

CARACTERIZAÇÃO DE TUBOS RÍGIDOS DE POLICLORETO DE VINILA RECICLADO

L.C.G. Pennafort Jr., A.E. da Costa Jr., F.L.M. de Sousa, B.M. Nogueira, S.E. Mazzetto, E.P. de Deus
Laboratório de Mecânica da Fratura e Fadiga – LAMEFF – UFC
Campus Universitário do Pici, Bloco 714,
CEP 60440-554, Fortaleza, CE, Brasil.
luizpennafortjr@gmail.com

RESUMO

Este trabalho descreve a caracterização de tubos rígidos de policloreto de vinila (PVC), fabricados com resina reciclada derivada do reprocessamento de resíduos industriais ou aterrado. O tubo reciclado foi caracterizado utilizando as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria (TG/DTG), Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e o ensaio de tração. O difratograma revelou um material essencialmente amorfo, com pequenas porcentagens de cristalinidade. As análises de infravermelho apresentaram bandas, cujas posições e suas atribuições correspondentes dos grupos funcionais estão de acordo com os valores encontrados na literatura, referentes à deformação axial das ligações C-Cl e C-H e à deformação angular simétrica fora do plano de CH₂-Cl. Os resultados obtidos na análise térmica revelaram apenas dois eventos principais de degradação, em 265-312^oC e em 445-482^oC. O PVC reciclado apresentou neste estudo boas propriedades, sendo de acordo com a literatura semelhante aos produtos fabricados com resina virgem.

Palavras-chave: PVC reciclado, propriedades mecânicas, Difração de raios-X.

INTRODUÇÃO

A produção industrial mundial anual de termoplásticos apresenta como o segundo polímero mais consumido, o PVC (Policloreto de Vinila) que atualmente só perde em volume produzido para o polietileno ⁽¹⁾, resultando em uma grande quantidade de

material plástico utilizado em PVC que após o fim da sua utilização entram na corrente de resíduos sólidos.

Em anos recentes, o problema da eliminação de resíduos de PVC vem ganhando cada vez mais destaque na discussão pública, devido ao aumento do consumo, diminuição das áreas de aterro disponíveis e os potenciais riscos ambientais decorrentes da disposição inadequada de resíduos sólidos ^(1,2,3,4,5,6,7). Diante desta problemática reforçada pelos crescentes movimentos ecológicos em prol da preservação dos recursos naturais surge a reciclagem ^(1,5), processo que nos últimos anos vem tendo seu reconhecimento aumentado, sendo assunto de interesse crescente em várias pesquisas ^(1,2,5,8,9).

A reciclagem de materiais é geralmente entendida como uma série de tratamentos efetuados em plásticos desprezados ou descartados pelos seus geradores, onde são coletados, separados e processados, para a produção de "materiais secundários ou de energia" ^(1,5,9,10,11). Pesquisadores e indústrias, financiados neste campo de estudos, discutem uma série de exemplos para avaliar a viabilidade do PVC reciclado na fabricação de uma variedade de produtos, tais como garrafas, tubos, acessórios para tubos e outros perfis ^(1,8)

Entretanto, o material plástico reciclado ainda apresenta uma imagem distorcida, em relação ao polímero virgem quanto a suas propriedades, pois, plásticos reciclados geralmente vêm de origem desconhecida, podendo ter sofrido contaminação e/ou degradação, esta última pode acontecer até mesmo durante a operação de reciclagem, resultado de alterações estruturais, tais como: cisão da cadeia principal, reações de reticulação, mudanças na estrutura química e degradação ou eliminação dos aditivos presentes ^(5,9,12).

Em geral, as indústrias dedicadas à reciclagem ou que pretendem investir neste segmento apresentam um baixo grau de conhecimento sobre as propriedades inerentes aos produtos poliméricos reciclados ⁽⁹⁾, além de esbarrarem em tolerâncias estreitas de qualidade impostas pelo mercado, fato este, gerador de diversas pesquisas destinadas a ampla investigação das propriedades e características desses materiais, visando uma forma de garantir a qualidade e o desempenho dos mesmos.

A norma NBR 5688 proíbe a fabricação de tubos e conexões de PVC a partir de material reciclado pós-consumo, circunstância que vai de encontro com a tendência mundial da preservação dos recursos naturais e do reaproveitamento, diante deste

contexto surge a clara necessidade de um conceito de qualidade na atividade de reciclagem de plásticos, de forma a garantir o desempenho de produtos reciclados em um mercado de segunda aplicação.

A fim de se obter conhecimento sobre as propriedades do PVC reciclado destinado a fabricação de tubos rígidos, motivado pelo exposto anteriormente, foram utilizados as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria (TG/DTG), Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e o ensaio de tração.

MATERIAIS E MÉTODOS

Antes de ser obtido o tubo rígido de PVC reciclado, o resíduo de PVC oriundo de cooperativas de reciclagem foi reprocessado por reciclagem mecânica, seguindo as etapas de lavagem, secagem e moagem, figura 1a, sendo este último dividido em três níveis até a obtenção do resíduo micronizado, originando a matéria-prima, que posteriormente sofreu a incorporação de aditivos no misturador (figura 1b), formando o composto. Uma vez preparado o composto, o mesmo foi inserido na extrusora LGMT 75Mm monorosca, com temperatura de processamento por extrusão variando de 135 a 170°C, que na forma fundida alimentou a matriz, onde foi realizada a conformação do material na forma de produto final, conforme figura 1c.

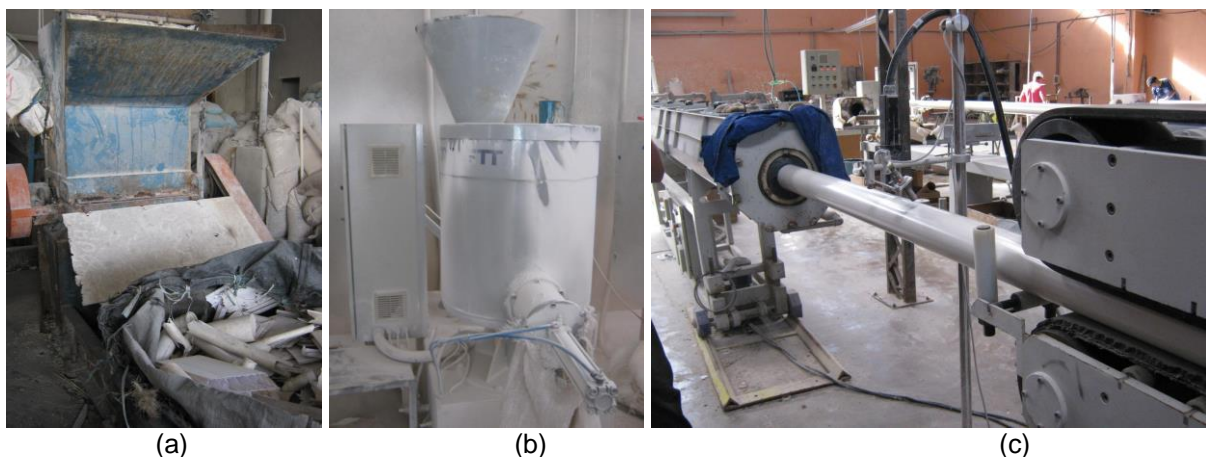


Figura 1. Reciclagem mecânica. a) Fardos com resíduos de PVC separados 1º moagem – moinho de facas; (b) misturador: incorporação de aditivos ao PVC micronizado e (c) produto final: Tubos rígidos de PVC reciclado.

Caracterização do material

Difração de Raios-X (DRX)

Uma amostra de PVC reciclado (PVCR) na forma de pó foi submetida à difração de Raios-X. Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas, permitindo assim realizar estudos morfológicos dos materiais⁽¹³⁾.

A difração foi feita no equipamento Panalytical X'Pert Pro MPD equipado com um tubo de Cobalto no intervalo de 10° a 100°, no Laboratório de Raios-X – LRX do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará e a identificação das fases foram feitas utilizando-se o programa *PANalytical X'Pert HighScore Plus* e do Software DBWSTool versão 2.3 .

Análise Termogravimétrica

As curvas Termogravimétricas da amostra de PVC reciclado (PVCR) foi obtida em um equipamento da marca *Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e*, conduzidas sob atmosfera de N₂ e ar atmosférico (fluxo de 50 cm³/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em uma faixa de temperatura entre (25 – 800 °C). Utilizou-se cadinho de Pt, com aproximadamente 6 a 8 mg de amostra à 60 *mesh*.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento da marca *Perkin*, modelo *Ezimer 200*, na região de 400- 4000 cm⁻¹. A amostra de PVC reciclável foi misturada e prensada em pastilhas de KBr.

Ensaio Mecânicos

Foram produzidos pelos métodos de corte e usinagem, cinco corpos de prova na forma de “halteres” retirados diretamente de tubos rígidos de PVC reciclado, com base na norma ASTM D638 - *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*.

O ensaio de tração foi realizado de maneira totalmente computadorizada, utilizando-se a máquina de ensaio modelo EMIC, com velocidade de deslocamento de 2 mm/min, célula de carga com capacidade máxima de até 100 kN.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 2 é apresentado o difratograma referente à amostra do PVC reciclado, com os perfis observados e calculados resolvidos pelo método de *Rietveld*⁽¹⁴⁾.

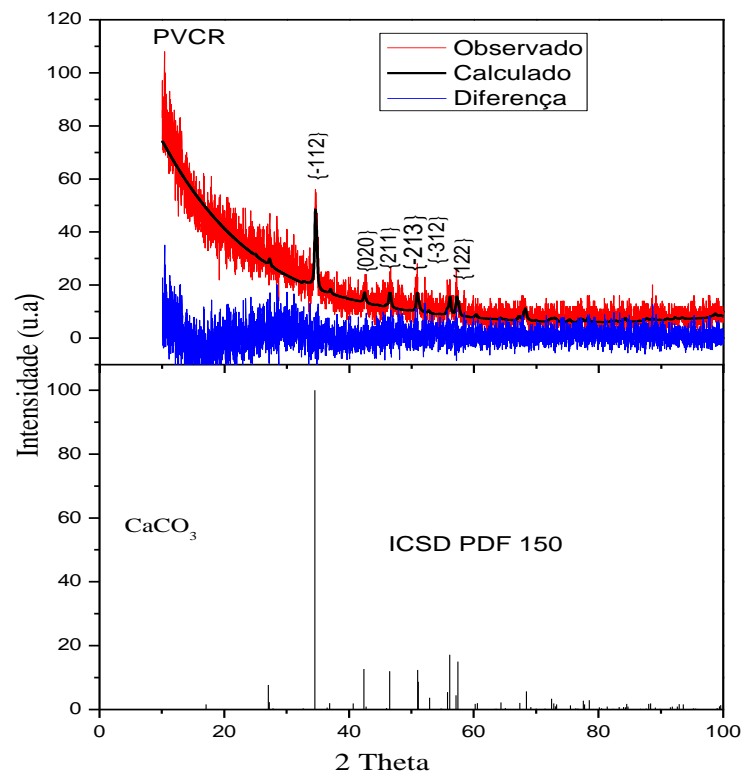


Figura 2. Difratograma de raios-X da amostra de PVCR – reciclado.

Através dos resultados de DRX foi possível identificar a principal fase cristalina presente na matriz polimérica, cujo padrão de difração coincide com os valores da literatura⁽¹⁵⁾. As posições em 2θ e as intensidades relativas dos picos se sobrepõem ao padrão (ICSD PDF 150)⁽¹⁶⁾ conforme observado no difratograma. O difratograma do carbonato de cálcio (CaCO_3) exibiu um padrão típico do sistema monoclinico, grupo espacial $P 1 21/c$, com os principais picos bem definidos em ângulos de 2θ de 34.6° , 42.4° , 46.4° , 50.3° , 56.7° e $57,4^\circ$, confirmando assim, a presença desta substância na amostra.

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é utilizado em tubos de PVC como carga de reforço com o objetivo de reduzir o custo do material, além disso, proporciona um bom acabamento superficial, alto brilho, aumento da resistência mecânica e às intempéries, melhorando assim a estabilidade dimensional a elevadas temperaturas⁽¹⁷⁾.

A análise de infravermelho do PVC reciclado apresentou bandas, cujas posições e suas atribuições correspondentes dos grupos funcionais estão de acordo com os valores encontrado na literatura^(18, 19). As bandas no espectro, uma em 695 cm^{-1} e outra em 625 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação C-Cl, em 1250 cm^{-1} , referente à deformação angular simétrica fora do plano de $\text{CH}_2\text{-Cl}$. Foi observado ainda uma banda em aproximadamente 2900 cm^{-1} , referente à deformação axial de C-H, foi observado ainda os espectros absorvidos na banda 1418 cm^{-1} característicos de carbonato de cálcio⁽¹⁵⁾, conforme a Figura 3.

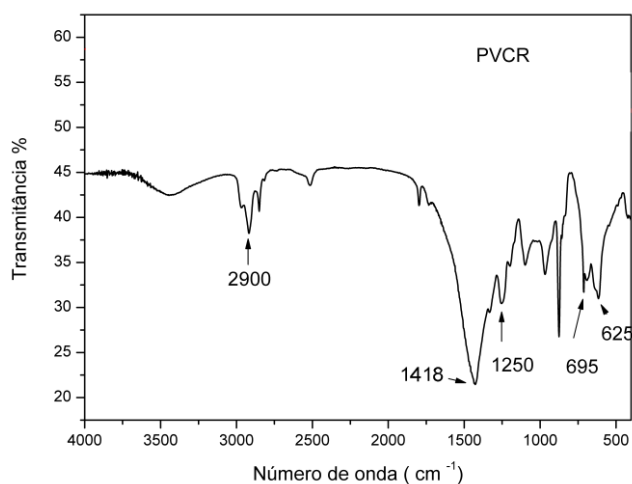


Figura 3 - Espectro de infravermelho (FTIR) do PVC reciclado.

As análises térmicas constituem-se uma importante técnica na caracterização de materiais poliméricos, pois a estabilidade térmica observada nesses materiais são propriedades físicas imprescindíveis para possíveis aplicações tecnológicas.

Na figura 4 e Tabela 1 é apresentada a curva de TG do PVC reciclado e os principais estágios de degradação.

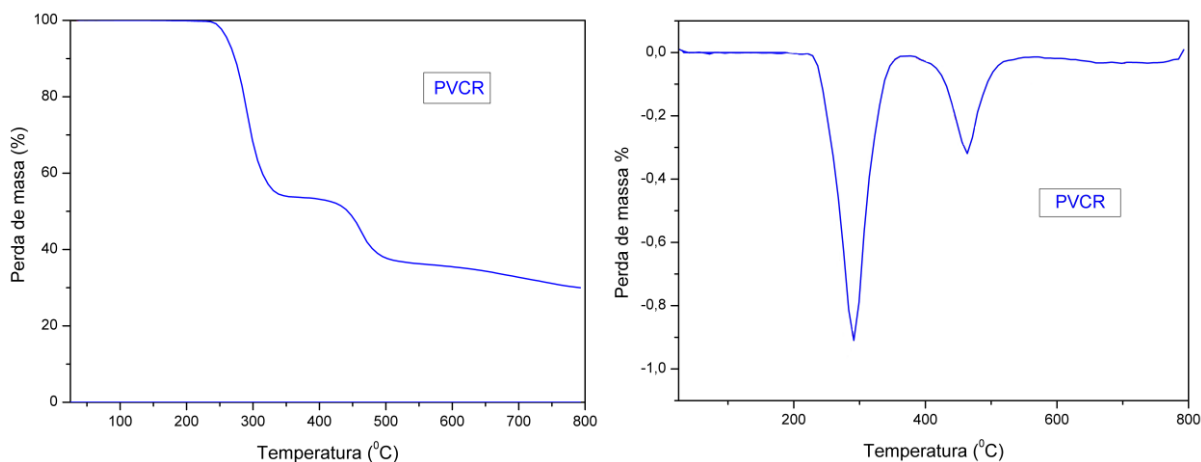


Figura 4 - Curva de degradação térmica do PVC Reciclado (PVCR)

Tabela 1 – Dados referentes à degradação térmica do PVC reciclado

Composto	Estágios	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Perda de Massa (%)
PVC Reciclado	1º	267	312	46
	2º	445	482	17

O perfil da curva de decomposição da amostra de PVC Reciclado apresenta os principais eventos de degradação e suas respectivas perdas de massa. Os resultados apresentados para o PVC Reciclado mostram apenas dois eventos principais de degradação, em 265-312°C ocorre o primeiro estágio, referente ao desprendimento de HCl, seguido do último evento em 445-482°C, referente a degradação parcial do restante do polímero, resultados coerentes com os valores da literatura (20,21,22).

As propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração são apresentadas na tabela 2. Onde o programa *Mtest*, software conectado a máquina de ensaio, forneceu os valores de força versus alongamento executada durante o ensaio, sendo esses dados usados para obter os valores das tensões máxima (σ_{max}), de escoamento (σ_{esc}) e de ruptura (σ_{rup}), além da deformação na tensão de ruptura e o módulo de elasticidade (E).

Tabela 2- Propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração.

Material	Tensão Máxima σ_{max} (MPa)	Tensão de Escoamento σ_{esc} (MPa)	Tensão de Ruptura σ_{rup} (MPa)	Deformação na σ_{rup} (mm)	Módulo de Elasticidade E (MPa)	
PVC R	28,7	28,7	10,3	21,7	2283,2	
	28,0	28,0	20,2	25,0	2456,3	
	26,7	26,7	5,8	19,7	2223,4	
	26,5	26,5	14,2	18,6	2199,0	
	Média	27,5	27,5	12,6	21,3	2290,5
	Desvio	1,1	1,1	6,1	2,8	116,1

As curvas força versus alongamento obtidas do registro da máquina foram transformadas em curvas tensão de engenharia versus alongamento de engenharia, figura 4, tornando os resultados do ensaio independentes das dimensões do corpo de prova.⁽²³⁾

A tensão de engenharia, σ , é definida como:

$$\sigma = F/A_0 \quad (1)$$

onde, F é a força em cada ponto e A_0 é a área inicial da secção transversal do corpo de prova.

O alongamento de engenharia, ε , é definido como:

$$\varepsilon = \Delta l / l_0 = l - l_0 / l_0 \quad (2)$$

onde, l_0 é o comprimento inicial do corpo de prova e l é o comprimento do corpo de prova durante o ensaio.

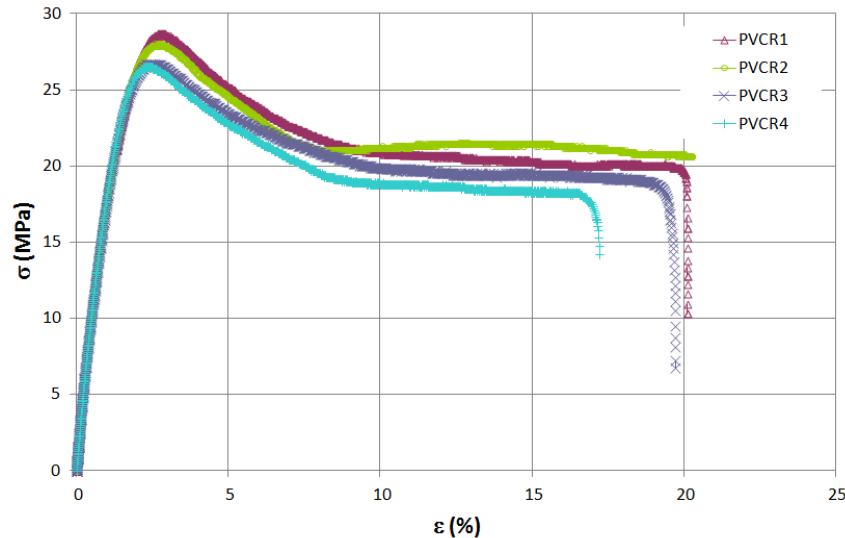


Figura 4 - Gráfico tensão x deformação para corpos de prova de PVC.

Para calcular o módulo de elasticidade (E), tabela 2, foi adotado o procedimento sugerido pela ISO 527, seguindo a equação:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3)$$

Onde:

σ_1 = tensão em tração para o valor de deformação (ε_1) igual a 0,0005 (ou 0,05%)

σ_2 = tensão em tração para o valor de deformação (ε_2) igual a 0,0025 (ou 0,25%)

Diante dos resultados apresentados notou-se que o PVC reciclado de acordo com a literatura apresentou propriedades inferiores as dos materiais fabricados a partir da resina do PVC virgem, cujas tensões máxima (σ_{max}), além da deformação na tensão de ruptura e o módulo de elasticidade (E), variam de 34 – 62MPa, 80 – 134% e 2500 – 4100MPa, respectivamente^(3,24,25), entretanto, confirmou o apresentado por diversos estudos sobre o processo de reciclagem mecânica por extrusão convencional de material oriundo de resíduos plásticos urbanos, onde a degradação

anterior provoca uma deterioração da estrutura molecular, resultando em plásticos reciclados com propriedades mecânicas mais pobres do que as virgens, se manifestando principalmente através da diminuição da resistência à tração na ruptura e do módulo elástico^(9,26).

CONCLUSÕES

As propriedades do PVC reciclado se mostraram semelhantes as do PVC virgem, porém com as características mecânicas inferiores devidos suas propriedades serem modificadas durante a reciclagem, pois durante o reprocessamento com reciclagem mecânica a resina passa por um novo ciclo de aquecimento, facilitando a degradação térmica ao prejudicar a estabilidade das ligações C-Cl, resultando na saída de ácido clorídrico da cadeia, formando duplas ligações C=C⁽²⁷⁾, podendo ocorrer à medida que o processo de degradação se desenvolve a cisão de cadeias aleatórias e/ou reticulação da cadeia polimérica^(9,28,29), a cisão de cadeia e ligações cruzadas causam a redução progressiva da massa molar⁽⁹⁾.

Diante dos resultados apresentados pelo PVC reciclado ficou evidente que o uso da resina reciclada é promissor, pois os valores se mostraram bem próximos aos do PVC virgem, sendo possível com algumas modificações no composto, produzir produtos com características semelhantes aos que utilizam matéria-prima virgem.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos especiais à empresa Tuboleve pelo apoio dado no desenvolvimento desta pesquisa.

Referências Bibliográficas

- 1.SADAT-SHOJAI, M.; BAKHSHANDEH, G. R. Recycling of PVC wastes. *Polymer Degradation and Stability*, v.96, n.4, p. 404-415, 2011.
- 2.PIVA, A. M. et al. A reciclagem de PVC no Brasil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 9. n.4. p.195-200, 1999.
- 3.BRAUN, D. Recycling of PVC. *Prog Polym Sci*, 27, p. 2171–2195, 2002.
- 4.XIONG, L. PVC: an enemy of public health and environment Disponível em: <http://www.msu.edu/~xiongli/project/PKG875/PKG875.pdf> (acessado em março. 2012)

5. PENNAFORT JR., L. C. G.; DA SILVA, F. R.; DE DEUS, E. P. Avaliação e caracterização de tubos fabricados com PVC Reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, aceito em setembro de 2012.
6. DA CRUZ, A. L. M. A reciclagem dos resíduos sólidos urbanos: um estudo de caso. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção – Universidade Federal de Santa Catarina)**, 57p, 2003.
7. GUNTHER, W. R., Resíduo Sólido Urbano, in: Tecnologia de Reciclagem do Plástico, **apostila do curso de Reciclagem de Plásticos**, promovido pelo ATUALTEC/CECAE-USP, São Paulo, 1996.
8. SOMBATSOMPOP, N. & THONGSANG, S. Rheology, morphology, and mechanical and thermal properties of recycled PVC pipes. **Journal of Applied Polymer Science, John Wiley & Sons, Inc.** vol. 82, p. 2478-2486, 2001.
9. VILAPLANA, F. & KARLSSON, S. Quality concepts for the improve use of recycled polymeric materials: a review. **Macromolecular Materials and Engineering, Wiley-VCH** vol. 293, p.274-297, 2008.
10. LA MANTIA, F. P. Recycling of plastic materials. **ChemTec Publishing**, 1993.
11. WIEBECK, H. & PIVA, M. A., Reciclagem mecânica do PVC. **CD-ROM Instituto do PVC**. 2001.
12. MÄHLMANN, C. M. et al. "Influence of multiple extrusion on mechanical properties of high-density polyethylene" (HDPE), **17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro de 2006.
13. CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artiber editora, São Paulo-SP 2004.
14. RIETVELD, H. M. **Journal of Applied Crystallography** 1969, 2, 65-71.
15. CAMPOS, J.; RIBEIRO, A.; CARDOSO, C. Preparation and characterization of PVDF/CaCO₃ composites. **Materials Science and Engineering B**, v. 136, p. 123-128, 2007.
16. MERRILL, L.; BASSETT, W.A. **Acta Crystallographica B** v24, 1982
17. RODOLFO JR., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**, ProEditores Associados, 2ª edição, São Paulo 2006.
18. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
19. BELTRÁN, M.; GARCÍA, J. C.; MARCILLA, A. Infrared Spectral Changes in PVC and Plasticized PVC During Gelation and Fusion. **European Polymer Journal**, v. 33, p. 453-462, 1997.
20. WYPICH, J. - Polyvinyl Chloride Degradation in **Polymer Science Library**, AD. Jenkins (ed.), North Holland Publ. Co., Amsterdam, 104-110 (1985).
21. DECKER, C.; BALANDIER, M. Recycle of degraded poly(vinylchloride) by photochlorination, **Preprint**, 24 (2), 444, 1983.
22. JAROSZYNSKA, D.; KLEPS, T.; GDOWSK-TOTAK, D. Investigation of thermal degradation of polymers containing chloride by thermogravimetry. **J. Thermal. Analyses**. vol.19, p 69-78, 1980.
23. PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia microestrutura e propriedades**. Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A. Curitiba – PR, 343p, 2000.
24. UMAR, A. A. and FATAI, R. O. An investigation of the impact of impurities on the mechanical properties of recycled PVC extrusion pipes. **Continental J. Engineering Sciences**. v.2, p1-7, 2007

25. UNAR, I. U.; SOOMRO, S. A. and AZIZ, S. Effect of various additives on the physical properties of polyvinylchloride resin. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* v.11, n.2, p44-50, 2010.
26. ALCÂNTARA, R. L.; CARVALHO, L. H.; RAMOS, S. M. L. S. “Propriedades mecânicas de resíduos plásticos urbanos da região nordeste. I – influência das condições de processamento.” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 5. n.3. p.42-47, 1995
27. DARBELLO, S. M. et al Tubos de PVC pós-consumo reciclados mecanicamente: influência da granulometria na reciclagem e em propriedades finais. *Anais 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2009.
28. DE PAOLI, M. A. & VELASQUEZ, N. R. R. *Química & Indústria*, v. 1, p. 27-31, 1989.
29. GRISA, A. M. C.; KAULING, A. P.; ZENI, M. Avaliação da degradação do poli(cloreto de vinila) (PVC) no meio ambiente. *Anais 9º Congresso Brasileiro de Polímeros* 2007.

CHARACTERIZATION OF RIGID TUBES OF RECYCLED POLYVINYL CHLORIDE

ABSTRACT

This paper describes the characterization of rigid pipes of polyvinyl chloride (PVC), manufactured with recycled resin derived from industrial waste reprocessing and/or sanitary. The recycled pipe was characterized using the techniques of X-ray Diffraction (XRD), thermogravimetry (TG / DTG), vibrational spectroscopy absorption Fourier transform infrared (FTIR) and tensile testing. The diffraction pattern revealed an essentially amorphous material with small percentages of crystallinity. The infrared analysis showed bands whose positions and their corresponding assignments of the functional groups are in agreement with the values found in literature relative to the axial deformation of the C-Cl bonds and C-H and symmetrical angular deformation out of the plane of CH₂-Cl. The results on thermal analysis revealed, only two major events degradation at 265-312°C and 445-482°C. The recycled PVC in this study showed good properties, which is consistent with the