

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ABSORÇÃO DE ÁGUA E DE DERIVADOS DE PETRÓLEO EM TUBULAÇÕES DE PVC

D. C. F. del Carpio, J. R. M. d'Almeida

Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente, 225 – Gávea, 22453-900, Rio de Janeiro – RJ, Brasil – dalmeida@puc-rio.br

RESUMO

O PVC é o único polímero de grande consumo que não é 100% originário do petróleo, pois contém 57% de cloro. Como os materiais clorados resistem bem a meios ricos em bactérias, tais como dutos enterrados, o PVC vem tendo aplicações no transporte de fluidos, notadamente de água, mas pode ser uma alternativa para transportar outros fluidos. Esse trabalho estuda o efeito da exposição do PVC à água, etanol e diesel, através das técnicas de TGA, DSC, FT-IR e DRX. Os resultados mostraram que a estrutura química do PVC não é afetada pela exposição à água e ao etanol. Para esses fluidos parece haver uma interação dipolar com o polímero, o que aumenta, inicialmente, a estabilidade à degradação térmica. Para o diesel há plastificação, com redução da Tg desde o início do processo de envelhecimento.

Palavras-chave: PVC, envelhecimento, TGA, DSC, FT-IR

Introdução

Dentre os polímeros de grande consumo, o PVC apresenta como característica relevante o fato de não ser 100% originário do petróleo, pois sua molécula contém 57%, em peso, de cloro, que é derivado do cloreto de sódio. Atualmente, o PVC é um dos polímeros de maior emprego sendo usado em aplicações tão diversas como embalagens ou cateteres. No Brasil, as aplicações ligadas à construção civil, que englobam tubos, perfis, fios e cabos, representam 64% da demanda total de PVC. Para essas aplicações, o PVC

mostra excelente relação custo-benefício, além de apresentar características importantes, tal como resistência à propagação de chamas, ser naturalmente anti-bacteriano e ter boa resistência ao ataque químico⁽¹⁾. Por causa dessas características, o PVC já vem sendo usado em diversas aplicações na área de transporte de fluidos, notadamente no transporte de água, mas também pode ser considerado como uma alternativa para o transporte de outros fluidos.

Assim sendo, esse trabalho teve como objetivo avaliar e comparar o efeito que a exposição do PVC a diversos fluidos causa sobre suas propriedades térmicas e sobre sua estrutura macromolecular. Para tal, foram avaliadas as interações físico-químicas entre o PVC e os fluidos água, etanol e óleo diesel.

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Uma amostra de PVC homopolimérico, comercial, de alto peso molecular, foi usada nesse trabalho. A exposição à água, etanol e óleo diesel foi feita em um misturador de bancada, com controle da rotação e do tempo de mistura. A Figura 1 mostra o material recebido e o equipamento usado. Esse misturador foi construído com uma câmara interna em Y, vedada, o que garante homogeneidade da mistura e retenção do líquido. O controle da rotação permitiu que uma velocidade ótima fosse determinada para cada fluido, garantindo que o PVC permanecesse em suspensão durante toda a imersão.

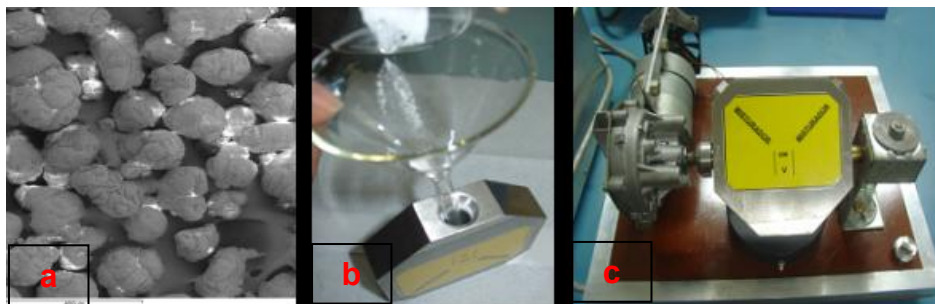


Figura 1 - a) Micrografia das partículas de PVC como recebido (MEV, 100x); b) Alimentação do misturador; c) Misturador utilizado para o envelhecimento.

O material como recebido e após exposição aos diversos fluidos foi analisado usando-se diferentes técnicas de caracterização, a saber: i) **FT-IR**: Foi usado o método de refletância total atenuada (ATR) em um equipamento Spectrum One (Perkins-Elmer). Os espectros foram obtidos com 16 varreduras,

à velocidade $0,2 \text{ cm s}^{-1}$, entre 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e com atenuação de ruídos. ii) **Difração de Raios-X (DR-X)**: A estrutura do PVC é considerada como semicristalina, amorfa ou nanocristalina e o grau de cristalinidade é baixo, não ultrapassando 10%⁽²⁾. Entretanto, a região cristalina tem papel importante nas propriedades⁽¹⁾. Essa técnica foi usada para determinar a cristalinidade e verificar sua variação devido aos efeitos causados pelas interações físico-químicas com os fluidos. Usou-se um difratômetro Siemens (D 5000), com radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A faixa de varredura variou entre 5° e 80° , a $0,02^\circ$ por segundo, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. iii) **Análise Termogravimétrica (TGA)**: Foi usado o equipamento Perkins-Elmer (TGA-7), com taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20, 30 $^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de N_2 , entre 30 e 700°C . Diversas taxas de aquecimento foram usadas para avaliar a energia de ativação do processo de degradação, pelo método de Kissinger⁽³⁾. iv) **Calorimetria Diferencial (DSC)**: A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada em um analisador Perkins-Elmer (Diamond Pyris), entre 0°C a 300°C , sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e atmosfera de N_2 . Cada amostra foi submetida a três ciclos de aquecimento / resfriamento. No primeiro ciclo, após o aquecimento até 300°C , foi feito resfriamento brusco. A seguir, foi feito novo aquecimento, seguido de resfriamento à taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O terceiro aquecimento foi realizado para tentar determinar a temperatura de fusão da parcela cristalina.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

MATERIAL COMO RECEBIDO: Essas análises tiveram por objetivo caracterizar a estrutura macromolecular e servir como base para compreensão das possíveis alterações causadas pelos fluidos aos quais o PVC foi exposto. Comparando-se o espectro obtido na análise por FT-IR com os dados da bibliografia⁽⁴⁾ pode-se associar os resultados com o da estrutura sindiotática do PVC. A análise por DR-X mostrou um difratograma com um característico halo amorfo, conforme esperado, indicando um material com baixa cristalinidade. Entretanto, 5 picos de difração foram identificados, a saber: $2\theta = 17,03^\circ$, $18,98^\circ$, $24,12^\circ$, $30,92^\circ$ e $39,35^\circ$. Esses picos concordam com os dados de outros trabalhos⁽⁵⁾ e correspondem, respectivamente, aos planos (020), (110),

(120), (130) e (002) e (041).

A partir do trabalho de Natta⁽⁶⁾, que considera que o PVC cristaliza no grupo espacial ortorrômbico *Pcam* e que os arranjos macromoleculares são similares aos do 1,2 - polibutadieno foi possível interpretar as reflexões obtidas como devidas a uma célula ortorrômbica, com eixos $a = 1,06$ nm, $b = 0,54$ nm e $c = 0,51$ nm. Os resultados indicam, entretanto, que o grupo espacial do material usado é o *Pbcm*, que melhor indexou os 5 picos mais intensos observados no difractograma de Raios-X.

A análise termogravimétrica (Fig.2a) mostra uma perda de massa inicial entre 265–330°C, devida basicamente à dehidrocloração do polímero; com subsequente formação de conjugados polienos e seqüências de ligações duplas (-C=C-), com evolução do HCl⁽⁷⁾. A segunda perda de massa, entre 315-390°C, pode corresponder à formação de hidrocarbonetos aromáticos, principalmente benzeno⁽⁷⁾. Já a terceira perda de massa ocorreu entre 420-500°C, e é atribuída à fragmentação, e corresponde processo de volatilização devido à pirólise, da seqüência de polienos formados inicialmente⁽⁷⁾.

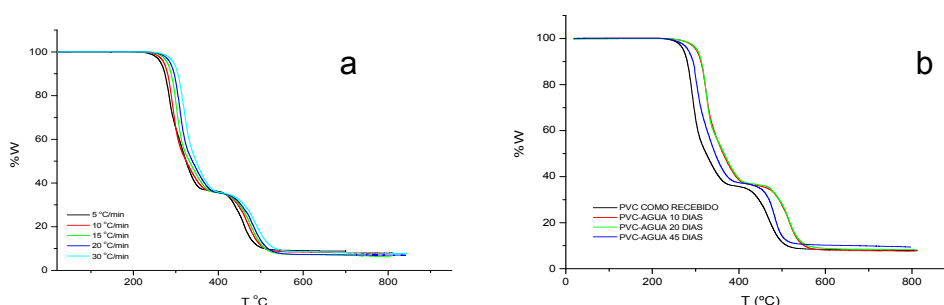


Figura 2 – a) Termograma do PVC como recebido. b) TGA do PVC envelhecido em água (10, 20 e 45 dias) comparado com o PVC como recebido.

Os valores da energia de ativação dos três estágios de degradação foram, respectivamente, de 127, 123 e 250 kJ/mol. Houve melhor concordância com valores da literatura⁽⁷⁾ apenas em relação ao terceiro estágio. Porém, as diferenças encontradas podem ser devidas ao uso de diferentes estruturas macromoleculares pelos diferentes autores, pois o PVC pode apresentar comumente as estereo-configurações isotática, sindiotática ou atática.

A análise por DSC indicou uma Tg de 88,5°C, o que concorda com resultados anteriores⁽⁸⁾. Embora o procedimento adotado tivesse como objetivo determinar também a temperatura de fusão da parcela cristalina isso não foi

possível, provavelmente devido ao baixo valor dessa fração no PVC.

MATERIAL ENVELHECIDO: Após permanecer, sempre sob rotação, em contato com os fluidos, o PVC foi removido, seco e analisado. Os tempos de envelhecimento usados foram de 10, 20 e 45 dias.

Os espectros de FT-IR após exposição à água destilada mostraram como principal alteração, apenas a aparição de um pico a $2847,5\text{ cm}^{-1}$. Essa banda pode ser associada às vibrações das moléculas de água⁽⁴⁾ e sua presença indica, como esperado, a difusão de água para o PVC. Em relação ao DR-X não houve qualquer modificação, tanto da forma do espectro quanto da posição dos picos. Assim, as análises de FT-IR e DR-X indicam que a absorção de água não produziu alteração significativa na estrutura química do PVC.

A análise termogravimétrica corroborou os dados do FT-IR, mostrando que houve difusão de água no PVC, pois houve alteração tanto da temperatura de início de degradação quanto da temperatura de pico, Fig.2b. Os resultados obtidos mostram, entretanto, que essas temperaturas aumentam inicialmente. Isso indica que não está havendo somente plastificação devido ao inchamento provocado por um envelhecimento puramente físico⁽⁹⁾. O aumento das temperaturas e a variação observada com o tempo de imersão (aumento para os menores tempos e redução para o tempo mais longo) indicam que, provavelmente, está havendo também a formação de dipolos fortes entre as moléculas de água e os átomos de cloro. Essa hipótese está sustentada por duas observações experimentais: i) não foram observados picos de eliminação de água a baixa temperatura nas análises de TGA, o que seria esperado se houvesse apenas envelhecimento físico e ii) para o maior tempo de imersão (45 dias) há uma queda no valor das temperaturas; o que indica que foi ultrapassado um valor de saturação para formação preferencial de dipolos e vai ser iniciado um processo de envelhecimento preferencialmente físico.

Essas hipóteses são corroboradas pelos resultados do DSC, pois a Tg não foi alterada inicialmente, mas caiu com o aumento do tempo de imersão. Os resultados obtidos foram de $88,5\text{ °C}$; $88,2\text{ °C}$; $85,5\text{ °C}$ e $85,4\text{ °C}$, respectivamente, para os tempos de imersão de 0, 10, 20 e 45 dias.

Em relação à exposição do PVC ao etanol, não foram observadas alterações nos espectros de FT-IR para todos os tempos de imersão. O TGA

apresentou resultados qualitativamente semelhantes aos obtidos quando da exposição do PVC à água (aumento inicial das temperaturas características e, à medida que cresce o tempo de imersão, há queda do valor dessas temperaturas). Esse comportamento indicaria, também, a presença de um processo competitivo durante a difusão do líquido, com a formação de dipolos, seguida de absorção puramente física.

Embora nenhuma alteração da estrutura química tenha sido observada na análise por FT-IR, os resultados do DSC indicaram que existe certa alteração estrutural desde o início do processo de absorção de etanol, diferente do que foi observado quando da exposição à água. De fato, houve uma queda pequena, mas representativa, da Tg já para 10 dias de imersão ($T_g = 84,3^\circ\text{C}$).

O espectro de FT-IR para o PVC após exposição ao diesel mostrou a aparição de novas bandas de absorção, características do diesel ($2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ e $650\text{--}800\text{ cm}^{-1(4)}$). O TGA (Fig.3) do PVC envelhecido em diesel mostrou que, diferente do que ocorreu quando o PVC foi exposto à água e ao etanol, ocorreu uma grande perda de massa em temperaturas baixas. Dado que a volatilização do diesel ocorre na faixa entre 58 e $250^\circ\text{C}^{(9)}$, esse resultado indica que a primeira perda de massa está associada à evaporação do diesel. Isso parece indicar que esse fluido estava tendo uma interação preferencialmente física com o PVC, plastificando-o. Pode-se observar ainda (Fig.3b) que a temperatura de pico do PVC não foi alterada, mas a queda na Tg para os dois tempos de imersão ($70,1^\circ\text{C}$ para 10 dias e $69,8^\circ\text{C}$ para 20 dias) indicam que está havendo plastificação do polímero.

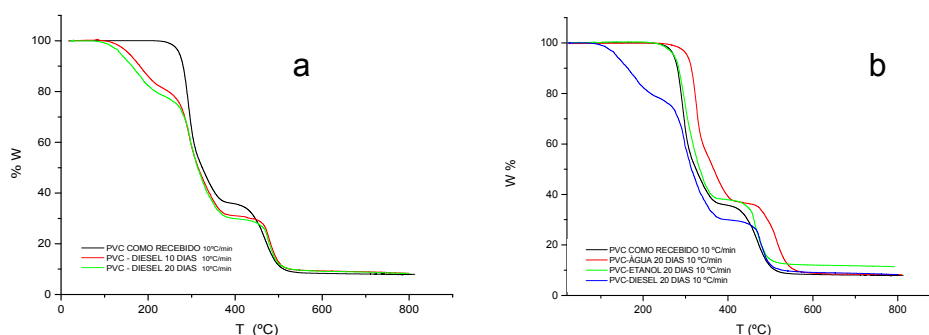


Figura 3 – a) TGA do PVC envelhecido em diesel. b) TGA comparativo do PVC como recebido e envelhecido em água, etanol e diesel durante 20 dias

A Fig.3b mostra o TGA do PVC exposto aos três fluidos por 20 dias. Como

já discutido, os resultados indicam que o começo da degradação térmica do PVC está se deslocando para temperaturas mais altas após a exposição ao etanol e à água, o que pode ser atribuído a uma interação dipolar no início do processo de difusão. Para o diesel, um comportamento diferente foi observado. A evaporação desse, evidenciada pelo pico de perda de massa em baixa temperatura, indica que houve preferencialmente apenas interação física.

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o PVC usado é um polímero sindiotático, preferencialmente amorfo, com temperatura de transição vítrea de 88,5°C. A parte cristalina tem estrutura ortorrômbica do grupo espacial *Pbcm*.

A exposição à água destilada não produziu alteração significativa na estrutura química do PVC, pois os espectros de DR-X e de FT-IR não apresentaram alterações. Para esse último houve somente a aparição de uma banda associada à presença de grupos hidroxila, o que indica apenas que houve difusão da água no PVC. Os resultados do TGA e do DSC permitiram supor que inicialmente a água absorvida forma, preferencialmente, dipolos fortes com as moléculas do PVC e só depois de certo tempo começa o envelhecimento físico.

A imersão em etanol apresentou resultados qualitativos semelhantes à imersão em água destilada.

A exposição do PVC ao diesel indicou que esse atua como plastificante do polímero, reduzindo a Tg e causando envelhecimento físico.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradem ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Prof. R. R. de Avillez pelo auxílio nas análises de difração de Raios-X.

REFERÊNCIAS:

1. NUNES, L. R.; RODOLFO Jr., A.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: Pro Editores/Braskem, 2002.
2. RAJENDRANA, S.; SIVAKUMAR, P. An investigation of PVdF/PVC-based blend electrolytes. **Physica B**, 403, 509-516, 2008.
3. KISSIGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, 29, 1702-1706, 1957.

4. BOWER, D. I.; MADDAMS, W. F. ***The Vibrational Spectroscopy of Polymers***. New York: Cambridge University Press, 1989.
5. HWAN, C. K.; GILBERT, M. Characterisation and properties of oriented PVC fibres. ***Polymer***, 45, 7293-7301, 2004.
6. NATTA, G.; CORRADINI, P. The structure of crystalline 1,2 –Polybutadiene and of other Syndiotactic Polymers. ***Journal of Polymer Science***, 20, 252-266, 1956.
7. MIRANDA, R.; YANG, J.; VASILE, C. R. C. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. ***Polymer Degradation and Stability***, 64, 127-144, 1999.
8. GONG, F. Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites. ***Polymer Degradation and Stability***, 84, 289-294, 2004.
9. DEL CARPIO, D. C. F. ***Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo***. 2009, 105p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF WATER AND OIL DERIVATIVES ABSORPTION ON PVC PIPES

ABSTRACT

PVC is the only polymer of large consume that is not totally obtained from petroleum, since it contains 57% of chlorine. As chlorine containing materials are resistant to bacteria rich environments, such as buried pipes, PVC is being used for fluid transportation, principally water, but it can also be considered as an alternative material for the transportation of other fluids. This work analyzes the aging behavior of PVC exposed to water, ethanol and diesel oil, using TGA, DSC, FT-IR and DR-X techniques. The results showed that the chemical structure of PVC is not affected by exposure to water and ethanol. For these fluids a dipolar interaction could be occurring, increasing at the beginning of the absorption process, the polymer thermal stability. The diesel oil caused plasticization, with reduction of the Tg since the beginning of the aging process.

Key-words: PVC, aging, TGA, DSC, FT-IR