

CARACTERIZAÇÃO DE PVC RECICLADO ATRAVÉS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X¹

Frederico Rozendo da Silva²
Kelciane da Silva Nogueira³
Luiz Carlos Gonçalves Pennafort Junior⁴
Enio Pontes de Deus⁵

Resumo

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo. Devido à incorporação de aditivos na formulação de sua resina e à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, o PVC é o mais versátil dentre os plásticos. Como sua resina é atóxica e inerte, a escolha de aditivos com as mesmas características e a junção com as características citadas anteriormente permitem ao PVC ser aplicados nos mais diversos segmentos do mercado. Devido às suas propriedades, o PVC nos proporciona mais uma vantagem, ele é reciclável. No Brasil a reciclagem do PVC é realizada há décadas e existe toda uma infraestrutura criada para este fim. Neste trabalho foi feito uma análise de Difração de Raios X na resina do PVC e nos aditivos que fazem parte da formulação do PVC reciclado, como estabilizantes, plastificantes. São apresentados resultados e discussões relacionados às fases encontradas na resina do PVC, estabilizante e plastificante.

Palavras-chave: PVC Reciclado; Difração de Raios X; Polímeros.

CHARACTERIZATION OF PVC RECYCLED THROUGH X-RAY DIFFRACTION

Abstract

The PVC is the second most consumed thermoplastic worldwide. Due to the incorporation of additives in their resin formulation and its suitability to a variety of molding processes, the PVC is the most versatile of plastics. As your resin is nontoxic and inert, the choice of additives with the same characteristics and the junction with the features mentioned previously allow the PVC to be used in various market segments. Due to its properties, the PVC provides a further advantage, it is recyclable. In Brazil the recycling of PVC is carried out for decades and there is a large infrastructure created for this purpose. In this work was done an X-ray diffraction analysis in the PVC resin and additives that are part of the recycled PVC formulation such as stabilizers, plasticizers. Results and discussions related to the phases found in the PVC resin, plasticizer and stabilizer are presented.

Key words: Recycled PVC; X-Ray Diffraction; Polymers.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestrando em Engenharia e Ciência dos Materiais, UFC – Universidade Federal do Ceará.

³ Mestrando em Engenharia e Ciência dos Materiais, UFC.

⁴ Doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais, UFC.

⁵ Doutor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC

1 INTRODUÇÃO

Segundo pesquisa realizada em 2005, o PVC (Policloreto de Vinila) é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 35 milhões de toneladas, sendo esta capacidade de produção estimada em cerca de 36 milhões de toneladas ao ano, sendo que 21% da demanda total consumidos na América do Norte, 20% na China, 18% nos países da Europa Ocidental e 5% no Japão, o Brasil é responsável apenas por cerca de 2% da demanda mundial de resinas de PVC, esses dados demonstram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil.

Devido à incorporação de aditivos na formulação da resina do PVC, a sua adequação aos mais variados processos de moldagem, o PVC é o mais versátil dentre os plásticos. Como sua resina é atóxica e inerte, a escolha de aditivos com as mesmas características, e a junção com as características citadas anteriormente permitem ao PVC ser aplicado nos mais diversos segmentos do mercado.

Devido as suas características o PVC nos proporciona mais uma vantagem, ele é reciclável. No Brasil a reciclagem do PVC é realizada há décadas e existe toda uma infraestrutura criada para esse fim. Para que seja feito um levantamento das características mecânicas de um material, é de grande valia primeiramente, fazer a caracterização do mesmo, neste momento a Difração de Raios-X é peça fundamental para a análise juntamente com outras técnicas como Espectroscopia de Infravermelho, Teor de Cinzas, Fluorescência e Análise termogravimétrica.

Neste trabalho será feita uma análise de Difração de Raios-X nos aditivos que fazem parte da formulação do PVC reciclado, como estabilizantes, plastificantes. Com a seguinte discussão e interpretação dos resultados. A importância dos aditivos na formulação do PVC é devido ao fato desses aditivos proporcionarem ao PVC versatilidade, versatilidade essa que não é encontrada em outros termoplásticos, pelo menos nas proporções em que encontramos no policloreto de vinila. Os aditivos fornecem ao PVC características como: rigidez, flexibilidade, transparência, opacidade, resistência à exposição ao intemperismo dentre outras.

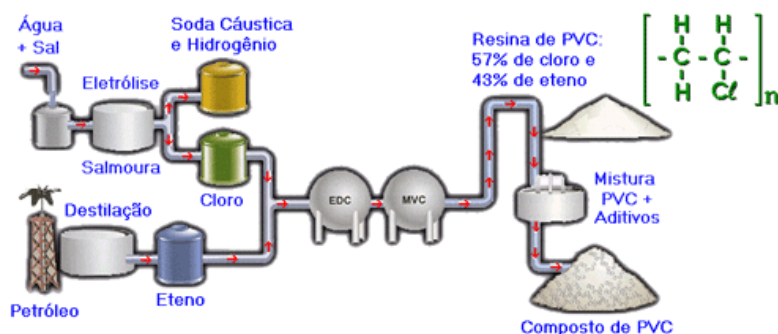
1.1 PVC (Policloreto de Vinila)

Em 1835, o alemão Justus von Liebig descobriu o monômero cloreto de vinila (MVC), um gás à temperatura ambiente com ponto de ebulição igual a $-13,8^{\circ}\text{C}$. Esta descoberta veio através da reação dicloroetileno com hidróxido de potássio em solução alcoólica. Porém só em 1839 que um dos alunos de Liebig, Victor Regnault, publicou um artigo que relatava a observação da ocorrência de um pó branco após a exposição de ampolas seladas preenchidas com o MVC a luz solar, Regnault acreditou que esse pó fosse o PVC, porém estudos posteriores indicaram que o pó branco era poli(cloreto de vinilidileno). O primeiro registro da polimerização do MVC e obtenção do PVC, ocorreu em 1872 feita por E. Baumann. Em 1912, Fritz Klatte descobriu o procedimento básico para a produção comercial do PVC na empresa em que ele trabalhava (Chemische Fabrik Griesheim-Elektron), porém as dificuldades na construção de equipamentos que processassem esse PVC fizeram com que sua empresa perdesse as patentes permitindo assim que outras empresas tentassem produzir o PVC. Nos Estados Unidos na década de 20 ocorreu à primeira produção comercial do PVC, nos anos 30 foi a vez da Alemanha, a produção britânica esta datada dos anos 40 e finalmente no Brasil em 1954.

O PVC é um polímero obtido a partir do cloreto de vinila, que é um monômero formado pela reação de cloro que constitui 57% em peso do polímero e eteno que corresponde aos 43% restantes. Estes produtos tem sua origem em duas matérias-primas de origem natural, o cloreto de sódio ($NaCl$) e o petróleo. O cloro é obtido através da eletrólise de uma solução natural de $NaCl$, que é conhecida como salmora. Este processo envolve uma reação química resultante da passagem de corrente elétrica pela salmora, que produz além do cloro, soda cáustica e hidrogênio. O eteno é obtido por processo de pirólise, que é a quebra de ligações químicas pelo calor, da fração nafta obtida no refino do petróleo, ou de frações líquidas do gás natural.

Os polímeros são materiais de origem natural, sintética ou artificial (polímeros naturais modificados), que pode ser de natureza orgânica ou inorgânica, constituídos por muitas macromoléculas, na estrutura interna das macromoléculas ocorre uma repetição de pequenas unidades que são conhecidos como “meros”. A palavra polímero vem do grego, que significa: Poli = muitas; Meros = partes, unidades de repetição. Quanto a sua forma de utilização os polímeros se dividem em: Plásticos; Fibras Poliméricas; Borrachas(ou elastômeros); Espumas; Tintas e Adesivos. Os materiais plásticos se dividem em duas categorias, os termoplásticos e os termofixos ou termorrígidos, onde a diferença entre as duas categorias esta na capacidade dos termoplásticos serem repetidamente amolecidos pelo aumento da temperatura e endurecidos pelo resfriamento e os termofixos quando curados (uma serie de reações químicas que promovem a formação de ligações químicas primarias entre as macromoléculas da resina termofixa, mediante o uso de calor, pressão, radiação ou catalisadores, tornando-a rígida, insolúvel e infusível) com ou sem aquecimento não podem ser reamolecidos. Devido suas características o PVC é considerado um termoplástico.

É importante salientar, que a presença do átomo de cloro, na estrutura molecular do PVC faz com que o PVC adquira características interessantes, como: resistência à propagação de chamas; torna a molécula do PVC polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama muito maior de aditivos; atua como um marcador nos produtos de PVC, o que permite uma maior facilidade na sua separação para reciclagem. A seguir o fluxograma da fabricação do PVC (Figura 1) e as principais propriedades da resina do PVC (Tabela 1).



Fonte: Instituto do PVC 2011. [colocar publicação na lista de referências](#)

Figura 1. Fluxograma de fabricação do PVC.

Tabela 1 – Principais propriedades da resina do PVC

Massa Molecular: 50.000 a 100.000 g/mol	Temperatura de fusão: 273°C
Densidade: 1,39 g/cm ³	Temperatura de transição vítrea: 81°C
Índice de refração: 1,53 – 1,56	Cristalinidade: 5% à 15 %

O processo de polimerização em suspensão é responsável por aproximadamente 80% da produção do PVC consumido no mundo, neste processo o PVC é disperso na forma de gotas de diâmetro que varia na faixa de 30 µm a 150 µm, em meio a uma fase aquosa contínua, por agitação vigorosa e na presença de um colóide protetor, que também é conhecido como dispersante ou agente de suspensão, utiliza-se um iniciador solúvel no monômero, para que a reação de polimerização ocorra dentro das gotas em suspensão, por um mecanismo de reações em cadeia via radicais livres.

1.2 PVC Reciclado

De acordo com os dados da Organização Não-Governamental CEMPRE (Compromisso Empresarial para a Reciclagem), os plásticos dão conta de apenas 6% em peso do resíduo sólido urbano, e dessa fração cerca de 14% em peso corresponde ao PVC (Figura 2), ou seja, aproximadamente 0,8% em peso do total de resíduo sólido urbano.

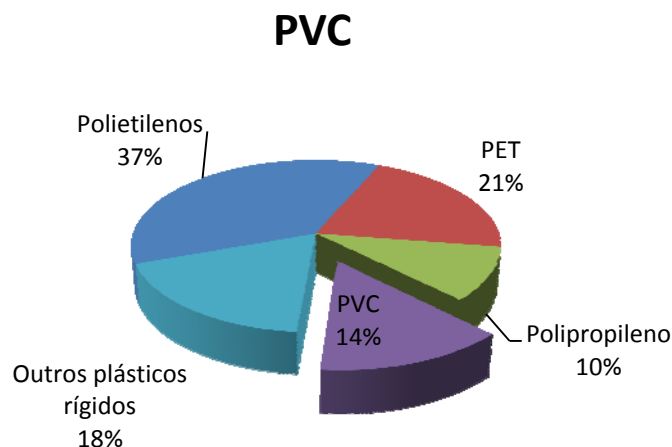


Figura 2. Distribuição média dos plásticos encontrados no resíduo sólido urbano.

Os produtos de PVC pós-consumo são recicláveis e atualmente no Brasil existem muitas empresas que se dedicam a sua reciclagem. No geral existem três tecnologias para reciclagem do PVC sendo elas a mecânica, energética e química. No presente trabalho não irei me aprofundar na reciclagem energética e química, pois a mesma não é utilizada no desenvolvimento desta pesquisa.

A reciclagem mecânica utiliza-se de um ou mais processos operacionais, para que o material descartado seja aproveitado, transformando-o em um material apto para o uso e fabricação de novos produtos. Quando o material coletado para a reciclagem provém de aparas das indústrias de transformação denominamos a reciclagem de

primária, que se comparando com a reciclagem secundária, que se utiliza um material pós-consumo, que geralmente provém do resíduo sólido urbano, é bem mais simples devido à presença de impurezas e contaminantes. Dentre as etapas da reciclagem secundária estão: triagem das aparas; lavagem e secagem; moagem; extrusão/filtração; granulação e etc. O símbolo utilizado para designar o PVC é mostrado na Figura 3.

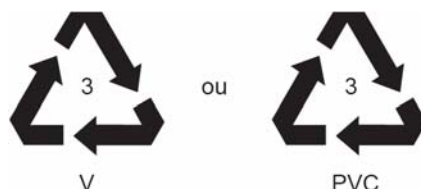


Figura 3. Símbolo utilizado para designar produtos de PVC.

1.3 Aditivos

Como citado anteriormente o PVC é aplicado nas mais diversas áreas da economia, como calçados, fios e cabos, construção civil dentre outras, esta capacidade se dá pela mistura com substâncias, compostos ou produtos químicos variados, que são conhecidos como aditivos. Mediante a escolha feita, dentro de uma ampla gama de substâncias químicas, o formulador obtém um produto final com características específicas a sua aplicação.

Para os formuladores, a forma mais fácil e comum, para apresentação das formulações de PVC é em partes por cem partes de resina (pcr), que é a representação da quantidade de massa dos aditivos em relação a 100 unidades de massa de resina. Apesar de menos comum a apresentação em porcentagem também é utilizada e útil no cálculo de custos da composição.

Através da formulação do composto é possível determinar sua densidade ou peso específico, com uma razoável precisão, em seguida a tabela 2 nos dá um exemplo de como procedemos com esse cálculo.

Tabela 2 – Simulação do peso específico de compostos de PVC

Ingrediente	Peso Específico (g/cm ³)	Quantidade (pcr)	Cálculo da Contribuição
Resina de PVC	1,40	100	100/1,40 = 71,4
DOP	0,986	80	80/0,986 = 81,1
Estabilizante Ba/Zn	0,942	2	2/0,942 = 2,1
Carbonato de cálcio	2,71	25	25/2,71 = 9,2
Ácido esteárico	0,9	0,2	0,2/0,9 = 0,2
Total		207,2	164,0
Peso específico calculado = 207,2/164,0			1,26 g/cm ³
Peso específico real do composto (ASTM D-792)*			1,27 g/cm ³
Erro %			0,79 %

Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação – Vinílicos [colocar publicação na lista de referências](#)

Dentre os principais aditivos utilizados nas formulações do PVC temos: polímeros, plastificantes, estabilizantes, lubrificantes, cargas, retardantes de chama e os pigmentos. Quando o plastificante é adicionado ao PVC, é gerado um composto flexível, pois naturalmente a resina do PVC é rígida. Os estabilizantes entram na composição do PVC com o intuito de combater as reações de degradação, como exposição ao calor, agentes oxidantes, intemperismo e etc. Os lubrificantes, quando adicionados, têm por intuito reduzir a barreira ao movimento relativo entre as moléculas do polímero e/ou entre a massa polimérica fundida e sua vizinhança, minimizando as alterações de suas propriedades devidas esses movimentos. As cargas quando apropriadamente selecionadas e incorporadas à resina de PVC, trazem alguns benefícios aos compostos de PVC, além da sua função de redução de custo, que são: aumento da estabilidade dimensional, aumento da rigidez, aumento da tenacidade, melhoria das propriedades dielétricas dentre outras.

1.4 Difração de Raios-X

Os experimentos realizados com os “tubos catódicos” no final do século XIX permitiram a descoberta dos Raios-X, os “tubos catódicos” consistiam em um tubo de vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos, gerando uma corrente elétrica dentro do tubo. Com a evolução na análise dos devidos experimentos observou-se que:

- Os raios provenientes do cátodo eram absorvidos pela matéria e a sua absorção era inversamente relacionada com a voltagem de aceleração;
- Ao incidir a radiação em alguns cristais, ocorria a emissão de luz visível, conhecida como “fluorescência”;

Os estudos realizados por Thomson, Röntgen, Barkla, Laue dentre outros, e suas contribuições não pode ser mensurada, devido à grandeza e relevância que os mesmos representam nas mais diversas áreas de estudo, tanto que muitos desses pesquisadores foram agraciados com o prêmio Nobel.

No estudo dos materiais, a difração de raios-X tem um destaque considerável como técnica de caracterização dos materiais. Essa técnica permite, além da caracterização do material, aplicações das mais diversas, como, por exemplo:

- análise quantitativa de fases amorfas e cristalinas;
- identificação de fases cristalinas contidas em amostras desconhecidas;
- determinação quantitativa da porcentagem em massa (ou molar) de fases cristalinas em materiais com mais de uma fase;
- caracterização de transformações do estado sólido;
- determinação dos parâmetros e do tipo de rede cristalina;
- orientação de monocristais ;
- análise de tensão residual; e
- análise de filmes finos, reflexão e textura, dentre outros.

Estudos posteriores permitiram relacionar os parâmetros dessa estrutura cristalina, como o parâmetro de rede e a distância entre os planos de átomos com a radiação incidente. A (figura 4) mostra dois raios-X, 1 e 2, de mesmo comprimento de onda λ incidindo em planos atômicos paralelos separados por uma distância d .

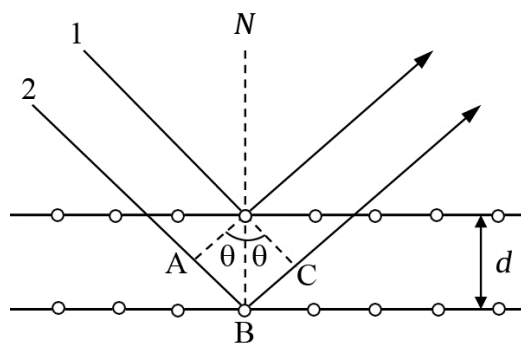


Figura 4. Raios-X incidindo em planos atômicos paralelos.

Para que ocorra o fenômeno da difração, os raios 1 e 2 devem interferir construtivamente. Portanto, a diferença de caminho, dada por $2 d \sin\theta$ (segmento ABC na figura) deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Logo:

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

Essa é a equação fundamental da difração e é conhecida como Lei de Bragg. No caso de uma rede cúbica, a distância interplanar se relaciona com o parâmetro de rede a e os índices de Miller dos planos cristalográficos onde a difração ocorre com maior intensidade (picos de difração) através da equação:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

1.5 Método de Rietveld

O método de refinamento Rietveld foi desenvolvido pelo cristalógrafo holandês Hugo Rietveld para uso em caracterização de materiais cristalinos. O método Rietveld permite realizar, simultaneamente, refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial. Exceto na análise de microestrutura o método Rietveld oferece uma precisão maior do que qualquer outro método. O objetivo do método é minimizar a diferença entre os difratogramas observado e calculado. Neste método os valores usados para calcular o padrão são refinados de forma a minimizar a soma do quadrado da diferença entre as intensidades calculada e observada em cada passo padrão.

Com o aparecimento desta técnica, houve um avanço significativo na análise de padrões de difração de amostras em pó, pois o método Rietveld, foi capaz de lidar de maneira confiável com superposições muito intensa de reflexões.

O princípio do método é minimizar a função S_y que analisa a diferença entre os perfis calculado (Y_{calc}) e observado (Y_{obs}) através da soma dos índices i da função:

$$S_y = \sum_i w_i [Y_{i\text{obs}} - Y_{i\text{calc}}]^2$$

onde w_i é o peso estatístico.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Três amostras foram enviadas para a difração de Raios-X: PVC resina, FTA 25%, Estabilizante. A difração foi feita no equipamento *Panalytical X'Pert Pro MPD* equipado com um tubo de Cobalto no intervalo de 40° a 120°.

A identificação das fases foi feita utilizando-se o programa *PANalytical X'Pert HighScore Plus* e o refinamento, através do programa *DBWSTools 2.3* com a microficha 028827 da base de dados *Crystmet – The Metals Database* no endereço eletrônico <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>, **só citar aqui... colocar a referência na lista de referências** depois de devida autenticação com nome de usuário e senha. A microficha obtida foi a que se apresentou mais adequada para o refinamento. Os padrões de difração obtidos após o refinamento foram gerados no programa *Origin Pro 8 Portable*.

3 RESULTADOS

3.1 Fluorescência

Tabela 3 – Resina PVC

Cl	mass%	84.562
Ca	mass%	13.270
Pb	mass%	0.6528
Ti	mass%	0.5443
Fe	mass%	0.4530
Si	mass%	0.2927
Al	mass%	0.2249

Tabela 4 – TA25%

Ca	mass%	62.260
Ag	mass%	19.062
Cl	mass%	18.678

Tabela 5 - Estabilizante

Zn	mass%	50.663
Ca	mass%	37.240
Si	mass%	5.6695
Al	mass%	3.7022
Pb	mass%	2.1501
Cl	mass%	0.1990
P	mass%	0.1919
Fe	mass%	0.1084
S	mass%	0.0755

3.2 Difração de Raios-X

Os gráficos dos padrões de difração foram gerados no programa Origin 8.1 Portable e mostra a intensidades observada I_{OBS} (em preto) e calculada I_{CALC} (curva vermelha), além da diferença entre estas $I_{CALC} - I_{OBS}$, na cor azul.

Resina PVC

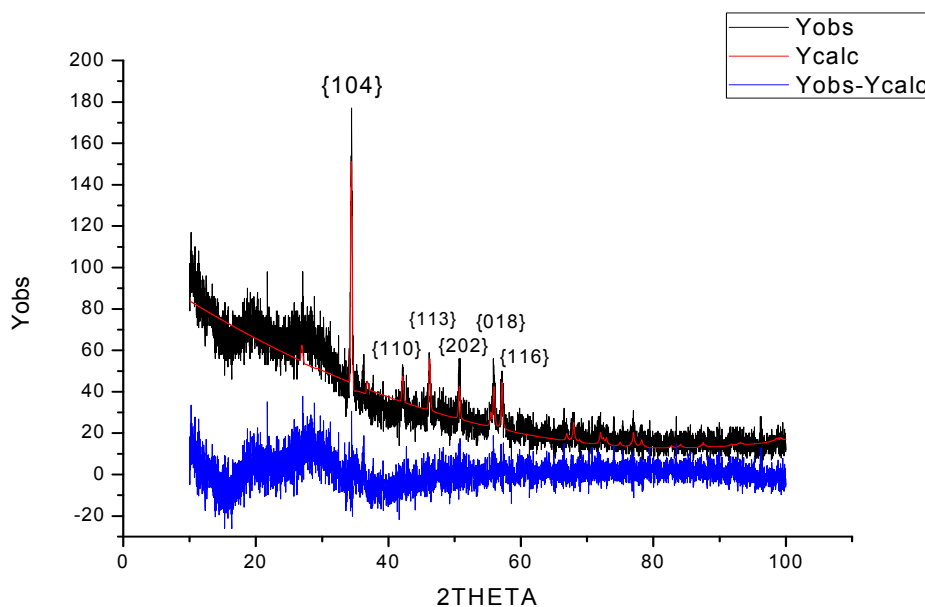


Figura 5. Gráficos dos padrões de Difração de Raios-X da Resina de PVC.

O parâmetro de rede obtido foi $a = b = 4,9803 \text{ \AA}$ e $c = 17,0187 \text{ \AA}$. As distâncias interplanares são mostradas na Tabela 6:

Tabela 6 – Distâncias Interplanares

Plano	$d_{hkl} (\text{Å})$
104	3,0289
110	2,4901
113	2,2801
202	2,0904
018	1,9078
116	1,8713

FTA 25% e Estabilizante

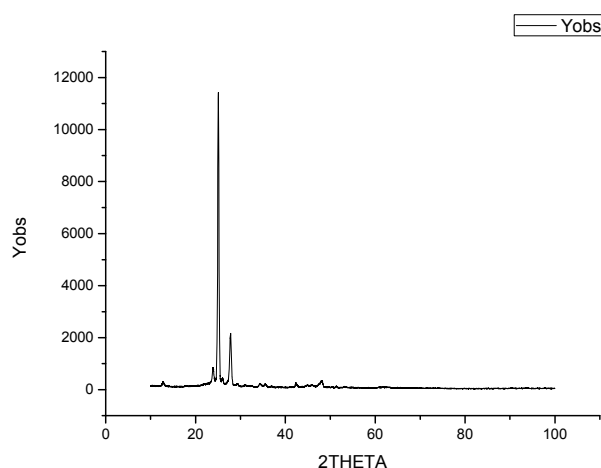


Figura 6. FTA 25%.

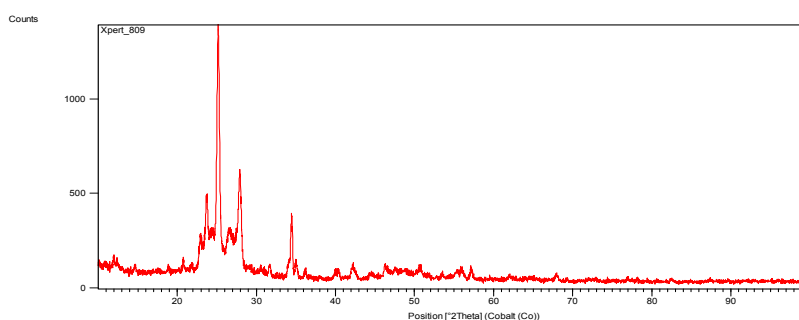


Figura 7. Estabilizante.

4 DISCUSSÃO

As amostras foram identificadas como Carbonato de Cálcio (CaCO_3), de estrutura romboédrica, caracterizadas pelos seis picos de difração nas posições angulares $2\theta = 35^\circ, 42^\circ, 46^\circ, 50^\circ, 55^\circ$ e 57° , dentro do intervalo medido (40° a 120°). A outra amostra (FTA 25%), encontramos duas possíveis fases: Ácido Steárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) e o Carbeto de Cálcio (CaC_2), que preencheram todos os picos, mas quando comparado com a literatura, encontramos algumas divergências, isto pode ser justificado por alguma umidade ou manuseio inadequado da amostra, ou até mesmo presença de impurezas na mesma, precisando um estudo posterior mais detalhado da amostra analisada.

Quando comparamos as duas amostras (Resina PVC e FTA 25%), notamos a diferença nos gráficos obtidos. Enquanto o estabilizante apresenta um gráfico com linha de base reta e contínua, a resina de PVC apresenta um gráfico com uma linha de base com um alto desnível, característico de materiais amorfos.

No difratograma da Resina de PVC, a base que se apresenta de forma grosseira, aliada com o que já foi citado anteriormente, que é o desnível da linha de base entre 0° a 40° , é característica de uma amostra amorfa. Analisando os picos percebemos que o 1º pico (104) tem intensidade mais elevada que às demais o que nos leva a crer que este plano cristalino possui mais elétrons, vale salientar que o efeito de

interferência também contribui para este fenômeno. O alargamento da base dos picos indica partículas relativamente pequenas, que significa menor número de planos que difratam os Raios-X, onde a microdeformação também contribui neste alargamento.

5 CONCLUSÃO

A fluorescência foi de grande valia na escolha das fases, pois a mesma nos dá um direcionamento, o que na situação onde não sabemos quais elementos químicos estavam presentes nas amostras, torna o trabalho de escolhas das fases mais difícil. Algumas amostras precisaram de um tratamento diferente como: mudança de sinais; omitir algum passo do refinamento; dentre outros.

As duas amostras (FTA e Estabilizante) são cristalinas, pois os difratogramas vistos, tinham picos bem definidos e com intensidades relativamente altas, o que não ocorreu na amostra da Resina do PVC pois a mesma apresentou um desnível na linha de base como também uma linha de base grosseira, o que indica a presença de uma fase amorfa.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos os envolvidos neste trabalho, aos colegas que nos auxiliaram, ao Prof. Enio Pontes de Deus e ao Prof. Sasaki, ao bolsista do laboratório de Difração de Raios-X Édipo que nos prestou um serviço rápido e preciso. Agradecemos também a Capes pelo auxílio financeiro e a Universidade Federal do Ceará.

REFERÊNCIAS

- 1 CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*, 2nd Ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.
- 2 ANTONIO, R. J. *Tecnologia do PVC*, 2nd Ed. Braskem, 2006.
- 3 CALLISTER, W. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução*, 5^o Ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. 2002.
- 4 ALMEIDA, D. V. *Substituição de Estabilizantes a Base de Chumbo pelo de Cálcio-Zinco no Processo Produtivo de Tubos de PVC Rígido*. Dissertação – UNESP, 2005.
- 5 ZACHARIASEN, WILLIAM H. (William Houlder). *Theory of x-ray diffraction in crystals*. New York: John Wiley, 1945.