PVC Flexível, Plastificantes e Novas Tendências

MANCINI, S. D. [a,], MATTOS, B. B.[a]; PINTO, L. M. H.[a]; SILVA, G. B.[a]; RODOLFO JUNIOR, A.[b]

a. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho, São Paulo

b. Braskem, Unidade Vinílicos

**Corresponding author, mancini@sorocaba.unesp.br*

Resumo

Em 2011 o consumo aparente de poli (cloreto de vinila) –PVC- foi mais que o dobro do total do poli (tereftalato de etileno) -PET, atingindo pouco mais de 1,16 milhão de toneladas. Desses, quase 38% foram para aplicações flexíveis como embalagens (filmes, principalmente), laminados (pisos, p. ex.), espalmados (p.ex. toalhas de mesa), fios, cabos e mangueiras. Nestas aplicações é comum a utilização de plastificantes, compostos químicos que se alojam entre as cadeias poliméricas, diminuindo a atração entre elas ao diminuir a força das ligações secundárias existentes e, por consequência, diminuem a resistência do material à deformação. O objetivo deste trabalho foi apresentar as tendências nacionais e internacionais com relação à substituição de plastificantes para PVC, notadamente o mais consumido deles, o dioctilftalato (DOP). Este plastificante, apesar da excelente relação custo-desempenho, apresenta restrições com relação a seu uso em determinadas aplicações (por exemplo, embalagens, brinquedos e materiais escolares), pela possibilidade de contaminar os produtos em que são utilizados. No exterior, uma das opções, cada vez mais comum, é o dioctiltereftalato (DOTP), que pode ser feito a partir da reciclagem química de garrafas de poli (tereftalato de etileno) –PET e não apresenta restrição alguma.

Palavras-chave: *PVC, PET, DOP, DOTP, plastificante*

1. Introdução

O objetivo deste trabalho é apresentar as tendências nacionais e internacionais com relação à substituição de plastificantes para poli (cloreto de vinila) –PVC, notadamente o mais consumido deles, o dioctilftalato (DOP). Este plastificante, apesar da excelente relação custo-desempenho, apresenta restrições com relação a seu uso em determinadas aplicações (por exemplo, embalagens, brinquedos e materiais escolares), pela possibilidade de contaminar os produtos em que são utilizados. No exterior, uma das opções, cada vez mais comum, é o dioctiltereftalato (DOTP), que pode ser feito a partir da reciclagem química de garrafas de poli (tereftalato de etileno) –PET e não apresenta restrição alguma. A reciclagem química, também chamada de despolimerização, é uma técnica que envolve a reação do polímero com determinados solventes visando a quebra da cadeia principal e a formação de novos produtos e aplicada com frequência para PET no Brasil, geralmente para a obtenção de resina de poliéster insaturado.

2. Métodos

Este trabalho apresentará resultados obtidos de revisão bibliográfica nas principais bases de dados acessíveis pelo portal "Periódicos", da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) / Ministério da Educação, bem na internet de um modo geral. A ideia é encontrar o que é de mais relevante publicado ou não (no caso de patentes) a respeito do assunto

3. Resultados

Em 2011, conforme dados do Instituto do PVC, o consumo aparente do polímero foi mais que o dobro do total de PET, atingindo pouco mais de 1,16 milhão de toneladas. Desses, quase 62% foram para aplicações tipicamente rígidas, como tubos, conexões e perfis, majoritariamente empregados na construção civil. O restante apresenta variadas aplicações como embalagens (filmes incluídos), laminados (como pisos), espalmados (p.ex. toalhas de mesa), fios, cabos e mangueiras (IPVC, 2013). Nestas aplicações é comum a utilização de plastificantes, compostos químicos que se alojam entre as cadeias poliméricas, diminuindo a atração entre elas ao diminuir a força das ligações secundárias existentes e, por consequência, diminuem a resistência do material à deformação (Madaleno et al., 2009; Nass e Heiberger, 1998; Rodolfo Junior et al., 2006). O PVC com plastificante é chamado de PVC flexível.

O mercado brasileiro de plastificantes para PVC em 2011 foi de 200 mil toneladas, sendo aproximadamente 60% destes ftalatos (PR, 2013). Ao longo do tempo, os ftalatos ganharam a desconfiança de segmentos reguladores, devido a pesquisas que indicavam a possibilidade de migrarem do plástico e, dependendo da aplicação, entrar no sistema circulatório de consumidores (p.ex., no caso de uma embalagem de um produto alimentício). Uma série de pesquisas foi realizada para se estudar os efeitos dos ftalatos no metabolismo humano (inclusive se são ou não carcinogênicos) e, independente de ter havido resultados negativos, legislações preventivas restringindo o uso foram criadas, diminuindo o emprego destes (ECPI, 2014; Madaleno et al., 2009; PR, 2013).

Por exemplo, o uso do principal ftalato, o DOP, é proibido em brinquedos e materiais escolares no Brasil (RP, 2013) e restrito a 3% em relação à quantidade de plástico para filmes alimentícios (Brasil, 1999). Nos Estados Unidos e Europa há também legislações restritivas para os ftalatos de cadeia curta (como é classificado o DOP). Dessa maneira, surge nesses países e no Brasil, a necessidade da substituição desses ftalatos de cadeia curta, sendo tendência para a Europa e Estados Unidos a utilização de ftalatos de cadeia longa, que apresentam maior dificuldade de migração para alimentos devido ao maior tamanho da molécula (ECPI, 2014). No Brasil, a tendência maior é a substituição pelo óleo de soja epoxidado, que chegou a 30% do mercado nacional de plastificantes em 2011 (PR, 2013). A Figura 1 apresenta as mudanças percentuais de consumo de plastificantes ftálicos ao longo de 20 anos na Europa ocidental, onde se observa a diminuição da utilização do DOP e o aumento proporcional dos ftalatos de cadeias maiores como o DINP – di (isononil ftatlato); DIDP – di (isodecil ftalato) e DPHP – di (2-propil heptil ftalato). Na Figura é apresentada ainda a fração de outras alternativas, também com tendência de crescimento.

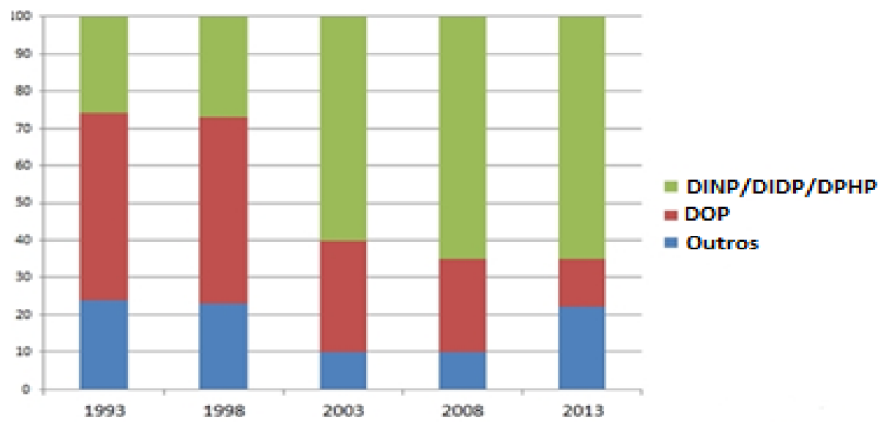

Fig.1. Consumo de plastificantes ftálicos na Europa Ocidental (ECPI, 2014)

Um interessante estudo de avaliação do ciclo de vida (ACV) de vários plastificantes não ftálicos foi patrocinado pela empresa Basf. Além do produto da empresa, o éster de diisononil 1,2 ciclohexano diácido carboxílico (Hexamoll® DINCH®), foram avaliados o citrato de acetiltributil (ATBC), o éster fenil alquilsulfônico (ASE), o óleo de rícino acetilado e o DOTP. Foram mensurados impactos ambientais nas categorias de usos de energia, da terra e de recursos naturais, bem como em termos de emissões, de potencial de toxicidade para consumidores e do potencial de causar doenças ocupacionais e acidentes de trabalho (Basf, 2011). Um ponto que chama a atenção é a colocação do DEHTP na classe dos não-ftlatos, pois é comum resumir como ftalatos somente aos orto-ftalatos, sejam eles de cadeia curta ou longa, devido às suspeitas e restrições a eles impostas comentadas anteriormente, e que não existem para o DOTP, um para-ftalato (Alkor Draka, 2012; Basf, 2011). O estudo de ACV teve como unidade funcional a produção, uso e a posterior queima com recuperação de energia de 1.000 bolas de brinquedo feitas à base de PVC flexível. O resultado final, em termos de eco-eficiência, está resumido na Figura 2.

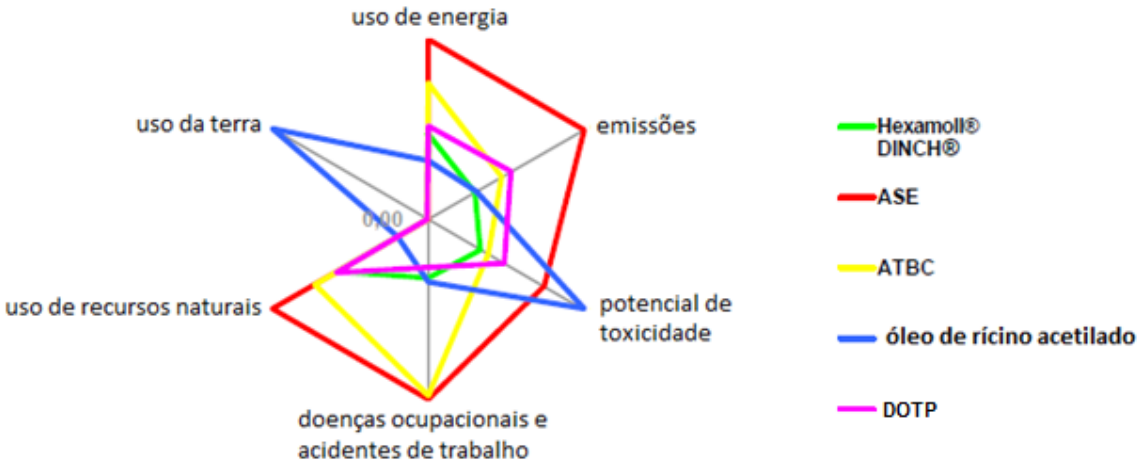

Fig.2. Comparação da eco-eficiência de cinco plastificantes alternativos para PVC.

Observa-se pela Figura 2 e segundo o relatório da empresa, que a eco-eficiência do Hexamoll® DINCH® é a maior, seguida de perto das bolas plastificadas com DOTP. O plastificante ATBC

apresentou uma eco-eficiência intermediária enquanto o óleo de rícino acetilado e o ASE tiveram um somatório de impactos ambientais significativamente superior. O relatório afirma ainda que, em termos de custos, a bola plastificada com DOTP é um pouco mais barata (Basf, 2011).

Como pode ser observado nos parágrafos anteriores e na Figura 2 entre essas novas alternativas testadas e aplicadas no mundo todo está o dioctil tereftalato (DOTP). Este plastificante pode ser fabricado a partir do ácido tereftálico (TPA), ao contrário do DOP, que utiliza o ácido isoftálico ou seu anidrido para isso. Ambos os ácidos possuem a mesma massa molar e fórmula química, porém divergem na posição dos grupos carboxílicos no anel benzênico que os constituem. O TPA apresenta a nítida vantagem de ser uma das matérias-primas para a obtenção do PET das garrafas utilizadas para embalagens, inclusive de alimentos. Assim, trata-se de uma matéria-prima testada com relação à possibilidade de contaminar líquidos por ele embalados, inclusive quando pressurizados, como bebidas carbonatadas (Alkor Draka, 2012; Liu et al. 2013; Montuori et al., 2008; More et al., 2014).

Num estudo sobre a toxicologia de TPA, DMT (tereftalato de dimetila, matéria prima que pode substituir o TPA para a obtenção de PET) e DOTP, Ball et al. (2012) concluíram que, em situações crônicas, esses compostos se metabolizam no sistema urinário de ratos, culminando em cálculo na bexiga no caso do TPA, mas não no caso do DMT e DOTP. Numa ficha de informações sobre o DOTP, o plastificante foi classificado como de baixa toxicidade, bem como não relevante numa exposição de trabalhadores de indústrias fabricantes (Megaloid, 2013).

O DOTP já é produzido industrialmente em várias partes do mundo e seu uso é catalogado em várias aplicações, até pouco tempo atrás, cativas do DOP, como tapetes e carpetes residenciais e automotivos, pisos, móveis, mangueiras, toalhas de mesa, cortinas de banheiro, revestimento de piscinas e brinquedos (OXEA, 2013). Segundo Firdovsi et al. (2007), por ser mais seguro que o DOP, o DOTP é uma alternativa inclusive na fabricação de PVC grau médico.

A principal rota química de produção do DOTP envolve a transesterificação do DMT com 2-etil-1-hexanol, este último um álcool comercial cuja principal função é a fabricação do DOP. A esterificação do TPA com este mesmo álcool é possível, mas geralmente preterida pela dificuldade de solubilidade do ácido no 2-etil-1-hexanol, em comparação com o DMT. Firdovsi et al. (2007) relatam a transesterificação do DMT com 2-etil-1-hexanol e com catalisadores. Chegou-se a mais de 90% de conversão no caso da utilização de acetato de cádmio como catalisador.

É possível também outra rota, cada vez mais realizada, a alcoólise do PET com 2-etil-1-hexanol, que força a quebra da cadeia principal do polímero e produz o DOTP e o etilenoglicol (ou glicol etilênico), reação apresentada na Figura 3 (Nikles e Farahat, 2005; Paszun e Spychaj, 1997). O etilenoglicol (EG) pode ser recuperado e novamente usado na fabricação do PET. Na temperatura ambiente, tanto o 2-etil-1-hexanol, quanto o EG e o DOTP são líquidos, enquanto o PET é sólido.

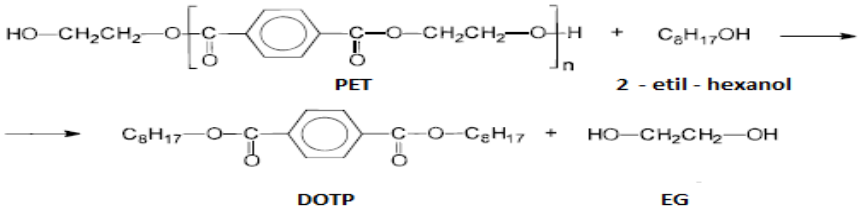

Fig.3. Reação de PET com 2-etil-1-hexanol (Paszun e Spychaj, 1997).

Ding et al. (2014) reagiram PET e 2-etil-hexanol na relação molar 1:5,9 num reator que permitia pressurização em temperaturas entre 240°C e 360°C, abaixo e acima da temperatura crítica do álcool, que é de 340°C (este álcool possui temperatura de ebulição de 184°C). As melhores condições foram

alcançadas a 300°C e com 3 horas de reação, o que forneceu 100% de degradação de PET e 97% de conversão em DOTP.

Para o Brasil, uma eventual produção de DOTP via reciclagem química de PET representaria o incremento da técnica no país, que já pode ser considerada bastante difundida.

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET foi consumidos em 2012 um total de 562 mil toneladas do polímero, conhecido por sua aplicação na área de embalagens de bebidas (carbonatadas ou não), bem com de outros produtos. Foram recicladas 331 mil toneladas de PET pós-consumo, ou seja, 58,9% de todo o polímero, o que significa um crescimento paulatino do percentual reciclado desde 1997, conforme apresentado na Figura 4.

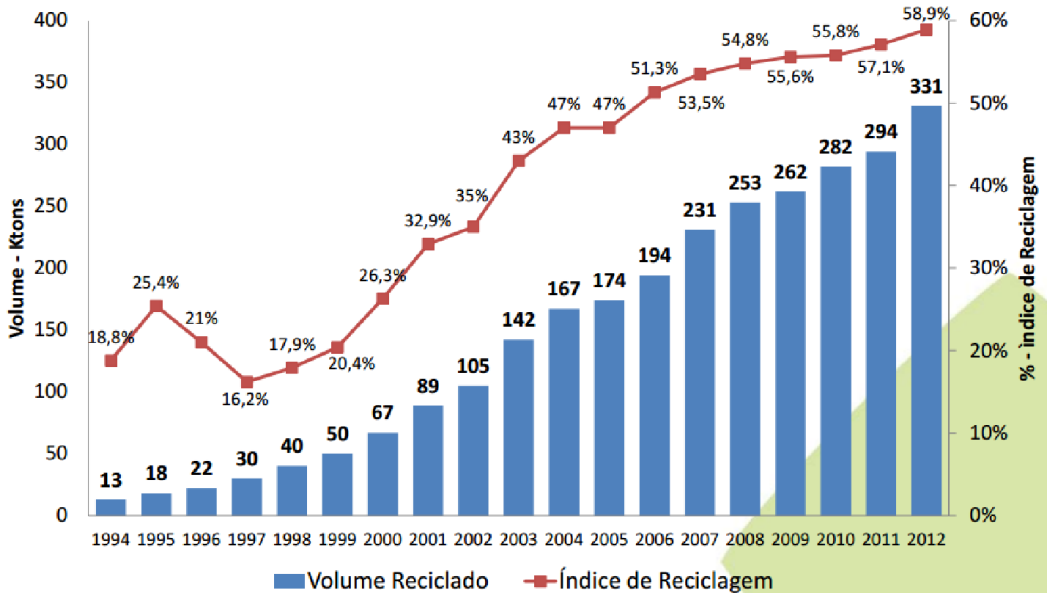

Fig.4. Evolução da quantidade reciclada e do índice da reciclagem de PET no Brasil de 1994 a 2012 (ABIPET, 2013).

Do total reciclado em 2012, cerca de 80 mil toneladas foram recicladas quimicamente, fornecendo resinas de poliéster insaturado e alquídicas para as mais variadas aplicações. Ou seja, 24% do PET reciclado passaram por reciclagem química, percentual bem maior que os 6,7% registrados no primeiro levantamento desses dados realizados pela ABIPET, datado de 2004, quando foram obtidas pouco mais de 11 mil toneladas de resinas insaturada e alquídica a partir da reação de PET com álcoois como o etilenoglicol e o glicerol, respectivamente (ABIPET, 2005; 2013). A obtenção de tubos, laminados e chapas, fitas de arquear, produtos para o setor têxtil, embalagens e outras geralmente é feita a partir da reciclagem mecânica, onde o material é normalmente triturado, lavado, submetido a secagem e fundido. O percentual de produção de cada produto a partir da reciclagem de PET (mecânica ou química) é apresentado na Figura 5.

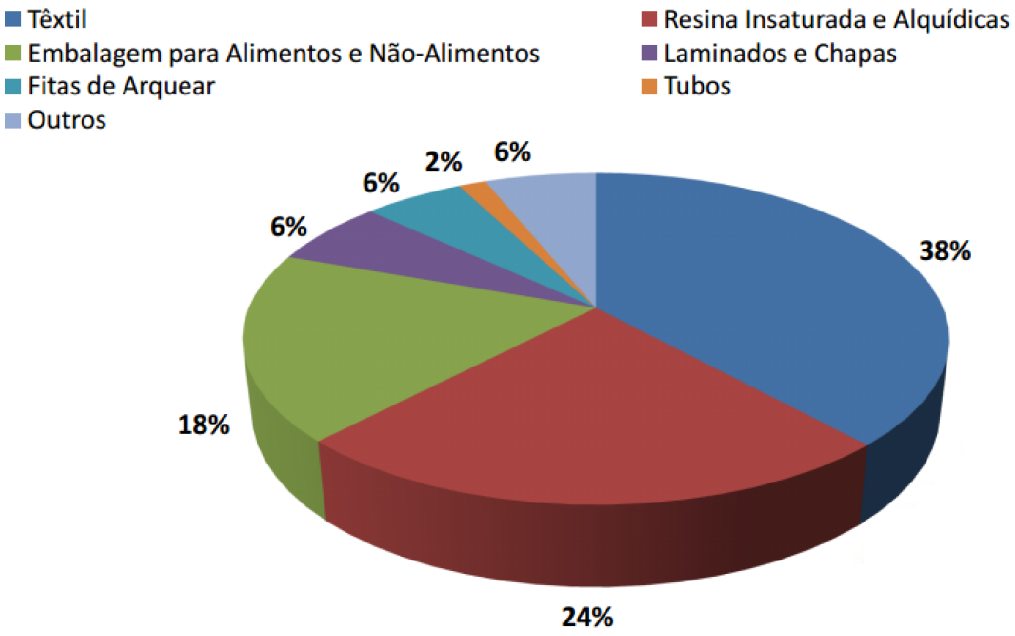

Fig.5. Segmentação dos produtos feitos a partir da reciclagem de PET no Brasil em 2012(ABIPET, 2013).

4. Conclusões

O mercado de plastificantes de PVC no Brasil é de cerca de 200 mil toneladas anuais, se fazendo interessante o estudo de novas alternativas ao DOP, o plastificante mais usado no país. Isto porque, apesar da excelente relação custo-desempenho, o DOP apresenta restrições legais para alguns usos, por possíveis contaminações que este possa causar a consumidores. Internacionalmente, uma das alternativas é o DOTP, cuja matéria-prima, além do 2-etil-1-hexanol (também usado para a fabricação do DOP), geralmente é o DMT. O DOTP não apresenta as restrições que existem para o DOP pois o DMT é usado na fabricação de PET, largamente empregado como garrafas de, p.ex., refrigerantes e água mineral. É inclusive possível, e cada vez mais comum, a fabricação de DOTP a partir de uma reação do mesmo 2-etil-1-hexanol com o próprio PET, o que caracteriza uma reciclagem química do polímero. No Brasil, a reciclagem de PET recolocou no mercado cerca 331 mil toneladas de garrafas descartadas em 2012, sendo cerca de um quarto desse total não foi reciclada via fusão (como é normalmente feita a reciclagem do polímero) e sim pela reação do plástico com reagentes convenientes, ou seja, por reciclagem química, sendo dela obtida resinas de poliéster insaturado e resinas alquídicas. Dessa maneira, a reciclagem química de PET para a obtenção de DOTP no Brasil traria um incremento para esta atividade.

5. Referências Bibliográficas

ABIPET (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET). Nono Censo da Reciclagem de PET no Brasil. São Paulo: ABIPET, 2005. http://www.abipet.org.br acessado em Março/2015.

ABIPET (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET). Nono Censo da Reciclagem de PET no Brasil. São Paulo: ABIPET, 2013. http://www.abipet.org.br acessado em Março/2015.

ALKOR DRAKA. Frequent asked questions list about plasticizers. Liancourt: Alkor Draka, 2012. www.alkordraka.com/2203 acessado em Março/2015.

Ball, G.L.; McLellan, C.J.; Bhat, V.S., 2012. Toxicological review and oral risk assessment of terephthalic acid (TPA) and its esters: A category approach. Critical Reviews in Toxicology. 42, 28-67.

Basf. Non-phthalate plasticizers for PVC: Hexamoll® DINCH®. Ludwigshafen: BASF, 2011. http://www.basf.com/group/corporate/pt/function/conversions:/ publish/content/ sustainability/eco-efficiency-analysis/labels/images/ Hexamoll_Report_Internet_Label.pdf acessado em Agosto/2014.

Brasil. ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Resolução nº 105, de 1999. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 20 maio 1999. Seção 1, n. 95, p. 21-34. http://www.in.gov.br/visualiza/index.jsp?data=20/05/1999&jornal=1&pagina=21&totalArquivos=172> acessado em Março/2015.

Ding, J.; Chen, J.; Ji, Y.; Pei, N.; Li, Z.; Xing, L., 2014. Kinetics of alchoholysis of poly(ethylene terephthalate) in sub- and super-critical isooctyl alcohol to produce dioctyl terephthalate. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 106, 99-103.

ECPI (THE EUROPEAN COUNCIL FOR PLASTICISERS AND INTERMEDIATES). Plasticisers and Flexible PVC Information Centre. Bruxelas: ECPI, 2014. Disponível em: <http://www.plasticisers.org/>.

Firdovsi, S.T.; Yagoub, M.; Parvin, A.E., 2007. Transesterification reaction of dimethyl terephthalate by 2-ethylhexanol in the presence of heterogeneous catalysts under solvent-free condition. Chinese Journal of Chemistry. 25, 246-249.

IPVC (INSTITUTO DO PVC). Mercado de resinas de PVC. São Paulo: Instituto do PVC, 2010. http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=65 acessado em Março/2015.

Liu, S; Zhou, L.; Li, L.; Yu, S.; Liu, F.; Xie, C.; Song, Z., 2013. Isooctanol alcoholysis of waste polyethylene terephthalate in acid ionic liquid. Journal of Polymer Research. 20, 310-315.

Madaleno, E.; Rosa, D.S.; Zawadzki, S.F.; Pedrozo, T.H.; Ramos, L.P., 2009. Estudo do uso de plastificantes de fontes renováveis em composições de PVC. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 19, 263-270.

Megaloid. Material safety data for: dioctyl terephthalate. Oakville, 2013. http://megaloid.ca/msds/dotp.pdf acessado em Março/2015.

Montuori, P.; Jover, E.; Morgantini, M.; Bayona, J.M.; Triassi, M., 2008. Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles. Food Additives and Contaminants. 25, 511-518.

More, A.P.; Kute, R.A.; Mhaske, S.T., 2014. Chemical conversion of PET waste using ethanolamine to bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA) trough aminolysis and a novel plasticizer for PVC. Iranian Polymer Journal. 23, 59-67.

Nass, L.I.; Heiberger, C.A. (Eds.), 1998. Encyclopedia of PVC: Conversion and fabrication Processess. 2nd ed., Marcel Dekker, New York.

Nikles, D.E.; Faraht, M.S., 2005. New motivation for the depolymerization products derived from poly(terephthalate waste): a review. Macromolecular Materials and Engineering, 290; 13-30.

OXEA. Applications & Plasticizers. Oberhausen: OXEA, 2013. http://www.phthalate-free-plasticizers.com/applications-plasticizers.html acessado em Março/2015.

Paszun, D.; Spychaj, T. 1997.Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate). Industrial Engineering Chemistry Research. 36, 1373-1383.

PR (PLÁSTICOS EM REVISTA). O plantio da Inovação. Plásticos em Revista, São Paulo, n. 596, setembro de 2013. http://plasticosemrevista.com.br/index.php/ component/content/article/117-edicao-596/487-edicao-596-oportunidades acessado em Março/2015.

Rodolfo Junior, A.; Nunes, L. R.; Ormanji, W., 2006 Tecnologia do PVC. ProEditores/Braskem, São Paulo.