	1,90	
0,15 Planagem B-8	3	1,80	1,90	
0,15 AO-653	1	1,83	1,90	
0,15 AO-653	2	1,85	1,95	
0,15 AO-653	3	1,85	1,92	

Tabela 10- Diâmetro externo: amostras manufaturadas.

Amostra	Seção do tubo	Diâmetro Externo 101,6 + 0,4 mm	Resposta
		Média	
Amostra padrão	1	101,7	Conforme norma
Amostra padrão	2	101,7	
Amostra padrão	3	101,7	
0,15 Planagem CS-4M	1	101,6	
0,15 Planagem CS-4M	2	101,6	
0,15 Planagem CS-4M	3	101,6	
0,15 Planagem B-8	1	101,6	
0,15 Planagem B-8	2	101,6	
0,15 Planagem B-8	3	101,6	
0,15 AO-653	1	101,7	
0,15 AO-653	2	101,7	
0,15 AO-653	3	101,7	

Conforme observado nas **Tabelas 9 e 10**, os resultados dimensionais estão em conformidade com a norma.

O primeiro ensaio de desempenho realizado foi o de Determinação de Ponto de Amolecimento (Vicat). Conforme estabelecido na ABNT NBR 5688, tem por objetivo determinar a temperatura de amolecimento do PVC. Esse teste mede a temperatura na qual uma agulha padrão penetra uma profundidade específica no corpo de prova sob uma carga determinada. Ele é fundamental para avaliar a resistência térmica do material e garantir que o tubo mantenha suas propriedades mecânicas em condições de temperatura elevadas. O resultado do ensaio auxilia na verificação da conformidade do composto com os requisitos de desempenho para aplicações hidráulicas. A norma determina que o composto empregado na fabricação dos tubos de PVC deve ter ponto de amolecimento “Vicat” igual ou superior a 79 °C. Seguindo o padrão estabelecido pela ABNT NBR NM 82, o teste deve ser realizado, no mínimo, em três corpos de prova. A **Tabela 11** apresenta os resultados obtidos.

Tabela 11- Ensaio de Determinação do Ponto de Amolecimento Vicat: amostras manufaturadas.

Amostra	Temperatura (°C)				Resposta
	1	2	3	Média	
Amostra padrão	79,3	79	79	79,1 ± 0,2	Conforme
0,15 Planagem CS-4M	79	78,8	78,6	78,8 ± 0,2	Não-conforme
0,15 Planagem B-8	79,8	79,4	79,2	79,5 ± 0,3	Conforme
0,15 AO-653	79	78,8	78,6	78,8 ± 0,2	Não-conforme

Com base nos dados apresentados na **Tabela 11**, observa-se que apenas duas das quatro amostras avaliadas no ensaio de ponto de amolecimento Vicat atenderam ao requisito mínimo de 79 °C estabelecido pela norma ABNT NBR 5688. A amostra padrão, composta por PVC convencional para esgoto (padrão), e a amostra que contém o expansor Planagem B-8 (à base de azodicarbonamida), foram aprovadas, apresentando médias de 79,1 °C e 79,5 °C, respectivamente. Por outro lado, as amostras 0,15 Planagem CS-4M e 0,15 AO-653 foram reprovadas, com médias de 78,8 °C. Os resultados sugerem que a escolha do expansor influencia diretamente a resistência térmica do composto, com a azodicarbonamida (em especial o Planagem B-8) apresentando melhor desempenho térmico em comparação ao bicarbonato de sódio.

Posteriormente, realizou-se o ensaio de pressão hidrostática interna de curta duração, conforme descrito na ABNT NBR 5688, com o objetivo de avaliar a integridade dos tubos de PVC quando submetidos a uma pressão interna elevada por 6 minutos. Esse teste é realizado com corpos de prova preenchidos com água à temperatura ambiente ou controlada, aplicando-se uma pressão definida conforme o diâmetro nominal e a classe do tubo. Durante o ensaio, o tubo não deve apresentar vazamentos, fissuras ou rompimentos. A aprovação neste teste confirma a resistência imediata do produto à pressão interna, requisito fundamental para sua aplicação em sistemas de condução hidráulica sob pressão. Os tubos de PVC devem resistir a uma pressão hidrostática interna decorrente da aplicação de uma tensão circunferencial de ruptura (σ_r) de 33,4 MPa, na temperatura de 20 (+ 3 / - 2) °C, durante um período de 6 minutos, sem romper. De acordo com a ABNT

NBR 5683, devem ser ensaiados três corpos de prova. O teste foi realizado a 20,5 °C. A **Tabela 12** apresenta os resultados.

Tabela 12- Pressão Hidrostática Interna de Curta Duração: tubos manufaturados.

Amostra	Seção do tubo	Tempo (min)	Resposta
Amostra padrão	1	8	Conforme
Amostra padrão	2	8	
Amostra padrão	3	8	
0,15 Planagem CS-4M	1	8	
0,15 Planagem CS-4M	2	7	
0,15 Planagem CS-4M	3	7	
0,15 Planagem B-8	1	8	
0,15 Planagem B-8	2	7	
0,15 Planagem B-8	3	8	
0,15 AO-653	1	8	
0,15 AO-653	2	9	
0,15 AO-653	3	8	

Com base nos resultados apresentados na **Tabela 12**, todas as amostras avaliadas no ensaio de pressão hidrostática interna de curta duração atenderam aos critérios estabelecidos pela ABNT NBR 5688. As seções dos tubos resistiram à pressão correspondente à tensão circunferencial de 33,4 MPa por, no mínimo, 7 minutos — superando o tempo mínimo exigido de 6 minutos, mesmo com variações entre as amostras. A amostra padrão e as amostras que continham expansores distintos (azodicarbonamida CS-4M e B-8 e bicarbonato de sódio AO-653) não apresentaram falhas estruturais, como vazamentos ou rupturas. Esses resultados indicam que todas as formulações testadas possuem resistência mecânica imediata adequada e são consideradas conformes para aplicações hidráulicas sob pressão.

O último ensaio mecânico realizado foi o de Determinação da Classe e da Rigidez, conforme descrito na ABNT NBR 5688. Este ensaio tem como objetivo

avaliar a resistência à deformação dos tubos de PVC sob esforços externos, simulando condições de uso em instalações subterrâneas. O teste consiste na aplicação de uma carga constante sobre o corpo de prova, com a medição da deformação radial, a partir da qual se calcula a rigidez. Os tubos de PVC da série normal, nos diâmetros nominais DN 100, DN 150 e DN 200, devem apresentar rigidez mínima de 1 500 Pa na seção transversal. O ensaio deve ser realizado à temperatura de $20 \pm 3 / -2$ °C, e os corpos de prova devem suportar uma deformação diametral de 30% sem apresentar quaisquer sinais de trincas, rasgos ou quebras. A realização do ensaio deve seguir os critérios estabelecidos na ABNT NBR 9053, sendo obrigatória a avaliação de três corpos de prova por amostra. Esse ensaio é essencial para garantir que os tubos mantenham sua integridade estrutural quando expostos a cargas externas durante o uso. Os ensaios foram realizados a 22 °C, e os resultados estão apresentados na **Tabela 13**.

Tabela 13- Ensaio de Determinação de Classe e Rigidez para tubos manufaturados.

Amostra	Seção do tubo	Classe e Rigidez (Pa)	Deformação Diametral (30%)	Resposta
Amostra padrão	1	1540	Não apresentou qualquer sinal de trinca ou quebra	Conforme
Amostra padrão	2	1649		Conforme
Amostra padrão	3	1554		Conforme
0,15 Planagem CS-4M	1	1503	Não apresentou qualquer sinal de trinca ou quebra	Conforme
0,15 Planagem CS-4M	2	1496		Não conforme
0,15 Planagem CS-4M	3	1506		Conforme
0,15 Planagem B-8	1	1606	Não apresentou qualquer sinal de trinca ou quebra	Conforme
0,15 Planagem B-8	2	1602		Conforme
0,15 Planagem B-8	3	1615		Conforme
0,15 AO-653	1	1493	Não apresentou qualquer sinal de trinca ou quebra	Não conforme
0,15 AO-653	2	1483		Não conforme
0,15 AO-653	3	1491		Não conforme

Com base nos resultados apresentados na **Tabela 13**, observa-se que a maioria das amostras avaliadas no ensaio de classe e rigidez atende aos requisitos estabelecidos pela ABNT NBR 5688, que exige rigidez mínima de 1.500 Pa para

tubos da série normal com diâmetro nominal de 100 mm, além da capacidade de suportar deformação diametral de 30% sem apresentar trincas ou quebras. A amostra com expansor Planagem B-8 apresentou conformidade em todas as seções, com valores de rigidez superiores ao mínimo exigido e comportamento estrutural satisfatório. A amostra com expansor Planagem CS-4M apresentou uma não conformidade pontual na seção 2, com rigidez ligeiramente abaixo do limite (1.496 Pa), indicando leve oscilação no desempenho. Já a amostra com expansor AO-653 à base de bicarbonato de sódio não se comportou de forma consistente em todas as seções, apresentando valores de rigidez entre 1.483 Pa e 1.493 Pa, o que demonstra desempenho estrutural insuficiente para essa aplicação. Esses resultados reforçam a influência do tipo de expansor na rigidez do tubo, com os compostos com azodicarbonamida sendo os mais eficazes.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho foi desenvolvido sob uma perspectiva ambiental, considerando a importância de estratégias que promovam o uso mais racional da resina de PVC em aplicações em grande escala. Nesse contexto, buscou-se empregar a espumação química como alternativa para reduzir o consumo de matéria-prima por meio da diminuição controlada da densidade do composto, sem comprometer os requisitos técnicos da ABNT NBR 5688. Para isso, avaliou-se a incorporação de agentes expansores em formulação comercial de PVC rígido para esgoto, utilizando azodicarbonamida (ADC) (pura e aditivada) e bicarbonatos de sódio (AO-421 e AO-653), nas proporções de 0,15 a 1,0 phr. O estudo foi conduzido de forma integrada, abrangendo etapas laboratoriais de caracterização reológica, térmica e morfológica (reômetro de torque, TGA/DSC, MEV, densidade), seguidas da manufatura de tubos em escala industrial e da avaliação de desempenho final (Vicat, PHI, rigidez e aparência).

Os resultados demonstraram que ambos os expansores contribuíram para reduzir o esforço de extrusão, indicando que a liberação gasosa auxilia na diminuição da resistência de processamento e na melhora do escoamento do material fundido. Entretanto, as formulações com azodicarbonamida apresentaram maior expansão, maior homogeneidade celular e processamento mais estável, enquanto os bicarbonatos de sódio exibiram menor eficiência e morfologia irregular. O tempo de reticulação foi um dos resultados mais significativos: a ADC pura (0,15 phr) antecipou a reticulação, reduzindo a estabilidade térmica, enquanto o AO-653, em teores mais altos, aumentou esse tempo, evidenciando comportamento menos reativo. Essa diferença confirma a influência da natureza exotérmica do azo e endotérmica do bicarbonato sobre o equilíbrio entre a gelificação e a estabilidade térmica do PVC.

As análises de MEV mostraram que as formulações contendo azodicarbonamida apresentaram maior eficiência de nucleação, resultando em células mais numerosas e bem distribuídas, enquanto os bicarbonatos produziram estruturas com baixa densidade celular e morfologia mais irregular, frequentemente marcadas por coalescência. A TGA indicou que a janela térmica típica do PVC foi

preservada, com pequenos deslocamentos de temperatura e pequenas variações na perda de massa, sugerindo boa compatibilidade dos expansores com a matriz polimérica. Já a DSC apontou uma T_g praticamente inalterada e uma leve redução da cristalinidade, associada à incorporação dos aditivos, agentes expansores e à expansão interna do material. O valor de K manteve-se estável, evidenciando a ausência de degradação significativa das cadeias poliméricas do PVC na presença dos agentes expansores.

Em escala industrial, todos os tubos resistiram à pressão hidrostática interna. No Vicat, apenas as amostras padrão e com ADC aditivada (B-8) atingiram o limite normativo; na rigidez, somente as formulações com azodicarbonamida mantiveram resultados consistentes, enquanto o AO-653 foi não conforme. Visualmente, observou-se uma leve alteração de cor nas amostras com expansores, mais perceptível nas formulações com bicarbonato, o que reforça a necessidade de controle térmico mais preciso para evitar o escurecimento superficial.

Embora a azodicarbonamida apresente restrições ambientais e regulatórias em algumas aplicações, ela demonstrou o melhor equilíbrio entre expansão, estabilidade térmica e desempenho normativo nas condições avaliadas. Já os bicarbonatos de sódio (AO-421 e AO-653), embora apresentem menor eficiência técnica, destacam-se como alternativas ambientalmente mais favoráveis e sua eficiência deve ser aprimorada por meio de ajustes na cinética e no processamento, o que antecipa um panorama futuro de restrição à comercialização deste aditivo. Combinações sinérgicas com agentes nucleantes ou pequenas proporções de azodicarbonamida, podem tornar o uso do bicarbonato mais efetivo.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, recomenda-se: (i) otimizar a dosagem e o perfil térmico de processamento dos sistemas à base de azodicarbonamida, preferencialmente no intervalo de 0,15 a 0,5 phr, visando determinar a condição ótima de expansão e estabilidade morfológica para aplicação; (ii) investigar a influência da granulometria dos agentes expansores (e sua distribuição de tamanho de partícula) sobre a cinética de liberação de gás, a eficiência de nucleação e o resultado final de expansão, estabelecendo correlações entre tamanho de partícula, densidade celular e diâmetro médio; (iii) avaliar o efeito do tempo de residência em extrusoras de laboratório e de manufatura, correlacionando-o com os estágios de plastificação e gelificação do PVC e com a janela de decomposição/expansão do agente expensor durante o processamento; (iv) comparar estratégias de incorporação do expensor na formulação, verificando a efetividade quando adicionado na preparação da matéria-prima (mistura a quente e a frio) versus sua dosagem durante o processamento, especialmente por adição na etapa final da extrusão, próxima ao cabeçote, quantificando impactos em nucleação, estabilidade celular e variação de cor; (v) testar ativadores, nucleantes e sistemas híbridos (azodicarbonamida + bicarbonato), avaliando o aumento de nucleação e a influência do carbonato na geração/estabilização de núcleos, no controle do tamanho e da distribuição celular e na redução de heterogeneidades; e (vi) caracterizar a reologia, com ênfase na reologia extensional, e correlacioná-la com densidade celular, Tg e desempenho normativo, de modo a estabelecer relações estrutura–processo–propriedade para as formulações avaliadas.

8 REFERÊNCIAS

- [1] R. F. Grossman, *Handbook of Vinyl Formulating*, Second edition. 2008. Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=1eBbloL0bgAC&oi=fnd&pg=PR5&dq=Handbook+of+Vinyl+Formulating&ots=pD7wRtJLGH&sig=fyVRfODCpw-11acx3XCByvpWAis#v=onepage&q=Handbook%20of%20Vinyl%20Formulating&f=false>
- [2] K. Houssini, J. Li, e Q. Tan, “Complexities of the global plastics supply chain revealed in a trade-linked material flow analysis”, *Commun Earth Environ*, vol. 6, nº 1, dez. 2025, doi: 10.1038/s43247-025-02169-5.
- [3] G. Wypych, *Handbook of Foaming and Blowing Agents*, Second edition. Toronto, Canada: 2022, 2017. Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=dIZGEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=+blowing+agents&ots=pkj5veYNfC&sig=CZ9yr7rXMbvF7oqIL7Flsn8FuM#v=onepage&q&f=true>
- [4] Commission of the european communities, *Regards the suspension of the use of azodicarbonamide as blowing agent*. Official Journal of the European Union, 2004. Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32004L0001>
- [5] W. V. Titow, *PVC Technology*, 1ª Edition. Londres: 1984, 1984. Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=aYPtCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR29&dq=different+routes+for+obtaining+pvc+monomer&ots=WeyA4l6SJe&sig=YLfgVhgsf44mc14r5LMZmrOkDGQ#v=onepage&q=different%20routes%20for%20obtaining%20pvc%20monomer&f=false>

- [6] B. E. Tahira, M. I. Khan, R. Saeed, e S. Akhwan, "A Review: Thermal Degradation and Stabilization of Poly (Vinyl Chloride) 732 A Review: Thermal Degradation and Stabilization of Poly (Vinyl Chloride)", *International Journal of Research (IJR)*, vol. 1, nº 6, 2014, Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=d861e0e5a7d5e28b59001f86665295d89eea60c6>
- [7] Antonio Rodolfo Jr *et al.*, *Tecnologia do PVC*, 3ª edição. São Paulo: Instituto do PVC, 2018.
- [8] W. Jr. Callister e D. G. Rethwisch, *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*, LTC., vol. 9ª edição. 2016.
- [9] C. Kiparissides, "Modeling of suspension vinyl chloride polymerization: From kinetics to particle size distribution and PVC grain morphology", em *Advances in Polymer Science*, vol. 280, Springer New York LLC, 2018, p. 121–193. doi: 10.1007/12_2017_16.
- [10] Taylor e Francis Group, *Manufacture and processing of PVC*, 1ª edição. 1982. Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: https://scholar.google.com.br/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=Manufacture+and+processing+of+PVC&btnG=
- [11] J. Alves e A. Rodolfo Jr., "Análise do Processo de Gelificação de Resinas e Compostos de PVC Suspensão", 2006. doi: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000200018>.
- [12] Antonio. Rodolfo Junior, L. Rodrigues. Nunes, e Wagner. Ormanji, *Tecnologia do PVC*, 2ª edição. São Paulo: Braskem, 2002.
- [13] Hans Zweifel, *Plastics Additives Handbook*, 6ª edition. Munich: Hanser Publishers, 2009.
- [14] H. A. Shnawa, "Thermal stabilization of polyvinyl chloride with traditional and naturally derived antioxidant and thermal stabilizer synthesized

- from tannins”, *J Therm Anal Calorim*, vol. 129, nº 2, p. 789–799, ago. 2017, doi: 10.1007/s10973-017-6238-z.
- [15] A. S. Elgharbawy, “Poly Vinyl Chloride Additives and Applications - A Review”, 2022, *Huaxi University Town, Editorial Department of JRACR*. doi: 10.54560/jracr.v12i3.335.
- [16] C. E. . Wilkes, J. W. . Summers, C. A. . Daniels, e M. T. . Berard, *PVC handbook*, Hanser. Munchen, 2005.
- [17] John Murphy, *Additives for Plastics Handbook*, Second edition. Oxford: Elsevier Science LTD, 2001. Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=L5uWSRjY3Y0C&oi=fnd&pg=PP1&dq=additives+for+plastics&ots=sh-sN67uB8&sig=PKd-VIVz5uW3vFJ3BrU-GuP08FA#v=onepage&q=additives%20for%20plastics&f=false>
- [18] S. Suethao, D. U. Shah, e W. Smitthipong, “Recent progress in processing functionally graded polymer foams”, 1º de setembro de 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ma13184060.
- [19] S. Ribeiro e K. högskolan, *Finite element modelling of the mechanics of solid foam materials*. Stockholm, 2005. Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: <https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A7450&dswid=-3563>
- [20] F. M. De Souza, Y. Desai, e R. K. Gupta, “Introduction to Polymeric Foams”, em *ACS Symposium Series*, vol. 1439, American Chemical Society, 2023, p. 1–23. doi: 10.1021/bk-2023-1439.ch001.
- [21] K. C. Khemani, “Polymeric Foams: An Overview”, 1997. [Online]. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [22] C. da S. Figueiró, C. I. W. Calcagno, e R. M. C. Santana, “Starch Foams and Their Additives: A Brief Review”, 1º de março de 2024, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/star.202300012.

- [23] M. Rogério e S. Da Silveira, “Propriedades da mistura polimérica de ABS/PVC expandida com azodicarbonamida e sua combinação com bicarbonato de sódio e oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazina)”, 2017. Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: <https://repositorio.ifrs.edu.br/handle/123456789/144>
- [24] M. Sampaio, “Influência das condições de processamento na estrutura e comportamento mecânico de espumas estruturais injetadas com agentes expansores químicos”, 2004, Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: <https://www.proquest.com/openview/9aca27eeb6347b0b2791e24f6c0787bf/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2026366&diss=y>
- [25] R. Liao, W. Yu, e C. Zhou, “Rheological control in foaming polymeric materials: I. Amorphous polymers”, *Polymer (Guildf)*, vol. 51, n° 2, p. 568–580, jan. 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2009.11.063.
- [26] T. Schaible e C. Bonten, “Prediction of the Bubble Growth Behavior by Means of the Time-, Temperature-, Pressure- and Blowing Agent Concentration-Dependent Transient Elongational Viscosity Function of Polymers”, *Polymers (Basel)*, vol. 16, n° 9, maio 2024, doi: 10.3390/polym16091213.
- [27] R. Liao, W. Yu, e C. Zhou, “Rheological control in foaming polymeric materials: II. Semi-crystalline polymers”, *Polymer (Guildf)*, vol. 51, n° 26, p. 6334–6345, dez. 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.11.001.
- [28] Taylor & Francis Group, *Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development*. Londres, 2004.
- [29] K. Roman e G. Zsoldos, “Comparison the structure of PVC foams with different additives”, em *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, out. 2018. doi: 10.1088/1757-899X/426/1/012040.

- [30] H. Demir, M. Sipahioğlu, D. Balköse, e S. Ülkü, “Effect of additives on flexible PVC foam formation”, *J Mater Process Technol*, vol. 195, n° 1–3, p. 144–153, jan. 2008, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.04.123.
- [31] J. Wiley, *Processing and Finishing of Polymeric Materials*, vol. Volume 1. New Jersey, 2011. Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=rVMGfS572WMC&oi=fnd&pg=PR3&dq=blowing+agents+a+zodicarbonamide+sodium+bicarbonat+++extrusion+PVC&ots=9WM7hkFn_a&sig=28WVvUPAeg5b6qHm2ESxNVgKS9E#v=onepage&q&f=true
- [32] M. Haurat e M. Dumon, “Amorphous Polymers’ Foaming and Blends with Organic Foaming-Aid Structured Additives in Supercritical CO₂, a Way to Fabricate Porous Polymers from Macro to Nano Porosities in Batch or Continuous Processes”, *Molecules*, vol. 25, n° 22, nov. 2020, doi: 10.3390/MOLECULES25225320.
- [33] N. Chuaponpat e S. Areerat, “The Effects of Foaming Conditions on Plasticized Polyvinyl Chloride Foam Morphology by using Supercritical Carbon Dioxide”, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.140>.
- [34] A. Douibi, D. Benachour, e A. Hellati, “Synergic Effect of a combined use of two Chemical Blowing Agents on the Foaming Efficiency of an Extruded Rigid PVC Compound”, 2014. Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: https://scholar.google.com.br/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=Synergic+Effect+of+a+combined+use+of+two+Chemical+Blowing+Agents+on+the+Foaming+Efficiency+of+an+Extruded+Rigid+PVC+Compound&btnG=
- [35] H. Jiang e D. P. Kamdem, “Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review”, junho de 2004. doi: 10.1002/vnl.20009.

- [36] Braskem, “Boletim Técnico nº 07 PVC Tecnologia e aplicações de perfis de PVC Rígido Expandido”, jul. 2002. Acessado: 30 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: https://www.braskem.com.br/portal/principal/arquivos/html/boletm_tecnico/tecnologia_do_pvc_expandido.pdf
- [37] E. B. Rabinovitch, J. D. Isner, J. A. Sidor, e D. J. Wiedl, “Effect of Extrusion Conditions on Rigid PVC Foam”, 1997. doi: <https://doi.org/10.1002/vnl.10193>.
- [38] K. Ung, T. Suk, e B. Chul, “Rigid Foam Extrusion of Polyvinylchloride- Effects of Blowing Agent and Plasticizer”, 1986. doi: <https://doi.org/10.1515/polyeng-1986-0102>.
- [39] ABNT NBR NM 83, *Tubos e conexões de PVC- Determinação da densidade*. 2005, p. 1–12.
- [40] ASTM- D-1729, *Standard Practice for Visual Appraisal of Colors and Color Differences of Diffusely-Illuminated Opaque Materials*. 2022, p. 1–4.
- [41] ABNT NBR 13610, *Resinas de PVC- Determinação do valor K*. 1996, p. 1–8.
- [42] *ABNT NBR 5688- Tubos e conexões de PVC-U para sistemas prediais de água pluvial, esgoto sanitário e ventilação — Requisitos*. 2010, p. 1–32.
- [43] J. Yu, L. Sun, C. Ma, Y. Qiao, e H. Yao, “Thermal degradation of PVC: A review”, 1º de fevereiro de 2016, *Elsevier Ltd*. doi: [10.1016/j.wasman.2015.11.041](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.041).
- [44] Y. Bao, Z. Weng, Z. Huang, e Z. Pan, “The Crystallinity of PVC and its Effect on Physical Properties”, 1996. [Online]. Disponível em: www.hanser-elibrary.com

- [45] T. Garbacz, A. Tor-świętek, e T. Jachowicz, "Effect of chemical blowing agent on the pvc cellular coating extrusion", *Materials*, vol. 13, n° 24, p. 1–12, dez. 2020, doi: 10.3390/ma13245752.