



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO – MATERIAIS E PROCESSO DE FABRICAÇÃO**

**ALINE CORECHA SANTOS**

**REVALORIZAÇÃO POR SOLUBILIZAÇÃO DE PVC PARA A  
ROTOMOLDAGEM**

**Belém – Pará - Brasil  
Março - 2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**ALINE CORECHA SANTOS**

**REVALORIZAÇÃO POR SOLUBILIZAÇÃO DE PVC PARA A  
ROTOMOLDAGEM**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, área de Materiais e Processos de Fabricação, da Universidade Federal do Pará como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias.

**Belém – Pará - Brasil  
Março - 2008**

**ALINE CORECHA SANTOS**

**REVALORIZAÇÃO POR SOLUBILIZAÇÃO DE PVC PARA A  
ROTOMOLDAGEM**

Dissertação submetida para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará.

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias  
PPGEM/FEM/ITEC/UFPA – Orientadora

---

Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa  
PPGCEM/UFSCAR – Membro externo

---

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira  
PPGF/ICEN/UFPA – Membro convidado

---

Prof. Dr. Fernando Antônio de Sá  
PPGEM/FEM/ITEC/UFPA – Membro interno

**Belém – Pará - Brasil  
Março - 2008**



*Aos meus pais, **Leonilda Corecha Santos** e,  
**José Jeová Soares Santos**, pelo constante  
apoio, carinho e dedicação.*

*Ao meu estimado irmão **Romel Corecha Santos**.*

## *Agradecimentos*

---

À DEUS, fonte de amor, justiça e sabedoria.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Carmen Gilda, pela orientação, dedicação, paciência, compreensão e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Umberto da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFPa, pela cessão de aparelhos científicos que foram primordiais para a realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Rômulo Angélica da Faculdade de Geociências da UFPa onde foram realizadas análises por difração de raios-X e térmica gravimétrica.

Ao Prof. Dr. José Roberto Zamian da Faculdade de Química da UFPa pelas análises de infravermelho.

Aos professores Dr. Hilton Costi do Centro de Pesquisa do Museu Emílio Goeldi e Dr. Cláudio Lamarão da Faculdade de Geociências da UFPa, pela realização das micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Gisélia Cardoso da Universidade de Sergipe, pela análise térmica por Calorimetria Exploratória de Varredura e ao Prof. João Mota pela condução das amostras à Sergipe.

Ao Prof. Dr. Sanclayton Moreira da Faculdade de Física da UFPa e seu aluno Ezequiel Belo, pelo auxílio nas medidas de difusividade térmica.

Ao Sr. Josué de Sousa pela confecção das vidrarias utilizadas neste trabalho.

Aos funcionários Odilon e Lázaro da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFPa pelo apoio técnico recebido durante a realização deste trabalho.

Ao querido Élio Raiol pela companhia, apoio e compreensão.

À mestre Rossana Miranda pelo auxílio nos desenhos em CAD.

Aos colegas do grupo Eco-compósito, Larissa Tavares, Carmem Homobono e Raimunda Moia e em especial aos estagiários, Izael dos Santos, Estêvão Ferreira e Michel Caldas, que contribuíram com apoio na condução dos experimentos em laboratório e pela convivência saudável e momentos gratificantes de descontração no dia-a-dia.

À todos os amigos, com quem dividi tantos momentos bons e horas difíceis.

À Capes, pelo apoio financeiro.

*Eu, a Sabedoria, habito com a prudência e disponho de conhecimentos e de conselhos.*

*(Prov. 8:12)*

**RESUMO**

---

Método de transformação de termoplástico por moldagem rotacional torna-se adequado à manufatura de uma vasta gama de artigos ocios, vazados ou abertos de geometria complexa. A distribuição de tamanho e forma das partículas tem demonstrado influenciar o acabamento dos materiais quando rotomoldados. Entre as resinas utilizadas neste tipo de processo, está a de PVC, que é a maior representadora no segmento de brinquedos. O PVC é um polímero de uso em embalagens descartáveis e de comum uso na construção civil como tubos rígidos, gerando grande volume de resíduos sólidos tanto presentes na região urbana quanto nos rios de navegação. A conscientização ecológica e a reciclagem têm sido uma alternativa para o controle desses rejeitos. Em Belém do Pará, o projeto de construção de Eco-Barcos a partir de material plástico descartável para Educação Ambiental tem sido proposto. Esta construção sugere uma embarcação sem união estrutural a partir de plástico reciclado, o que acaba por minimizar a fragilização do material e maximizar o ciclo de processo em relação a processos tradicionais de construção de barcos, além de possibilitar a liberdade de projeto para a pesquisa, já que a forma do casco é definida de acordo com a aplicação. Este trabalho consistiu na obtenção de partículas com tamanho e geometria adequadas de garrafas plásticas e tubos rígidos de PVC para a confecção de peças rotomoldadas, contribuindo com dados sobre o comportamento dos reciclados para o projeto citado. A reciclagem dos materiais pós-consumo se deu por um processo físico, o método dissolução/precipitação de um sistema de três componentes polímero/solvente/não-solvente. Os precipitados obtidos foram caracterizados por FTIR, DR-X, EDS, MEV, MO, DSC, moldados por compressão a quente para avaliação de sua difusividade térmica e coloração e rotacionados para caracterização através de MEV e inspeção visual. As partículas recicladas de garrafa apresentaram fator de forma mais próximo da esfericidade, enquanto que os precipitados de tubos rígidos, mais distante da esfericidade, com a presença de cargas inorgânicas mesmo após o processo de dissolução/precipitação. Durante o processamento de rotomoldagem, as partículas foram distribuídas na superfície interna do molde por rotação biaxial a uma temperatura de 190°C, ocorrendo a interligação entre elas por fusão sem total coalescência. A distribuição de tamanho diferente para cada material reciclado gerou superfícies com rugosidades diferentes nos corpos rotomoldados. O material de garrafa e tubo branco rotomoldado apresentou mudança de coloração conseqüente da desidrocloração, enquanto que os rotomoldados de tubo azul e marrom não apresentaram mudança de coloração superficial.

**Palavras-chave:** Reciclagem, PVC, solubilização/precipitação, tamanho de partículas.

**ABSTRACT**

---

Rotational molding is a suitable thermoplastic processing method for the manufacture of a wide range of small size hollows or open articles of complex geometry. The distribution of particles of size and shape has been shown to influence the surface finish of articles. Among the resins used in this type of process, there is PVC, which is the largest representative in the segment of toys. PVC is one of the large-scale polymers used in disposable packaging and also commonly used in civil construction as rigid tubes, generating large volume of solid waste present in both urban areas and in rivers of navigation. The ecological awareness and efficient recycling have been an alternative for the control of these wastes. In Belém of Pará, the project for the construction of “Eco-Boats” from disposable plastic material has been proposed for Environmental Education. This construction suggests a boat hull without structural union from recycled plastics, which ultimately minimizes the weakening of the final product and maximizes the production cycle, in relation to traditional fabrication processes for building boats. In addition, it provides design freedom, as the shape of the hull is defined according to its application. This work consisted in obtaining PVC particles with size and geometry suitable for the manufacture of rotomolded pieces using waste bottles and rigid PVC tubes, and consequently contributing with data on the behavior of the recycled PVC for the cited project. The recycling of post-consumer materials occurred by a physical dissolution / precipitation process of a system composed of three components: polymer / solvent / non-solvent. The precipitates obtained were characterized by FTIR, DR-X, EDS, SEM, MO, DSC, shaped by hot compression molding for evaluation of its thermal diffusivity and coloring and also rotationally molded for characterization through SEM and visual inspection. The recycled particles from bottle grade PVC presented shape factor nearly spherical, while precipitates from rigid tubes showed values distant from sphericity, probably due to the presence of inorganic fillers even after the dissolution / precipitation process. During the rotomolding process, the particles were evenly distributed on the mold internal surface by biaxial rotation at a temperature of 190 °C, with the interconnection between them by melting without total coalescence. The distributions of different particle sizes and its distribution for each recycled material generated surfaces with varied roughness in the rotomoulded specimen. The bottle and white tube material specimen presented change in colour, as a consequence of the dehydrochlorination of unstabilized PVC,, while rotomolded samples from blue and brown tubes showed no change of surface coloration.

**Key Words:** Recycling, PVC, dissolution / precipitation, particles size.

## LISTA DE TABELAS

---

		p.
Tabela 2.1	Classificação dos solventes segundo a diferença entre os parâmetros de solubilidade ( $\text{cal/cm}^3$ ) <sup>1/2</sup> em relação a um determinado polímero	32
Tabela 2.2	Parâmetro de solubilidade de Hildebrand	33
Tabela 2.3	Principais aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC	38
Tabela 4.1	Parâmetros adotados para a solubilização do PVC de garrafa a 60 °C	56
Tabela 4.2	Parâmetros adotados para a precipitação do PVC de garrafas	57
Tabela 4.3	Parâmetros para obtenção de precipitados variando-se a concentração	59
Tabela 4.4	Micrografia das partículas obtidas em diferentes concentrações (g/ml) /temperaturas de precipitação (°C) /rotações (rpm)	61
Tabela 4.5	Rendimento de cada experimento de solubilização/precipitação para a obtenção dos reciclados	63
Tabela 4.6	Freqüências observadas neste trabalho e as registradas na literatura	67
Tabela 4.7	Dados de difração de raios X do PVC triturado	70
Tabela 4.8	Dados de difração de raios X do PVC reciclado	70
Tabela 4.9	Concentração dos elementos obtidos por EDS para PVC <sub>R</sub> de garrafa	71
Tabela 4.10	Concentração dos elementos obtidos por EDS para PVC <sub>R</sub> de tubo branco	72
Tabela 4.11	Concentração dos elementos obtidos por EDS para PVC <sub>R</sub> de tubo marrom	72
Tabela 4.12	Concentração dos elementos obtidos por EDS para PVC <sub>R</sub> de tubo azul	73
Tabela 4.13	Valores dos picos referentes às transformações ocorridas nas amostras	84
Tabela 4.14	Valores médios da espessura das mostras e da constante de ajuste da curva para o cálculo da difusividade térmica de PVC pulverizado e precipitado processados por moldagem por compressão	89

## LISTA DE FIGURAS

		p.
Figura 2.1	Termoplásticos mais encontrados no resíduo sólido urbano brasileiro	19
Figura 2.2	Esquema das etapas do processo Vinyloop®	23
Figura 2.3	a) Representação de mistura de duas moléculas pequenas de tamanhos iguais em uma malha, b) representação de um polímero na malha	25
Figura 2.4	Representação esquemática de um diagrama de fase binário de uma solução polimérica mostrando o intervalo mistura líquido-líquido	29
Figura 2.5	a) Esquema do processo de nucleação e crescimento de uma gota, b) Esquema das flutuações de concentração como uma função do tempo durante decomposição espinodal	30
Figura 2.6	Diagrama de fase em equilíbrio esquemático para transição sólido-líquido	31
Figura 2.7	Estrutura morfológica das partículas de PVC	35
Figura 2.8	Esquema de desidrocloração do PVC	35
Figura 2.9	Aditivos de PVC distribuídos por tipo	37
Figura 2.10	Etapas do processo de rotomoldagem	41
Figura 2.11	Esquema da formação de núcleos em segregação radial: as partículas menores tendem a se acumularem no centro	44
Figura 3.1	PVC pós-consumo	49
Figura 3.2	Fluxograma para a reciclagem do PVC e sua caracterização	50
Figura 3.3	Esquema do aparato experimental	51
Figura 3.4	Diagrama utilizado na medida de difusividade térmica dos materiais	54
Figura 4.1	Aparato Experimental	55
Figura 4.2	Solubilização do PVC de garrafa a 60 °C	57
Figura 4.3	Concentração molar PVC/MEK/H <sub>2</sub> O	60
Figura 4.4	Fator de forma f das partículas <i>versus</i> fração mássica de polímero em diferentes condições de concentração, temperatura e rotação	60
Figura 4.5	Perfil da variação da temperatura com o tempo nos experimentos	63
Figura 4.6	Curva ATG de PVC triturado	64
Figura 4.7	Espectro de FTIR do PVC de garrafa pós-consumo e tubos triturados	66
Figura 4.8	Espectro de FTIR do PVC de garrafa pós-consumo e tubos reciclados	66
Figura 4.9	Difratograma de raios X do PVC triturado e reciclado de garrafa e tubos	69

Figura 4.10	EDS do PVC reciclado de garrafa	71
Figura 4.11	EDS do PVC reciclado de tubo branco	72
Figura 4.12	EDS do PVC reciclado de tubo marrom	73
Figura 4.13	EDS do PVC reciclado de tubo azul	73
Figura 4.14	MEV das partículas de PVC reciclado de garrafa pós-consumo	75
Figura 4.15	MEV das partículas de PVC reciclado de tubo branco	76
Figura 4.16	MEV das partículas de PVC reciclado de tubo marrom	77
Figura 4.17	MEV das partículas de PVC reciclado de tubo azul	78
Figura 4.18	Distribuição do tamanho de partícula do PVC <sub>R</sub> de garrafa	79
Figura 4.19	Distribuição do tamanho de partícula do PVC <sub>R</sub> de tubo branco	80
Figura 4.20	Distribuição do tamanho de partícula do PVC <sub>R</sub> de tubo marrom	80
Figura 4.21	Distribuição do tamanho de partícula do PVC <sub>R</sub> de tubo azul	80
Figura 4.22	Curvas DSC de PVC reciclado de garrafa	82
Figura 4.23	Curvas DSC de PVC reciclado de tubo branco	82
Figura 4.24	Curvas DSC de PVC reciclado de tubo marrom	83
Figura 4.25	Curvas DSC de PVC reciclado de tubo azul	83
Figura 4.26	Densidade relativa dos materiais triturados de PVC	85
Figura 4.27	Superfície dos corpos moldados por compressão	86
Figura 4.28	Densidade relativa dos materiais pulverizados e precipitados	86
Figura 4.29	Medidas de difusividade térmica obtidas pelo ajuste de equações da amplitude de PVC pulverizado e precipitado	88
Figura 4.30	Resultados experimentais da difusividade térmica para PVC reciclado	89
Figura 4.31	Materiais reciclados pelo processo de solubilização/precipitação e posteriormente processados por rotomoldagem	91
Figura 4.32	Densidade relativa média em relação à água dos materiais rotomoldados	91
Figura 4.33	Superfície do rotomoldado de garrafa	92
Figura 4.34	Superfície do rotomoldado de tubo branco	92
Figura 4.35	Superfície do rotomoldado de tubo marrom	93
Figura 4.36	Superfície do rotomoldado de tubo azul	93



**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

---

Å	Angston
ATG	Análise térmica gravimétrica
C	Carbono
°C	Graus centígrados
Ca	Cálcio
cal	Caloria
Cl	Cloro
cm	Centímetro
C <sub>p</sub>	Calor específico
ρ	Densidade
DRX	Difração de raios X
EDS	Análise espectroscópica por energia dispersiva
FTIR	Infravermelho por Transformada de FOURIER
g	Gramma
H	Hidrogênio
h	Hora
H <sub>2</sub> O	Água
Hz	Hertz
IPI	Imposto de produto interno
J	Joule
K	Condutibilidade térmica
Kg	Kilograma
M	Metro
m/m	Percentual em massa
MEK	Metil-etil-cetona
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
μm	Micrometro
min	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetro
MO	Microscopia Óptica

NBR	Norma Brasileira
nm	Nanometro
O	Oxigênio
%	Percentual
PVC	Poli (cloreto de vinila)
PVCF	Poli (fluoreto de vinilideno)
rpm	Rotações por minutos
s	Segundo
$\Theta$	Teta
Ti	Titânio
UFPA	Universidade Federal do Pará
UFS	Universidade Federal de Sergipe
UV	Ultra-violeta
v/v	Percentual em volume

---

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
2.1 RECICLAGEM	18
2.1.1 Reciclagem Mecânica	20
2.1.2 Reciclagem Química	21
2.1.3 Reciclagem Energética	22
2.1.4 Reciclagem por Solubilização	22
2.2 SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	25
2.3 POLI( CLORETO DE VINILA ) – PVC	33
2.4 CARACTERÍSTICAS DE PROCESSAMENTO DE PVC	39
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO PVC	44
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>49</b>
3.1 MATERIAIS	49
3.2 METODOLOGIA	49
3.2.1 Projeto e montagem do aparato experimental	51
3.2.2 Obtenção de PVC reciclado por precipitação	52
3.2.3 Caracterização do PVC triturado e/ou reciclado por precipitação	52
3.2.4 Moldagem por compressão a quente do material triturado e reciclado por precipitação	53
3.2.5 Caracterização do PVC processado por moldagem por compressão	53
3.2.6 Processo de rotomoldagem do PVC reciclado obtido por solubilização/precipitação	54
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>55</b>
4.1 MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL	55
4.2 OBTENÇÃO DE PVC RECICLADO	56
4.2.1 Estudo de variáveis e determinação de condições otimizadas	56
4.2.2 Obtenção de reciclados de tubos rígidos a partir das condições otimizadas para o PVC de garrafa	62

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PVC TRITURADO E DO PVC RECICLADO PELO PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO-PRECIPITAÇÃO	64
4.3.1 Caracterização do material triturado por análise térmica gravimétrica	64
4.3.2 Caracterização do material triturado e precipitado por Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR	65
4.3.3 Caracterização do material triturado e precipitado por DR-X	68
4.3.4 Análise espectroscópica por EDS do PVC reciclado	71
4.3.5 Análise por MEV do PVC reciclado	74
4.3.6 Distribuição de tamanho das partículas de PVC reciclado por MO	79
4.3.7 Análise térmica por DSC do polímero reciclado	81
4.3.8 Determinação da densidade relativa dos materiais triturados	84
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO PVC TRITURADO E RECICLADO PELO PROCESSO DE MOLDAGEM POR COMPRESSÃO	85
4.4.1 Inspeção visual e determinação da densidade relativa	85
4.4.2 Análise da difusividade térmica	87
4.5 ROTOMOLDAGEM DO RECICLADO PELO PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO-PRECIPITAÇÃO	89
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>94</b>
<b>SUGESTÕES</b>	<b>95</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>96</b>

## 1 INTRODUÇÃO

---

A obtenção de polímeros tem crescido a cada década, em número e diversidade de materiais, gerando grandes quantidades de resíduos sólidos despejados no meio ambiente sem qualquer tratamento, justificando os diversos estudos e projetos para o controle destes rejeitos.

O poli (cloreto de vinila) encontra-se entre os resíduos plásticos mais utilizados na construção civil, gerando grande volume de resíduos sólidos tanto presentes na região urbana quanto nos rios de navegação. As alternativas mais viáveis para o controle desses rejeitos, ainda referem-se à conscientização ecológica e reciclagem. Entretanto, quando estas alternativas são realizadas com a interação de pessoal de nível intelectual, cultural e sócio-econômica diversa torna-se mais desafiador e interessante. É o que propõe o projeto de construção de Eco-Barcos a partir de material plástico descartável para Educação Ambiental idealizado e em desenvolvimento atual na UFPA e que envolve o compromisso conjunto de pessoal de nível superior de diferentes áreas do conhecimento, universitários, pessoal de nível técnico e a comunidade.

Esta construção sugere embarcações sem união estrutural a partir de plástico reciclado, o que acaba por minimizar a fragilização do material e maximizar o ciclo de processo em relação à processos tradicionais de construção de barcos, além de possibilitar a liberdade de projeto para a pesquisa, já que a forma do casco é definida de acordo com a aplicação.

A rotomoldagem ou fundição rotacional é um dos processos por qual torna possível a fabricação de artigos ocos, vazados ou abertos de geometria complexa e sem união estrutural. Na Faculdade de Engenharia Mecânica da UFPA têm-se estudado o comportamento de alguns polímeros por este processo, com auxílio de uma máquina de bancada, com intuito de se obter informações suficientes para o projeto e construção de uma máquina em escala piloto.

Este trabalho consistiu na obtenção de partículas com tamanho e geometria adequadas de garrafas plásticas e tubos rígidos de PVC para a confecção de peças rotomoldadas, contribuindo com dados sobre o comportamento dos reciclados para o projeto citado.

Apesar de que os processos de reaproveitamento mais comumente encontrados na literatura, diz respeito à reciclagem mecânica <sup>[1]</sup>, química <sup>[2]</sup> e energética <sup>[2,3]</sup>, optou-se pelo processo inovador de solubilização/precipitação. Este processo, que é um fenômeno físico, tem mostrado ser interessante quando se deseja obter PVC limpo que pode ser usado em

novas formulações e também quando se deseja separar e reciclar mistura de PVC e outros polímeros <sup>[4,5]</sup>.

No domínio de estudo dos processos e reatores, o maior objetivo da engenharia é compreender como as condições reacionais afetam as propriedades do polímero. Quando se trata do processo solubilização/precipitação, os estudos para a determinação das características estruturais têm grande importância, já que o produto é obtido na forma particulada.

Neste processo onde ocorre a solubilização e precipitação do polímero, um sistema de três componentes, solvente/polímero/não-solvente é utilizado. Em sistemas onde o polímero é o PVC, existe grande tendência da formação de clusters, sendo que o crescimento dos clusters ocorre a medida que a concentração aumenta, absorvendo as cadeias de PVC livres e circundantes e também devido pequena afinidade do solvente <sup>[6]</sup>. Por esta razão a necessidade de se trabalhar com frações mássicas de cada componente adequadamente.

Além disso, quando o material reciclado é obtido e se deseja processá-lo sob ação de temperatura elevada, o PVC é facilmente degradado em consequência da perda sequencial do cloreto de hidrogênio acompanhado pela geração de seqüências conjugadas de polieno <sup>[7,8]</sup>. Para contornar esta situação, a literatura tem sugerido o uso de diversos aditivos durante o processamento do PVC <sup>[9]</sup>. A relação das propriedades das partículas tais como tamanho, densidade, ou rugosidade <sup>[10]</sup> com ou sem a presença destes aditivos está intimamente ligada com as características das peças rotomoldadas.

O presente trabalho aborda a reciclagem de garrafas plásticas e tubos rígidos de PVC pelo método dissolução/precipitação, com obtenção de partículas na forma de resina polimérica para serem processadas por rotomoldagem.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1 RECICLAGEM

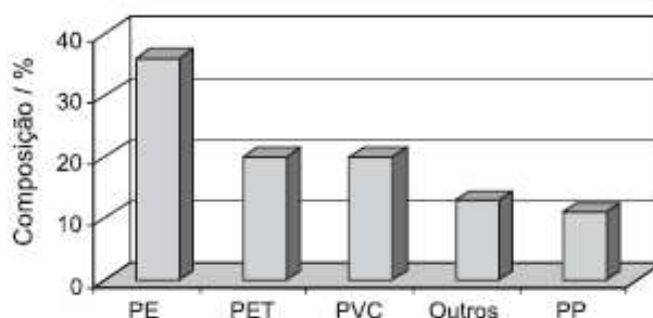
Devido às propriedades e facilidades de processamento dos materiais plásticos comparados com outros materiais como o vidro, a madeira, os metais, entre outros, vem aumentando de maneira acelerada a aplicação dos plásticos no mercado brasileiro e mundial.

Apesar da existência de uma grande variedade de termoplásticos, apenas cinco deles, ou seja, o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o poli (tereftalato de etileno) (PET), e o poli (cloreto de vinila) (PVC) representam cerca de 90% do consumo nacional <sup>[2]</sup>.

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (Abiplast) <sup>[11]</sup> o consumo aparente em 2006 de resinas termoplásticas foi de 4.535.820 toneladas. Deste total, o consumo aparente de polipropileno foi de 1.116.817 toneladas, o de polietileno de alta densidade de 776.069 toneladas e o consumo de policloreto de vinila ficou em terceiro lugar, com 752.041 toneladas. Em todos os três polímeros citados, houve um acréscimo de consumo de 2005 para 2006.

Os polímeros são considerados os grandes vilões ambientais, pois podem demorar séculos para se degradar e ocupam grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica. Além disto, os resíduos poliméricos quando descartados em lugares inadequados, como lixões, rios, encostas, etc., causam um impacto ainda maior ao meio ambiente. Portanto, a reciclagem de forma sistemática é uma das soluções mais viáveis para minimizar o impacto causado pelos polímeros ao meio ambiente. Vários aspectos motivam a reciclagem de resíduos poliméricos contidos nos resíduos sólidos urbanos, como, a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, a redução de custos com disposição final do resíduo, a economia com a recuperação de áreas impactadas pelo mau acondicionamento dos resíduos, o aumento da vida útil dos aterros sanitários, a redução de gastos com a limpeza e a saúde pública e a geração de emprego e renda <sup>[2]</sup>.

Dentre os resíduos sólidos urbanos das grandes cidades brasileiras, os principais polímeros encontrados são: o polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), o PET, o PVC e o PP. Outros tipos de polímeros encontrados correspondem a apenas 11% do total, como ilustrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1 - Termoplásticos mais encontrados no resíduo sólido urbano brasileiro<sup>[2]</sup>.**

Dados do instituto do PVC<sup>[3]</sup> mostram que a segmentação do mercado de resinas de PVC em 2006 foi maior para tubos e conexões, com total de 44,2%, e em segundo pelo segmento de laminados e espalmados, com 16,2 %. Já o segmento de embalagens (filmes e frascos) ficou em quinto lugar, com decréscimo de produção de 6,6 % em 2005 para 5,7 % em 2006.

O mercado do PVC acaba por refletir na quantidade de seus resíduos gerados. O segmento de embalagens do PVC, por exemplo, especial aos dos frascos, encontra-se em fase de transição, visto que atualmente a quantidade destes resíduos tem diminuído consideravelmente.

Esta situação em 1988 era bem diferente, quando a inserção de códigos de identificação de resinas pela Sociedade da Indústria de Plásticos (SPI, Society of the Plastics Industry), em colaboração com o Instituto de Garrafas Plásticas (PBI, Plastics Bottle Institute) surgiu para a identificação dos plásticos e com o objetivo de facilitar a reciclagem de resíduos pós-consumo a partir do lixo doméstico. Nesta época, por ser a resina de PVC a terceira em fabricação de garrafas e recipientes, recebeu o código de número 3<sup>[12]</sup>.

Dentre os polímeros reciclados, o PVC destaca-se pelo fato de poder ser 100% reciclável pelos processos conhecidos atualmente. No Brasil, a taxa de reciclagem do PVC tem crescido ano após ano. Em 1997 o Instituto do PVC realizou acompanhamento periódico de uma dezena de recicladores de PVC cadastrados pela entidade. O estudo permitiu verificar que essas empresas cresciam em média de 21% ao ano. Àquela época a taxa de reciclagem de PVC no país era de 9,5%, segundo estudo da Plastivida, Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos. Em 2005, a entidade realizou nova pesquisa e constatou que a reciclagem do PVC já atinge 16,5%, o que confirma o viés de crescimento estimado pelo Instituto do PVC<sup>[3]</sup>.

O PVC reciclado tem diversas aplicações como tubos de esgoto e eletrodutos, em reforços para calçados, juntas de dilatação para concreto, perfis, cones de sinalização, solados,



laminados flexíveis, mangueiras para jardim, estrados, etc. Entretanto, legislações e normas técnicas no mundo todo proíbem o uso de plástico e outros materiais reciclados em embalagens em contato com alimentos e remédios, bem como transporte de água potável e artigos médico-hospitalares <sup>[3]</sup>.

O reaproveitamento de resíduos de material plástico, tanto os provenientes de processo industrial quanto os resíduos sólidos urbanos, tem se estabelecido de forma expressiva em três processos básicos que possibilitam a sua reciclagem após prévia triagem. Dependendo da técnica utilizada, estes processos são conhecidos como de reciclagem química, mecânica, energética e por solubilização. Qualquer um dos processos de reciclagem citados não resolveria o problema da disposição final de resíduos na cidade, no entanto, podem contribuir para a minimização, reduzindo a quantidade de resíduos a ser disposto <sup>[1]</sup>.

### **2.1.1 Reciclagem Mecânica**

A reciclagem mecânica pode ser viabilizada através do reprocessamento por extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, etc. Para este fim são necessários alguns procedimentos que incluem as seguintes etapas: separação do resíduo polimérico, lavagem, moagem, secagem, reprocessamento e, finalmente, a transformação do polímero em produto acabado. Existem variações nestas etapas devido à procedência e o tipo de polímero, além das diferenças de investimentos e equipamentos utilizados nas plantas de processamento <sup>[2]</sup>.

Atualmente, no Brasil, a reciclagem mecânica do PVC não misturado a outras resinas é realizada para o PVC flexível e o PVC rígido. Uma das dificuldades do processamento do resíduo não misturado de PVC são as perdas por degradação do material, que pode ser evitada através de uma nova incorporação de aditivos. No entanto, estes aditivos aumentam o custo final do produto, tornando-se prática comum a adição de pequena parcela de um outro resíduo que contenha o aditivo necessário <sup>[1]</sup>.

Um problema no processo de reciclagem mecânica do PVC está o fato de ser este material muito abrasivo e agressivo à vida útil dos equipamentos que o processam. Segundo a pesquisa realizada por Piva <sup>[1]</sup>, este é o motivo pelo qual entre os materiais recicláveis, o PVC é o único a pagar IPI.

### 2.1.2 Reciclagem Química

A reciclagem química é muito utilizada pela indústria na Europa e no Japão, enquanto que no Brasil ela ainda está em desenvolvimento, sendo assim, uma alternativa e motivo de avanço nos estudos.

Consiste em processos tecnológicos de conversão do resíduo de materiais poliméricos em matérias-primas petroquímicas básicas. Ocorrem através de processos de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), ou por métodos térmicos (pirólise à baixa e alta temperatura, gaseificação, hidrogenação) ou ainda métodos térmico-catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos) [2].

De modo geral, a solvólise é utilizada para polímeros como os poliésteres, as poliamidas e as poliuretanas. Já os métodos térmicos e/ou catalíticos são mais utilizados para poliolefinas.

A hidrólise conduz à recuperação dos monômeros de partida através de uma reação com excesso de água à alta temperatura na presença de um catalisador. Na alcoólise ou especificamente na metanólise, o material é tratado com excesso de metanol. A glicólise ocorre quando o polímero é tratado com excesso de glicol, através de uma reação de transesterificação.

A pirólise à baixa temperatura é a degradação térmica na ausência de ar ou deficiência de oxigênio. Neste caso ocorre principalmente a despolimerização e formação de pequena quantidade de compostos aromáticos e gases leves, como o metano, obtendo-se líquidos de alta temperatura de ebulição, como ceras e materiais de partida para produção de poliolefinas. Na pirólise à alta temperatura ocorre a decomposição térmica na ausência de ar ou deficiência de oxigênio, obtendo-se óleos e gases que, posteriormente, serão purificados por métodos petroquímicos padrões. Em poucos casos é possível recuperar os monômeros como produto principal. A pirólise é uma reação endotérmica, portanto é necessária a adição de calor, que pode ser fornecido diretamente (oxigênio-ar) ou indiretamente (troca de calor). Os polímeros com altos teores de impurezas podem ser reciclados por pirólise. No entanto, obtém-se uma grande variedade de produtos de decomposição que são de difícil separação e, além disso, possuem um valor comercial menor que os produtos obtidos por hidrólise. A pirólise é um processo complicado, pois os polímeros possuem baixa condutividade térmica e a degradação das macromoléculas requer alta quantidade de energia. No caso do PVC os produtos de pirólise consistem principalmente de ácido clorídrico (HCl) (56% m/m) e negro de fumo, enquanto que a composição de outros polímeros é similar à obtida para o PE. O HCl

proveniente da decomposição do PVC pode ser neutralizado com óxido de cálcio, formando o cloreto de cálcio. Entretanto, quando são formadas grandes quantidades de cloreto de cálcio pode ocorrer o entupimento do fluidizador.

A gaseificação é um processo onde é inserido oxigênio insuficiente para que ocorra a combustão completa, ocorrendo simultaneamente a pirólise e a combustão no interior do leito. Neste processo que ocorre na presença de oxigênio e vapor d'água em temperaturas entre 1200 e 1500 °C são recuperados CO e H<sub>2</sub> e pequenas quantidades de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e alguns gases inertes. Segundo Borgianni et al <sup>[13]</sup>, é possível a reciclagem de PVC pelo processo de gaseificação sem facilidades na desidrocloração, mas com praticidade ao se usar reator de bancada com estágio duplo.

Na hidrogenação a quebra das cadeias poliméricas é inicialmente feita termicamente, resultando em radicais livres altamente reativos, os quais são posteriormente saturados com hidrogênio, obtendo-se hidrocarbonetos leves como metano, etano, propano e mistura de hidrocarbonetos na faixa de gasolina e diesel.

### **2.1.3 Reciclagem Energética**

Consiste na compactação dos resíduos com subsequente incineração, convertendo a energia química em energia calorífica ou eletricidade. Os gases gerados nesse processo são tratados para reduzir o impacto sobre a atmosfera, já que, na combustão pode ocorrer a liberação de metais, compostos orgânicos provenientes de tintas, pigmentos, cargas ou estabilizantes presentes no polímero. Já as cinzas resultantes do processo de incineração são dispostas em aterros <sup>[2,3]</sup>.

Na incineração do PVC, o problema maior está no índice elevado de cloro deste polímero que rende quantidades grandes de cloreto de hidrogênio durante a decomposição térmica, ao lado da possibilidade de formação de dioxinas e furanos tóxicos <sup>[14]</sup>.

### **2.1.4 Reciclagem por Solubilização**

Vandenhende e colaboradores <sup>[15, 16]</sup> têm estudado técnicas de reciclagem de materiais plásticos, incluindo o PVC, em que utiliza um solvente capaz de dissolver o material e

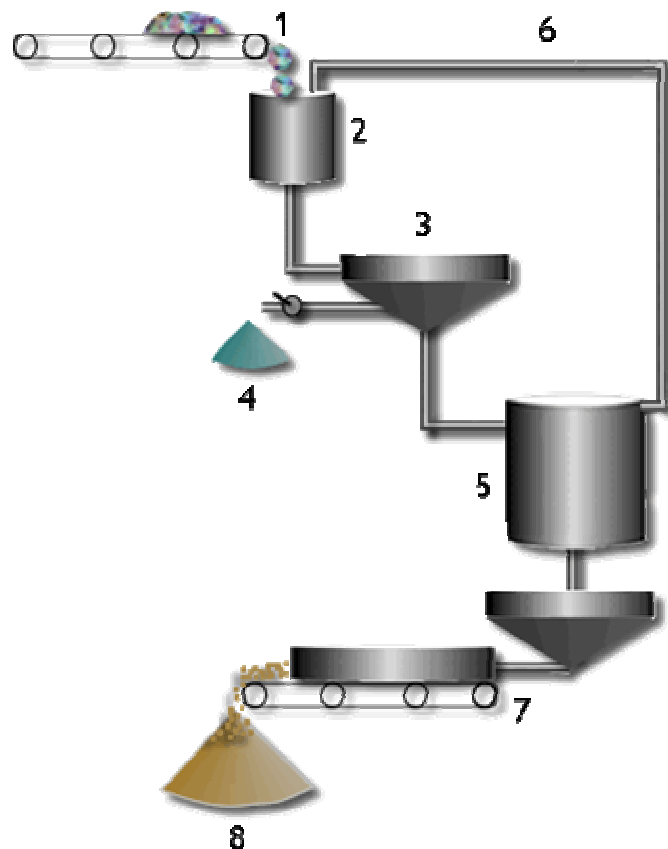
posteriormente no mesmo solvente e em ambiente pressurizado, ocorre a precipitação do material dissolvido ao se adicionar um não-solvente.

A técnica de reciclagem estudada por Vandenhende resultou no processo denominado de Vinyloop®, patenteado pela Solvay/SolVin, e que iniciou sua operação recentemente, tornando possível resolver um dos únicos obstáculos para a reciclagem dos compostos de PVC: a separação do PVC e seus aditivos dos outros materiais.

Neste processo obtém-se o PVC limpo que pode ser usado em novas formulações, possuindo características até melhores quando comparadas com o PVC virgem <sup>[4, 5]</sup>.

A mesma metodologia utilizando-se solvente orgânico, também tem sido utilizada para a extração de PVC a partir de descarte de tubo, com a obtenção de PVC livre de aditivos, e posterior obtenção de fibras de carbono <sup>[17, 18, 19]</sup>, para a separação e reciclagem de mistura de polímeros em uma unidade piloto de PELD/PP <sup>[20]</sup> e também na reciclagem de produtos baseados em PEBD, PEAD e PP <sup>[21]</sup>.

Na Figura 2.2 encontra-se um esquema do processo Vinyloop® <sup>[22]</sup> e logo abaixo as etapas descritas resumidamente <sup>[15, 16, 22]</sup>.



**Figura 2.2 – Esquema das etapas do processo Vinyloop® <sup>[22]</sup>.**

Na etapa 1, ocorre um pré-tratamento do material pós-consumo de PVC até se obter partículas granuladas para alimentação do processo. O material a ser reciclado pode ser na forma de tubos ou mangueiras flexíveis ou tubos rígidos, contêiner, superfície para revestimento do solo, etc. Estes podem ter sido manufaturados por alguma técnica conhecida como a extrusão e a moldagem por injeção.

Na etapa 2 ocorre a dissolução do material. É interessante que a operação ocorra em aparato adequado, como em reator fechado que exiba resistência química suficiente. O solvente usado deve ser uma substância capaz de dissolver o policloreto de vinila, e para a sua recuperação, deve ser miscível e formar um azeótropo com a água. Obviamente, a operação de dissolução deve ocorrer em alguma temperatura em que o solvente esteja líquido. É preferido operar a temperatura entre 20° e 100°C, preferencialmente, de 50° a 80°C. Quando o solvente é o metil-etil-cetona, bons resultados são obtidos para temperatura de dissolução de 75°. Durante a dissolução, é preferível que a massa de material não exceda 200 g por litro de solvente, e em particular 100g/ml, visto que acima disto, a viscosidade será um fator prejudicial na etapa de filtração.

Uma variante vantajosa do processo está na possibilidade de se incorporar no solvente, antes ou durante o passo de dissolução, um ou mais aditivos (estabilizantes, plastificantes, etc) de natureza e quantidades adequadas para as propriedades as quais são desejadas conferir ao polímero recuperado. Neste caso é desejável que o aditivo adicionado seja solúvel no solvente utilizado. Entretanto, algum aditivo insolúvel, pode ser finamente disperso no solvente.

Na etapa 3 o material dissolvido é separado por filtração ou centrifugação dos contaminantes que não foram dissolvidos, sendo estes removidos para outro processo de reciclagem (etapa 4). Quando se utiliza metil-etil-cetona, um excesso de água é adicionado como não-solvente, ou seja, de 1 a 3 Kg de água por Kg de solvente. Dessa forma, o PVC precipita na forma de partículas sólidas com dimensões podendo chegar a 1 micron.

Na etapa 5 o PVC dissolvido é separado do solvente por precipitação, podendo este solvente ser reusado no processo (etapa 6). Na etapa 7 a água é removida do PVC precipitado por filtração e secagem, para finalmente, o composto de PVC regenerado ser empacotado para reuso na manufatura de novos produtos.

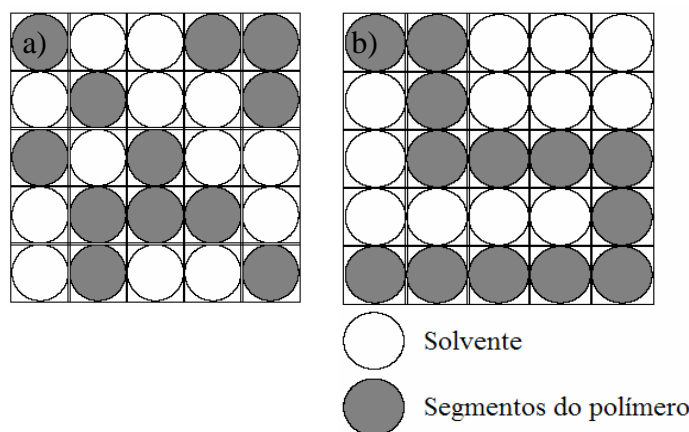
Como observado, uma das características importantes para o processo Vinyloop® está no uso adequado do solvente. Portanto, é de suma importância que ao se realizar uma dissolução polimérica se faça um estudo da interação do sistema solvente-polímero escolhido.

## 2.2 SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

O comportamento ideal em soluções é descrito pela lei de Raoult, e considera que a pressão de vapor parcial do componente em solução é proporcional a concentração das espécies. Na Figura 2.3 (a) está representada a teoria de J. Flory e M. L. Huggins <sup>[23]</sup>, que diz respeito à um modelo de malha originalmente derivado para moléculas pequenas e assume que cada molécula ocupa um sítio na malha. A teoria assume distribuição ao acaso. Esta suposição não é válida quando existem forças polares fortes ou interações específicas, tais como ligações de hidrogênio, entre os componentes de mistura devido ao fato que interações intermoleculares fortes limitam a mobilidade das cadeias e forçam as cadeias a não estarem em configuração ao acaso. A teoria também não assume volume livre no sistema (todos os sítios estão ocupados).

Entretanto, soluções poliméricas desviam-se do comportamento ideal em virtude da grande diferença entre o tamanho das moléculas do polímero e do solvente micromolecular e da flexibilidade das moléculas do polímero em solução.

A teoria original de Flory-Huggins é expandida para sistemas poliméricos, assumindo que o polímero é uma cadeia flexível composta de uma série de monômeros interconectados (unidades repetidas) e cada monômero ocupa um sítio na malha, o qual é também igual em tamanho (volume) com a molécula de solvente <sup>[24]</sup>. De acordo com a Figura 2.3 (b), o polímero ocupa sítios na malha próximos uns dos outros.



**Figura 2.3– a) Representação de mistura de duas moléculas pequenas de tamanhos iguais em uma malha, b) representação de um polímero na malha <sup>[24]</sup>.**

A expressão geral da teoria de Flory-Huggins para energia livre de mistura  $\Delta G_{\text{mix}}$  aplicável tanto para sistemas polímero-solvente quanto para polímero-polímero é dada como:

$$\left[ \frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT} \right]^* \cdot \left[ \frac{V_r}{V} \right] = \frac{\phi_A}{M_A} \cdot \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{M_B} \cdot \ln \phi_B + \chi_{AB} \cdot \phi_A \cdot \phi_B \quad (1)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases;  $T$  é a temperatura absoluta;  $\phi$  é a fração volumétrica de cada componente;  $M$  é o número de segmentos;  $\chi$  é o parâmetro de interação de Flory;  $V_r$  é o volume de referência;  $V$  é o volume molar total do sistema; e os subscritos  $A$  e  $B$  são referentes aos componentes na mistura. A equação (1) também pode ser escrita em termos da energia livre de mistura por mol dos sítios na malha, dando especial atenção ao volume de referência:

$$\left[ \frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT} \right] = \frac{\phi_A}{M_A} \cdot \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{M_B} \cdot \ln \phi_B + \chi_{AB} \cdot \phi_A \cdot \phi_B \quad (2)$$

Os dois primeiros termos do lado direito da equação (2) correspondem à contribuição entrópica combinatória que é sempre negativa, já que o logaritmo natural da fração volumétrica (um número menor que 1) é sempre negativo. O terceiro termo do lado direito da equação (2) corresponde à entalpia de mistura representando interações entre os componentes.

A seleção do volume de referência,  $V_r$ , na malha, o qual em geral corresponde ao volume de cada sítio da malha, é um fator determinante para a seleção de  $M$  na equação (2). Se os componentes  $A$  e  $B$  são moléculas pequenas de igual tamanho, então  $V_r = V_A = V_B$  e  $M_A = M_B = 1$ . Se o componente  $A$  é um solvente e o componente  $B$  é um polímero, então  $V_r = V_A$ , onde  $V_A$  é o volume do solvente que é igual ao volume de cada segmento do polímero. Neste caso,  $M_A = 1$  e  $M_B \gg 1$ . Se ambos os componentes  $A$  e  $B$  são polímeros, então  $V_r$  é escolhido como o volume da unidade monomérica de um dos componentes e  $M_A$  e  $M_B$  serão maiores.

As frações volumétricas ( $\phi$ ) na equação (2) são definidas como:

$$\phi_A = \frac{n_A \cdot M_A}{n_A \cdot M_A + n_B \cdot M_B}, \quad \phi_B = \frac{n_B \cdot M_B}{n_A \cdot M_A + n_B \cdot M_B}, \quad (3)$$

onde  $n_A$  e  $n_B$  são os moles dos polímeros na mistura;  $M_A$  e  $M_B$  são os números dos segmentos em cada cadeia polimérica. Sendo  $\phi$  a fração volumétrica dos componentes,  $\phi_A + \phi_B = 1$ .

Outro termo que necessita atenção na equação (2) é o parâmetro de interação de Flory ( $\chi$ ).  $\chi$  é usado para caracterizar interações em misturas de moléculas pequenas, em soluções poliméricas (sistemas polímero-solvente) e em blendas poliméricas (sistemas polímero-polímero). É um número adimensional e está relacionado ao parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) como:

$$\chi_{AB} = \frac{V_r}{R \cdot T} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (4)$$

onde  $V_r$  é o volume de referência;  $\delta_A$  e  $\delta_B$  são parâmetros de solubilidade de cada componente;  $R$  é a constante universal dos gases; e  $T$  é a temperatura absoluta. Para sistemas polímero-solvente, um fator de 0,34 é adicionado do lado direito da equação (4). Já que  $\chi$  é proporcional à raiz quadrada da diferença entre o parâmetro de solubilidade dos componentes  $[(\delta_A - \delta_B)^2]$ , o termo entálpico da equação (2) é sempre positivo, havendo resistência à mistura, o que em muitos casos resulta em separação de fases.

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand de um material com interações físicas é definido como:

$$\delta = \left( \frac{E_{coh}}{V_m} \right)^{1/2} \quad (5)$$

onde  $E_{coh}$  é a energia de vaporização à pressão zero, conhecida como energia coesiva; e  $V_m$  é o volume molar. A energia coesiva corresponde às forças atrativas totais de um material no estado condensado. Moléculas que são grandemente atraídas por outras, possuem alta coesão e alto parâmetro de solubilidade; e materiais que têm alto parâmetro de solubilidade requerem mais energia para dispersão do que materiais com baixo parâmetro de solubilidade.

Parâmetros de solubilidade ( $\delta$ ) de polímeros não podem ser diretamente determinados de suas energias de vaporização, porque polímeros não podem ser evaporizados por aquecimento, pois eles decompõem-se abaixo de sua temperatura de vaporização teórica. Um caminho para se determinar o parâmetro de solubilidade de um polímero é através de predições usando métodos de contribuição de grupo baseado na estrutura química da unidade



monomérica do polímero. As energias coesivas e volume molar de grupos químicos que correspondem à molécula são aditivos e  $\delta$  pode ser calculado como:

$$\delta = \left( \frac{\sum E_{coh}}{\sum V_m} \right)^{1/2} \quad (6)$$

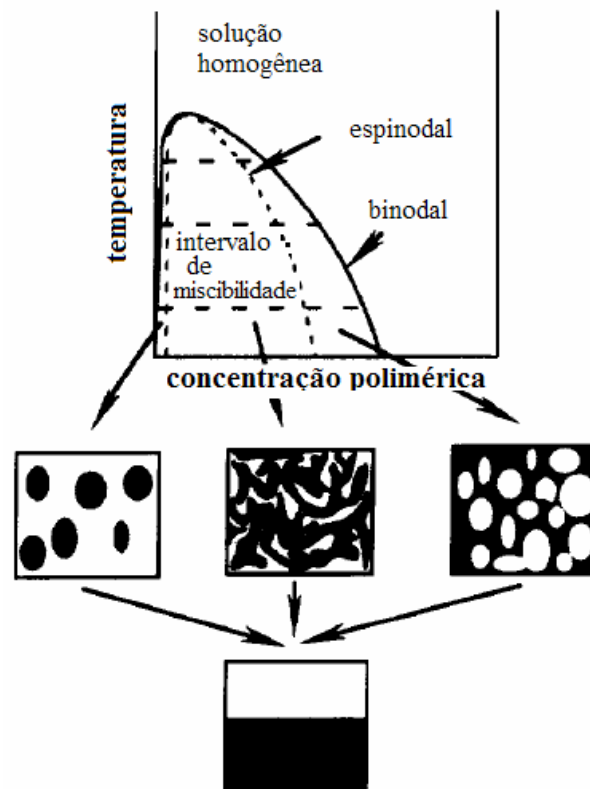
onde  $\sum E_{coh}$  é a soma das energias coesivas; e  $\sum V_m$  é a soma do volume molar de todos os grupos químicos na estrutura da unidade monomérica. Deve-se notar que o cálculo de  $\delta$  usando a equação (6) dá a energia coesiva total nos materiais, sem dar informação específica das resistências relativas das forças em um sistema, tais como ligação de hidrogênio.

Entre os métodos de separação de soluções poliméricas, existe a técnica de precipitação fracionada. A separação ocorre em batelada e é obtida por partição das moléculas do polímero em duas fases imiscíveis. Na precipitação fracionada, a separação é feita por gradual decréscimo no poder solvente do sistema até o aparecimento da turvação na solução. A precipitação pode ser conduzida por: adição de não-solvente, eliminação do solvente por evaporação e abaixamento ou elevação da temperatura. As frações são removidas da fase precipitada rica em polímero. Primeiro as moléculas de mais alta massa molar (menos solúvel) são isoladas. O filtrado é separado por decantação, filtrado e seco. A solução diluída remanescente é removida, o polímero é precipitado e novamente isolado. Repetindo-se o procedimento, as frações subseqüentes podem ser obtidas.

A separação de fase em soluções poliméricas induzida termodinamicamente é um método baseado no fenômeno em que a qualidade do solvente decresce quando a temperatura diminui <sup>[25]</sup>. Depois que a mistura é induzida, o solvente é removido por extração, evaporação ou congelamento.

Quando a solução de um polímero em um solvente de baixa massa molecular exhibe mistura líquido-líquido, então é típico um intervalo mistura líquido-líquido fortemente assimétrico. Um diagrama de fase para um sistema binário polímero-solvente é representado esquematicamente na Figura 2.4. A temperatura é plotada como uma função da concentração do polímero na solução polimérica. Em altas temperaturas a solução se encontra homogênea. Sob baixas temperaturas a separação de fase líquido-líquido em uma fase pobre em polímero e em uma fase rica em polímero pode acontecer. Estes sistemas podem ser caracterizados por uma temperatura de solução crítica superior. Importante notar que, por razões entrópicas, em muitos sistemas polímero-solvente ocorre a separação de fase em temperatura estreita ou em

pressões elevadas maiores do que o ponto de ebulição atmosférico do solvente. Estes sistemas são caracterizados por uma temperatura de solução crítica inferior. A separação de fase, líquido-líquido, induzida pelo aquecimento da solução polimérica raramente é usada para a obtenção de estruturas porosas.



**Figura 2.4 – Representação esquemática de um diagrama de fase binário de uma solução polimérica mostrando o intervalo mistura líquido-líquido [85].**

O limite de intervalo mistura líquido-líquido é usualmente denominado de binodal, mas para polímeros polidispersivos, o termo “curva do ponto de turvamento” é mais adequado. Usualmente o intervalo mistura líquido-líquido é subdividido em uma região de mistura espinodal, limitado pela espinodal, e duas regiões de nucleação e crescimento entre a binodal e a espinodal. Composições que estão em equilíbrio estão localizadas na binodal, e são conectadas por linhas de amarração na horizontal. Importante notar que a transição entre decomposição binodal e decomposição espinodal não deve ser considerada como uma mudança repentina no mecanismo de decomposição, mas como uma mudança gradual.

O ponto onde a binodal e a espinodal coincidem é chamado de ponto crítico. Na vizinhança do ponto crítico, a composição e a quantidade da fase rica em polímero e da fase pobre em polímero torna-se mais similar. Para um polímero monodispersivo, este ponto é localizado no máximo da binodal. Quando o polímero é polidispersivo o desenho torna-se insignificante e mais complicado.

Dependendo da concentração do polímero na solução a mistura, líquido-líquido, ocorre para diversos mecanismos. Composições localizadas entre a binodal e a espinodal são metaestáveis. Neste meio as soluções são metaestáveis com respeito às flutuações pequenas na composição. Entretanto a mistura, líquido-líquido, ocorrerá quando as flutuações são mais largas. O grau de resfriamento necessário para induzir a decomposição binodal rápida é muito baixo para soluções poliméricas.

A mistura, líquido-líquido, ocorre por nucleação ou crescimento de gotas de uma fase pobre em polímero quando a composição original da solução é localizada em concentrações de polímero maiores do que do ponto crítico (ver Figura 2.4). Uma vez formada, a gota pode crescer por causa da presença do gradiente de concentração (Figura 2.5).

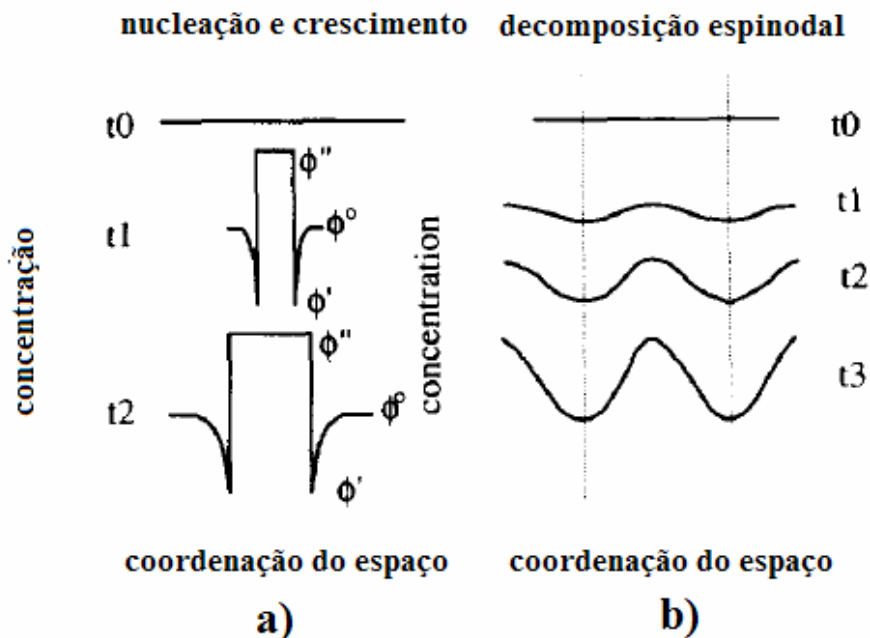
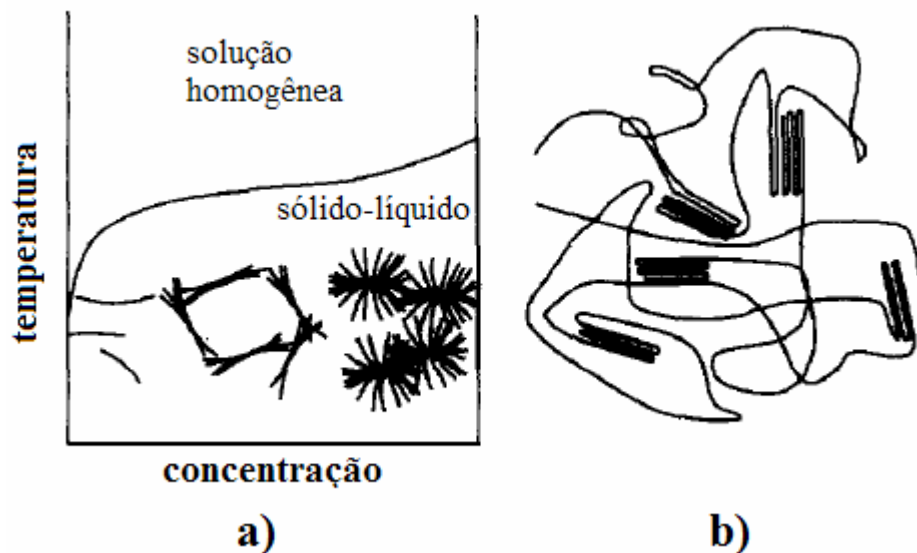


Figura 2.5 – a) Esquema do processo de nucleação e crescimento de uma gota (mistura binodal):  $\phi^0$ , concentração original do polímero;  $\phi'$  e  $\phi''$ , composições binodal. b)

Esquema das flutuações de concentração como uma função do tempo durante decomposição espinodal. As linhas verticais representam o comprimento de onda da flutuação na composição <sup>[25]</sup>.

Alguns polímeros consistem de moléculas com regularidade suficiente na cadeia, que podem até cristalizar. Dependendo da concentração inicial do polímero, a cristalização e tais polímeros de solução podem levar à diferentes morfologias: precipitados soltos, ou vários tipos de “estruturas de percolação”, isto é, malhas interconectadas de cristalitos.

Muitos fatores influenciam a cristalização de polímeros em solução. Um parâmetro particular importante é a concentração do polímero na solução. A cristalização de polímeros em soluções diluídas geralmente resulta na formação de cadeia lamelar entrelaçada. A morfologia das lamelas que são obtidas depende grandemente das características do polímero e das condições de cristalização. A Figura 2.6 mostra que às altas concentrações de polímero, é obtida a suspensão de arquiteturas supramoleculares destas lamelas. Exemplos de estruturas supramoleculares freqüentemente isoladas são os axialitos e esferulitos.



**Figura 2.6 – Diagrama de fase em equilíbrio esquemático para transição sólido-líquido. (a) Morfologia de polímeros obtidos por cristalização (precipitação) de solução.**

**Concentração muito baixa: cristal isolado, concentração baixa: empilhamento de lamelas, concentração alta: esferulitos. (b) Figura molecular de um gel formado pela cristalização de soluções diluídas. Para esta figura é assumido que as ligações são de uma cadeia naturalmente entrelaçada [25].**

Quando se trabalha o PVC em solução, este possui a tendência de formar clusters, ou melhor, agregados.

Segundo Hong e colaboradores <sup>[6]</sup>, Bohdnecky afirma que geralmente a agregação das cadeias na solução polimérica ocorre acima de uma concentração crítica, denominada concentração de sobreposição das cadeias ( $C^*$ ). A viscosidade,  $[\eta]$ , é uma função característica para a única cadeia polimérica na solução, dependendo mais da massa molar, da estrutura e conformação do polímero, da interação polímero-solvente e da temperatura. Além disso, a dimensão de  $[\eta]$  é volume por unidade de massa, o que torna a viscosidade efetiva relacionada com o volume hidrodinâmico efetivo da cadeia polimérica na solução. Assim, a concentração de sobreposição das cadeias é geralmente definida pela recíproca da viscosidade intrínseca,  $C^* = 1/[\eta]$ .

Hong e co-autores <sup>[6]</sup> investigando o comportamento de agregação de soluções de PVC em regiões diluídas ( $C < C^*$ ) a semi-diluídas ( $C > C^*$ ) através de análise de espalhamento de luz, perceberam que os clusters tornam-se largos, a medida que a concentração aumenta, absorvendo as cadeias de PVC livres e circundantes. Concluíram também que a pequena afinidade do solvente usado em solução de PVC pode ser favorável à agregação intramolecular das cadeias do polímero, resultando em uma solução heterogênea.

Hengstenberg e Schuch 1964 <sup>[26]</sup> depois de investigações extensivas, afirmam que a quantidade de agregados está relacionada com o tipo de solvente e com o método de dissolução usado.

Uma medida relativa do grau de semelhança entre um polímero e uma substância química candidata a solubilizá-lo é dada pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand, que consiste na raiz quadrada da densidade de energia coesiva da molécula, ou seja, é uma medida indireta do grau de atração entre as moléculas de uma substância. A Tabela 2.1 mostra a classificação dos solventes de acordo com sua qualidade termodinâmica, em bons, intermediários e maus solventes para um determinado polímero, enquanto que a Tabela 2.2 apresenta valores de parâmetro de solubilidade para alguns solventes e para o PVC.

**Tabela 2.1 – Classificação dos solventes segundo a diferença entre os parâmetros de solubilidade ( $\text{cal/cm}^3$ )<sup>1/2</sup> em relação a um determinado polímero.**

Bom solvente	$0 <  \delta_p - \delta_s  < 0,5$
Solvente intermediário	$0,5 <  \delta_p - \delta_s  < 1,5$
Mau solvente	$1,5 <  \delta_p - \delta_s $

$\delta_p$  = Parâmetro de solubilidade do polímero,  $\delta_s$  = Parâmetro de solubilidade do solvente

**Tabela 2.2 – Parâmetro de solubilidade de Hildebrand**

<b>Material</b>	$\delta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	$\Delta\delta^* (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$
Metil-etil-cetona	8,8 <sup>[27]</sup>	0,7
Ciclohexanona	8,2 <sup>[28]</sup>	1,3
Tetrahydrofurano	9,9 <sup>[29]</sup>	0,4
Água	23,3 <sup>[28]</sup>	13,8
Policloreto de vinila	9,5 <sup>[28]</sup>	-

\* $\Delta\delta$  – diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do PVC

As resinas de PVC possuem parâmetro de solubilidade da ordem de  $9,5 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$  ou  $18,4 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$  o que significa que substâncias químicas interessantes para solubilizar o PVC devem possuir parâmetro de solubilidade dessa ordem. Entre os solventes que possuem parâmetro de solubilidade próximo ao do PVC, está o metil-etil-cetona com  $8,8 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ , o ciclohexanona com  $8,2 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$  e o tetrahydrofurano com  $9,9 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ .

Além do mais, deve-se considerar a polaridade do solvente, uma vez que as moléculas de PVC são fortemente polares, em função da presença do átomo de cloro. Para a solubilização do PVC utilizam-se preferencialmente solventes oxigenados, como as cetonas, em função da alta eficiência, aliada a fatores ocupacionais e toxicológicos favoráveis <sup>[9]</sup>.

Métodos são sugeridos para a obtenção de solução de PVC livre de agregados. Coelho e colaboradores <sup>[26]</sup> identificaram e eliminaram a presença de agregados na solução de PVC/ciclohexanona através de tratamento ultrasônico. Em sua revisão bibliográfica, citam diversos autores sugerindo a eliminação dos clusters através de aquecimento da solução de PVC em solvente a altas temperaturas e por um longo tempo. Um exemplo da obtenção de PVC livre de agregados, foi o aquecimento do polímero a  $120^\circ\text{C}$  por 12 h em 1,2,4-triclorobenzeno, controlado por cromatografia de exclusão por tamanho.

### 2.3 POLI( CLORETO DE VINILA ) – PVC

O PVC é um dos mais importantes polímeros termoplásticos usados em nossa vida diária, pelo fato de ter grande importância tecnológica e econômica.

Entre os termoplásticos o PVC é o segundo polímero mais consumido no mundo em volume. Por causa do baixo custo e pela possibilidade de processabilidade por uma variedade

de técnicas combinadas com boas propriedades químicas, físicas e de resistência a intempéries, o PVC tornou-se um polímero universal.

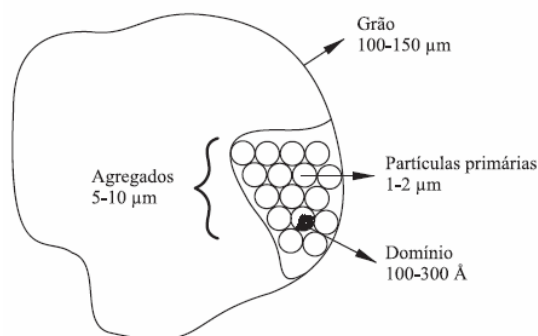
Devido à necessidade de a resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, com pesos moleculares diversos e variando desde o rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma <sup>[9]</sup>.

Devido à disposição espacial randômica dos átomos de cloro na cadeia polimérica do PVC, este é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade. Passador e colaboradores <sup>[30]</sup> sugerem um máximo de 15% de cristalinidade, enquanto que Alves e Rodolfo Jr <sup>[31]</sup> sugerem cristalinidade de aproximadamente 10% do peso molecular do PVC. Entretanto, Kim e Gilbert <sup>[32]</sup> encontraram para PVC comercial cristalinidade entre 5-10%.

As resinas do PVC consistem em partículas primárias com uma ordem do micrometro. Um agregado de partículas primárias torna-se uma partícula estável, denominada grão, cujo tamanho é da ordem de sub-milímetro. Por outro lado, partículas primárias são formadas com partículas pequenas denominadas domínio de submicrometro ou com partículas menores chamadas subdomínio de 10 nm (Figura 2.7). Na estrutura hierárquica também é possível o comportamento tipo gel durante o processamento, onde ocorre a destruição da identidade dos grãos, das partículas primárias bem como a região cristalina <sup>[31, 33]</sup>.

As resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão consistem em partículas com diâmetro normalmente na faixa de 50 a 200  $\mu\text{m}$ , partículas essas de estrutura interna bastante complexa. Essa faixa de tamanho de partícula é adequada tanto do ponto de vista das dificuldades de manipulação e riscos ocupacionais, no caso de partículas muito pequenas, quanto no sentido de evitar instabilidades na suspensão, no caso de partículas muito grosseiras <sup>[9]</sup>. Neste tipo de resina, os grãos apresentam superfície rugosa e irregular devido aos aglomerados ou agregados de partículas primárias. A porosidade presente nos grãos da resina de suspensão se deve aos espaços vazios presentes entre os aglomerados de partículas primárias <sup>[31]</sup>.

Em diversos estudos têm-se observado que partículas de PVC maiores que 20  $\mu\text{m}$  possuem tendência de sedimentação, ocasionando uma aparência granulada na superfície fundida <sup>[34, 35]</sup>.

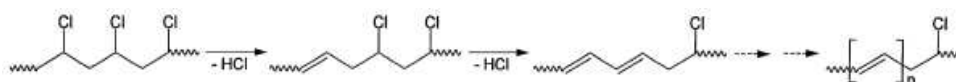


**Figura 2.7 – Estrutura morfológica das partículas de PVC [31].**

O uso de altas temperaturas em processamento do PVC torna quase impossível de se esperar que o polímero não sofra degradação, já que o mesmo possui estabilidade térmica baixa.

Muitos estudos têm sido realizados para compreender o comportamento da degradação do PVC. Sabe-se que a degradação térmica da resina usual de PVC envolve a perda sequencial do cloreto de hidrogênio acompanhado pela geração de seqüências conjugadas de polieno, como ilustra a Figura 2.8 [7, 8, 36, 37].

Acredita-se que posições iniciais como cloro alílico próximo às ligações duplas internas, cloro terciário ligado a carbono ramificado e estruturas contendo oxigênio, são os responsáveis pela instabilidade térmica; o que torna improvável as impurezas existentes no PVC serem a causa da degradação, pois a estabilidade não aumenta após a reprecipitação. Os mecanismos que ocorrem durante a degradação ainda não são compreendidos inteiramente. Sugere-se que mecanismos radicais e iônicos, e presença de oxigênio influenciam também na reação de decomposição. Esta instabilidade térmica do PVC acaba por gerar desidrocloração e deterioração de propriedades físicas e mecânicas durante o processo e aplicação, como por exemplo, a descoloração [14,38, 39, 40].



**Figura 2.8 – Esquema de desidrocloração do PVC [14].**

Têm-se estudado a desidrocloração e a degradação térmica do PVC por alguns métodos, entre eles: por irradiação de microondas, desidrocloração em solução alcalina, radiação



gama, calorimetria exploratória de varredura, termogravimetria, análise térmica diferencial, análise termomecânica, análise dinâmica mecânica, etc. [41, 8, 42, 43].

A versatilidade do PVC deve-se basicamente à necessidade e à capacidade de incorporação de aditivos antes de sua transformação em produtos finais. Mediante a escolha dentro de uma ampla gama de substâncias químicas, é possível a obtenção de compostos de PVC com as características necessárias a cada aplicação. O desempenho do produto final também é fortemente dependente da escolha da resina de PVC [9].

Os desenvolvimentos mais recentes de aditivos de alto desempenho dirigem-se a uma das exigências mais novas, mais severas em condições de processamento e de uso e/ou interesses ambientais, entretanto, ainda com o foco em manter as propriedades plásticas [44], o que possibilita em maiores opções de escolha.

Por exemplo, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é, hoje, o pigmento branco mais importante utilizado na indústria do plástico, pois possui alto poder de espalhamento da luz visível, conferindo brancura, brilho e cobertura ao material plástico ao qual é incorporado. Quimicamente é insolúvel e estável à temperatura, mesmo em condições severas de processamento. Na forma rutilo, cuja densidade é de  $4,1 \text{ g/cm}^3$ , é utilizado como pigmento na formulação do PVC e principalmente em compostos de PVC rígido para exposição às intempéries [9, 45]. Em estudos realizados por Kim e colaboradores [46] constatou-se que através de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  bem misturadas ao PVC e posteriormente submetidas à radiação UV é possível a degradação fotocatalítica de material nano-híbrido de PVC-  $\text{TiO}_2$ , de forma “eco-friendly” frente aos métodos convencionais e ecologicamente incorretos de incineração de resíduos de PVC.

Outro aditivo importante é o carbonato de cálcio, que existe em três estruturas cristalinas: calcita, aragonita e vaterita. Mas somente a calcita, devido a sua estrutura mais estável, tem importância para a indústria polimérica. Na calcita alternam-se camadas de íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Sua estrutura cristalina pode ser hexagonal ou romboédrica. O mineral calcita é relativamente mole, tendo dureza Mohs entre 2,5 e 3,0. Sua densidade está entre 2,60 a  $2,75 \text{ g/cm}^3$  e é birrefringente, tendo índice de refração de 1,65 e 1,48. Seu calor específico é de 0,200 a  $0,214 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$  (entre 0 e  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) e apresenta coeficiente de expansão térmica linear de aproximadamente  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (entre 25 e  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Apresenta superfície polar, básica, hidrofílica e oleofóbica. Sua superfície pode ser modificada a fim de se aumentar a compatibilidade entre a carga e o polímero através de tratamento com ácidos graxos de cadeia longa (ácido esteárico), ácidos alquil-sufônicos e organo-titanatos.

Já os retardantes de chama reduzem a capacidade de propagação da chama e aumentam a tendência do PVC plastificado para a auto-extinção. Nessa classe de aditivos destacam-se os compostos de antimônio, principalmente os pentóxidos e os trióxidos, as parafinas cloradas e os plastificantes fosfatados <sup>[9]</sup>.

Os principais aditivos incorporados na resina de PVC estão listados na Tabela 2.3 com seus respectivos efeitos. A Figura 2.9 ilustra de forma geral os tipos de aditivos utilizados no processamento mundial de resina de PVC, por percentagem de uso.



**Figura 2.9 – Aditivos de PVC distribuídos por tipo <sup>[47]</sup>.**

É notável que da demanda global de aditivos de PVC, os estabilizantes térmicos representam a maior percentagem, com 32 %.

Estudos têm sido realizados com o intuito de se avaliar o uso de aditivos alternativos na resina de PVC para a estabilização térmica, entre eles: derivados de estearatos <sup>[37, 48, 49]</sup>, ftalatos <sup>[50, 51]</sup>, derivados de antraquinona <sup>[38]</sup>, tióis <sup>[52]</sup>, carboxilatos <sup>[53]</sup>, n-fenil-pirazolona <sup>[54]</sup>, etc.

**Tabela 2.3 – Principais aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC [9].**

TIPOS DE ADITIVOS	EFEITO
Agentes de expansão	Formação de estrutura celular, com conseqüente redução de densidade.
Antibloqueios	Redução da aderência entre camadas de filmes de PVC.
Antiestáticos	Redução da tendência de formação de cargas estáticas superficiais.
<i>Antifogging</i> (tensoativos)	Redução da tendência de embaçamento em filmes de PVC decorrentes da condensação de umidade ou vapor.
Biocidas	Redução da tendência de formação de colônias de fungos e bactérias em aplicações flexíveis.
Cargas	Redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas.
Deslizantes	Redução do coeficiente de atrito entre camadas de filmes de PVC.
Desmoldantes	Redução da tendência de adesão às paredes dos moldes.
Espessantes	Aumento da viscosidade do plastisol.
Estabilizantes	Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes.
Lubrificantes	Lubrificação interna e/ou externa, com conseqüente redução da fricção durante o processamento.
Modificadores de fluxo	Alteração do comportamento de fluxo durante o processamento.
Modificadores de impacto	Aumento da resistência ao impacto.
Pigmentos	Modificação da aparência.
Plastificantes	Modificação da dureza e da flexibilidade.
Redutores de viscosidade	Redução de viscosidade de pastas.
Retardantes de chama	Modificação das características de inflamabilidade.
Solventes	Formação de soluções com o PVC.

## 2.4 CARACTERÍSTICAS DE PROCESSAMENTO DE PVC

Entre as propriedades térmicas dos materiais que são pertinentes para o processamento de polímeros cita-se: densidade  $\rho$ , capacidade térmica a pressão constante  $C_p$ , e condutividade térmica  $k$ , que estão relacionadas entre si pela equação:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (7)$$

Para polímeros semicristalinos observa-se que a fusão ocorre seguida de absorção de energia. A energia associada com a transição de fase é chamada de calor de fusão  $\Delta H_f$ . O resfriamento de um polímero semi-cristalino de uma temperatura acima de  $T_m$  para alguma temperatura abaixo leva à cristalização. A energia associada com cristalização, chamada de calor de cristalização  $\Delta H_c$  é afetada pela temperatura a qual a cristalização acontece e depende do peso molecular.

A taxa  $k/\rho C_p$  é chamada de difusividade térmica,  $\alpha$ , e tem unidade de  $m^2/s$ . Representa a taxa na qual o calor pode penetrar em material polimérico e mudar esta temperatura. Como muitos polímeros são isolantes, possuem valor de  $k$  baixo, ou seja, necessita-se de um longo tempo para que se aumente e diminua a temperatura do material, representando o passo limite no seu processo.

Quando se deseja misturar um tipo de polímero com outros tipos ou com cargas, pigmentos e aditivos, de um modo geral, há a necessidade de métodos de processamento específicos para cada situação. Os pigmentos, cargas ou fibras devem ser dispersos e distribuídos adequadamente, de forma que os aglomerados de aditivos e cargas sejam quebrados.

Durante o processamento ou transformação em produto, quando aquecida, a resina de PVC sofre um processo de gelificação e fusão; mecanismo este diferente da maioria dos termoplásticos. Antes de ocorrer a fusão completa da resina de PVC durante seu processamento, uma etapa conhecida como gelificação acontece e é fundamental para que a resina torne-se uma massa fundida e processável. A identidade dos grãos, das partículas primárias bem como a região cristalina é destruída durante o processo de gelificação e fusão. O resfriamento após a fusão proporciona a formação de uma rede tridimensional de cadeias emaranhadas e com regiões ordenadas. Este fenômeno é denominado Cristalização

Secundária cujos cristais são menos perfeitos que aqueles obtidos durante a formação de domínios originais. A resina processada passa a ter uma morfologia completamente diferente daquela original. <sup>[31]</sup>.

Como o PVC possui uma tendência maior de degradar na parede do que no centro da espessura, o uso de plastificantes externos ajuda o escorregamento do polímero na parede, evitando excesso de calor gerado por atrito, pois esses aditivos diminuem a energia necessária para uma camada escorregar sobre a outra.

Todo processamento de PVC é realizado em equipamento que aquecem e cisalham o polímero termoplástico. Quando utilizado PVC rígido, a temperatura de processo é de 180°C e o calor total para processamento é de 160°C.

O processo de moldagem por compressão, quando se deseja trabalhar com termoplásticos, permite ciclos rápidos de processamento, e conseqüentemente leva a altos volumes de produção. Uma massa de polímero pré-aquecida, a qual pode ser na forma de folha, granulados ou em pó, é colocada no molde. A temperatura do molde deve ser suficientemente para que permita a solidificação do polímero. A pressão hidráulica é aplicada na parte superior ou inferior da chapa. Os moldes são projetados para impedir a parte superior de tocar a parte do fundo, sendo que a resina encontra-se entre as placas para ser pressionada.

O processo consiste de quatro aspectos <sup>[23]</sup>. O primeiro é a seleção da quantidade de material para preencher a cavidade permitindo que metade do molde esteja fechado. O segundo é a determinação mínima do tempo requerido para aquecimento e seleção da técnica de aquecimento adequada (por radiação, convecção forçada, etc.). É necessário certificar-se que o centro atinja a transformação desejada, sem que a superfície esteja exposta a temperatura muito alta por muito tempo. O terceiro aspecto é a previsão da força requerida para encher o molde. Finalmente, a temperatura do molde deve ser determinada, levando-se em consideração que ocorra o resfriamento o mais rápido possível.

Também conhecida como moldagem rotacional ou fundição rotacional, a rotomoldagem é um método de transformação de PVC adequado à manufatura de uma vasta gama de artigos ocos, vazados ou abertos <sup>[55]</sup>. Dados sobre o segmento de rotomoldagem levantados entre 2005 e 2008 pelo Guia da Revista Plástico usando dados coletados da Abiplast <sup>[11]</sup>, relata que este segmento representa cerca de 2% de todo o setor de transformação de plásticos. Deste total, 15% das 28 empresas existentes processam PVC. Embora 32% usem resina reciclada, nenhuma das empresas processam PVC reciclado.

Segundo Rose de Moraes da Revista Plástico Moderno <sup>[56]</sup> o segmento de brinquedos é o mais tradicional e fiel seguidor do processo de rotomoldagem, ao fazer uso do PVC em

emulsão em bonecas e bolas, mercado de consumo estimado em 6 mil t/ano, mas que, composto com plastificantes, cargas, estabilizantes térmicos e pigmentos, evoluiria para 10 mil t/ano.

A Figura 2.10 apresenta as quatro etapas básicas que envolvem o processo de rotomoldagem. O processo inicia com o carregamento nas cavidades de um ou mais moldes bipartidos, abertos, com quantidade pré-determinada de material, geralmente em pó. Após o carregamento, os moldes são manualmente fechados com cintas ou grampos. Em seguida, os moldes são posicionados em um forno e rotacionados biaxialmente, de modo que o material, ao atingir sua temperatura de adesão, começa a ser depositado sobre a superfície interna, formando camadas relativamente uniformes. À medida que as camadas se formam, as partículas do pó são gelificadas e/ou se fundem, resultando muitas vezes em uma massa de material com bolhas internas (decorrentes do ar entre as partículas). Com o tempo, as bolhas são total ou parcialmente eliminadas, adensando a camada de plástico fundido aderida ao molde.

Ainda em rotação, para evitar escoamento do material e taxas de resfriamento não-uniformes, os moldes são removidos do forno para que a remoção de calor das ferramentas seja feita pelo ar ambiente, por ar forçado ou ainda por aspersão d'água, consistindo esta a terceira etapa.

A última etapa ocorre quando terminado o tempo previsto para a solidificação e o resfriamento complementar das peças, os movimentos rotativos são cessados e os moldes, abertos, para que o produto seja removido.

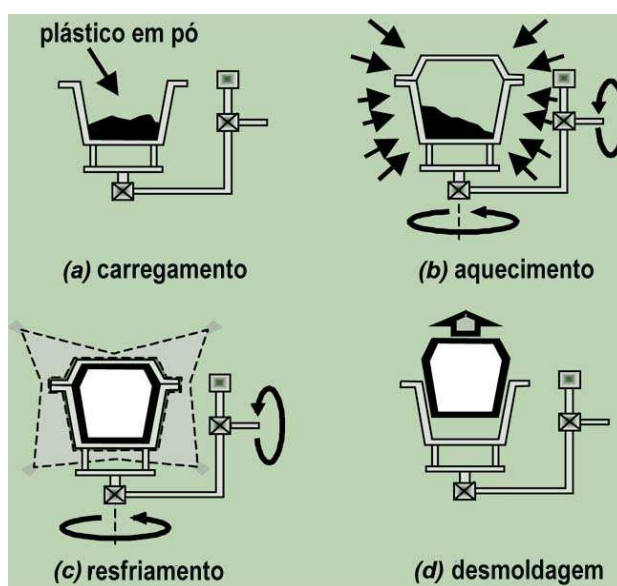


Figura 2.10 - Etapas do processo de rotomoldagem <sup>[55]</sup>.

Duas características singulares deste processo são: a possibilidade da fusão do material plástico e a solidificação do item moldado ocorrer no mesmo local; e a falta de necessidade de aplicação de pressão sobre o material plastificado para a moldagem, já que ocorre basicamente pela ação da força da gravidade. Além disso, um aspecto particular é a flexibilidade da forma do produto final e do tamanho <sup>[55, 57]</sup>.

Entretanto, sabe-se que a moldagem rotacional possui algumas inconveniências quando relacionadas com outros métodos para plástico. Uma delas é a falta de precisão no controle do pó/fusão dentro do molde. A outra como já foi comentada, é a ocorrência de bolha no momento da fusão que pode ser retida no produto plástico sólido e em alguns casos aparecer como marcas de pit na superfície <sup>[57]</sup>.

Para encontrar um escoamento ótimo próximo ao molde, a geometria da partícula mais desejável é a cúbica com cantos generosamente arredondados. Entretanto, a transferência de calor durante a moldagem rotacional é melhorada pelo decréscimo do tamanho da partícula, o que acaba por aumentar os custos de moagem. Foi sugerido que a porosidade da superfície é afetada pela concentração de partículas finas. A percentagem de partículas finas quando é maior, o tamanho médio do poro diminui. Isto pode ser explicado pelo fato de que as partículas finas prendem bolsões menores de ar, o que resulta em poros menores. Se a partícula de pó for irregular, o prolongamento fino causará uma baixa densidade de empacotamento, e conseqüentemente mais bolhas serão presas no interior do pó. Portanto, é razoável sugerir que as características do pó tais como a forma da partícula, tamanho e distribuição de tamanho afetarão a formação de bolhas, e em particular os poros superficiais <sup>[57]</sup>.

Em trabalho realizado por Adriana Yoshiga e colaboradores <sup>[34]</sup> foi utilizada resina comercial juntamente com PVC reciclado a partir de resíduo de filme semi-rígido moído para rotomoldagem. O tamanho de partícula após a moagem foi em torno de 0,5 mm.

Partículas sólidas quando em contato umas com as outras em temperaturas elevadas, tendem a decrescer sua área superficial total por coalescência. Este processo chamado de sinterização é usualmente acompanhado pelo decréscimo do volume total da massa de pó <sup>[57]</sup>. É visto como o mecanismo de controle para o processo, já que comanda uma parte significativa do tempo de aquecimento e tem uma grande influência nas propriedades finais da peça tais como a presença de bolhas, uniformidade da espessura e qualidade da peça. O processo de sinterização ocorre em dois estágios: primeiramente pelo desenvolvimento de interfaces e pontes entre as partículas adjacentes, segundo por um estágio no qual a densidade aumenta por eliminação das cavidades dentro das partículas. O aumento na densidade

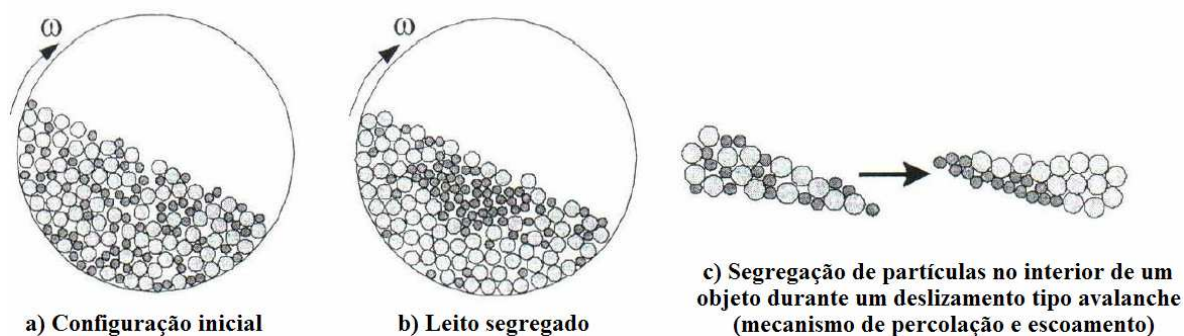
associado com a sinterização tem também levado alternativamente ao uso do termo “densificação”. De qualquer modo, em moldagem rotacional a formação de um fundido homogêneo polimérico a partir de partículas de pó fundidas envolve tanto coalescência das partículas que se completa quando o raio do pescoço atinge o raio da partícula.

Quando as partículas com diferentes propriedades estão escoando rotacionalmente dentro de um molde cilíndrico, em vez de atingirem um estado de mistura adequado, comumente ocorre o fenômeno da segregação <sup>[10]</sup>, onde partículas similares tender a formar clusters após algumas rotações. Esta propriedade é característica para sistema granulares e é um dos seus comportamentos mais intrigantes.

Os principais mecanismos de segregação têm sido identificados como percolação e escoamento. A percolação refere-se ao mecanismo de segregação pelo qual partículas menores em uma mistura de escoamento lento atravessam os vazios em um leito de partículas largas, formando uma mistura com partículas largas no topo e partículas pequenas na superfície inferior. A percolação também pode ocorrer por causa da diferença de densidade das partículas, isto é, partículas mais densas têm maior tendência de cair em um grupo de partículas mais leves. A segregação de escoamento ocorre quando partículas finas ou grosseiras estão agrupadas em uma superfície inclinada. Assim, partículas grosseiras possuem trajetória mais longa, causando separação das partículas finas. Em segregação radial, as partículas menores ou mais densas tendem a sedimentar no fundo da camada de deslizamento tipo avalanche (quando ocorre rotação do material com deslizamento tipo avalanche) e tipo movimento de rotação (quando a velocidade de rotação é maior que do tipo avalanche), e eventualmente formam um núcleo, como ilustrado na Figura 2.11.

Segundo Crawford <sup>[57, 58]</sup>, um dos parâmetros identificados como contribuintes para a formação e/ou remoção de bolhas em produtos rotomoldados, é o tamanho e a geometria da partícula em pó. Portanto, torna-se importante trabalhar dentro de uma faixa de granulometria adequada para cada tipo de resina escolhida no processo de rotomoldagem.





**Figura 2.11 – Esquema da formação de núcleos em segregação radial: as partículas menores tendem a se acumularem no centro <sup>[10]</sup>.**

## 2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO PVC

Pelo fato de o PVC ser misturado em muitos aditivos, diversas técnicas de caracterização são usadas para avaliar a resina de PVC. Algumas delas serão comentadas a seguir.

Em trabalho publicado por Li e colaboradores <sup>[59]</sup>, obteve-se filme de PVC super-hidrofóbico com o auxílio de não-solvente em placa de vidro. Através de análise em MEV, observou-se partículas agregadas com diâmetro entre 300 nm a 2 $\mu$ m, que acaba por aumentar a superfície rugosa em relação ao filme de PVC usual. Já em trabalho publicado por Slimane e colaboradores <sup>[60]</sup>, é possível visualizar partículas de PVC em pó exibindo partículas polidispersas ovais e esféricas.

Em análise térmica, Xu e Soudais <sup>[61, 36]</sup> afirmam que a decomposição térmica do PVC ocorre em dois estágios de perda de peso, resultados estes bem próximos encontrados por Qiao <sup>[17, 18]</sup> e Gonzalez <sup>[7]</sup>. O primeiro estágio é atribuído à desidrocloração com formação subsequente de polienos conjugados. É sugerido que acima de 200 °C, próximo de 280 °C ocorre uma reação inicial de desidrocloração o que provavelmente auto-acelera a evolução de HCl e em 299° C dois mecanismos ocorrem: (1) a formação inicial de ligações duplas ativa a subsequente perda de HCl de uma unidade adjacente para formar um sistema de ligações conjugadas; (2) a molécula preliminar de HCl participa na formação de um estado de transição da desidrocloração o qual leva à formação de outras moléculas de HCl. Idealmente, a perda de peso deveria ser de 58,4%. O segundo estágio, na faixa de 350-520 °C envolve a cisão de seqüências de polienos por quebra, ligações cruzadas, aromatização, dehidrocarbonização em N<sub>2</sub>, levando a uma larga escala de hidrocarbonetos, tais como

benzeno, tolueno, xileno, naftaleno, etilbenzeno, estireno, 1-buteno, butano, pentano, e hexano, o qual forma materiais carbonizados. Durante faixas de temperatura de 500 a 600°C, a perda de peso do tubo pode ser atribuída, à evaporação dos aditivos orgânicos presentes. Em temperaturas maiores que 600°C, a perda de peso do tubo é principalmente atribuída à decomposição de  $\text{CaCO}_3$ .

Como o processamento do PVC requer temperaturas da ordem de 150 a 220°C e se dá em presença de oxigênio, o mesmo se torna instável, necessitando do uso de vários tipos de aditivos, tais como estabilizantes térmicos. Os estabilizantes térmicos atuam no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados, impedindo a propagação da reação e a conseqüente autocatálise do processo de degradação. Desse modo, o estabilizante térmico não atua no sentido de impedir a degradação do PVC, mas sim controla a formação de HCl, evitando que o processo de degradação atinja um estágio que comprometa o desempenho do produto final.

Em conseqüência da consciência ambiental mundial, maior atenção está sendo focalizada atualmente nos estabilizadores térmicos que são considerados não-tóxicos, ambientalmente amigáveis e econômicos <sup>[62]</sup>. Aditivos comumente usados, encontrados facilmente no mercado e que atende a esses critérios, são os sais de cálcio e zinco.

Karayildirim e colaboradores <sup>[63]</sup> analisaram o óxido de ferro e o carbonato de cálcio como fixadores de cloro na degradação do PVC e observaram que o PVC foi afetado pela presença dos aditivos. É sugerido que o HCl formado reage com o óxido e o carbonato resultando em cloretos mais água e dióxido de carbono, respectivamente.

Quando um composto de PVC não processado é caracterizado através de DSC, uma ampla faixa endotérmica entre 140 e 150°C até 230°C é obtida. A região endotérmica é atribuída à fusão das regiões ordenadas ou cristalinas do PVC. A temperatura de fusão ampla indica uma grande dispersão de tamanhos de cristalitos e graus variados de perfeição. Em alguns casos, temperaturas de processamento entre 180 e 200°C, não são altas suficientes para fundir todos os cristalitos. Apenas uma fusão parcial ocorre. A parte cristalina que se fundiu pode se recristalizar durante o resfriamento, e uma nova ordem cristalina pode ser criada denominada “cristalização secundária”, além daquela proporcionada pelos cristais que não fundiram durante o processamento, denominados como cristais primários <sup>[31]</sup>. Para PVC processado, quatro efeitos consecutivos podem ser observados <sup>[64]</sup>: a transição vítrea com o pico de relaxação onde PVC livre de plastificantes tem tipicamente uma temperatura de transição vítrea de aproximadamente 80°C; um largo efeito endotérmico entre a transição vítrea e aproximadamente 190°C correspondente à temperatura de processo e pico

endotérmico correspondente à fusão do PVC parcialmente gelatinizado; outro largo efeito endotérmico entre 190°C e 240°C correspondente à fusão da parte previamente não gelatinizada durante a medida; início da degradação do PVC ocorre acima de 250°C.

Quando analisado por infravermelho, Reddy e colaboradores<sup>[65]</sup> afirmam ser o pico de 1075 cm<sup>-1</sup> característico da deformação angular assimétrico do C-H no PVC. Peprnicek e colaboradores<sup>[66]</sup> encontraram uma banda em 1270 cm<sup>-1</sup> e afirmam ser correspondente também a deformação angular assimétrico do C-H e também do grupo ClC-H. A região de 600-700 cm<sup>-1</sup> corresponde a deformação axial assimétrica C-Cl. Estas bandas são de origem complexas e dependem da estrutura conformacional do polímero e da posição espacial dos átomos que cercam as ligações C-Cl. O resto das bandas do espectro corresponde a diferentes vibrações de C-C e C-H, em alguns casos aumentado pela vizinhança dos átomos de cloro<sup>[67, 20]</sup>.

A análise por infravermelho do PVC realizada por Gonzalez e colaboradores<sup>[7]</sup> como função da temperatura de polimerização mostra na região entre 800 e 500 cm<sup>-1</sup>, três bandas: uma banda larga que na realidade é uma sobreposição de outras duas bandas centralizadas a 685 e 693 cm<sup>-1</sup> respectivamente. A primeira banda representa a mais estável de duas conformações possíveis para pares isotáticos de unidades adjacentes que contém o cloro, enquanto que a banda a 693 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao menos estável de duas conformações permissíveis para pares sindiotáticos. A 635 cm<sup>-1</sup> a banda representa seqüências sindiotáticas longas e a banda centralizada a 615 cm<sup>-1</sup> é atribuída a curtas seqüências sindiotáticas. Estas duas bandas não são influenciadas por rotações devido a mudanças conformacional e elas representam a configuração das cadeias.

Mishra e colaboradores<sup>[68]</sup> ao analisarem por FT-IR filme de PVC, observaram os grupos -CH<sub>2</sub>- e -CHCl- a 2919 e 609 cm<sup>-1</sup>, enquanto que bandas atribuídas à deformação axial assimétrica do metileno C-H: 2912 e 2970 cm<sup>-1</sup> foram encontradas por Vinhasa<sup>[42]</sup>.

Em estudo realizado por Xiao e colaboradores<sup>[69]</sup> espectros no infravermelho de PVC, mistura de PVC e Zinco (PVC/Zn) e resíduo da mistura (razão molar Zn/Cl 2:1, tempo de mistura 8h) foram obtidos. Bandas de absorção da vibração C-Cl a 615.2, 690.1 cm<sup>-1</sup> e C-H a 1251.6 cm<sup>-1</sup> que aparecem no PVC original não podem ser perceptíveis no espectro da mistura, e uma banda de absorção grande do CH<sub>2</sub>- a 1430.9 e 2910.1 cm<sup>-1</sup> do PVC original no espectro da mistura, parecem muito fracas. A absorção que aparece a 1616.3 cm<sup>-1</sup> pode ser referente à vibração C=C, ou melhor, ligações conjugadas ou cumuladas de C=C resultantes da decloração do PVC. As absorções médias a 965.5 e 518.1 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à O-H, Cl-Zn/Zn-O. A banda de vibração do C=O aparece a 1726.3 cm<sup>-1</sup>, do C-O-C a 1277.6 cm<sup>-1</sup> e do

=C-H a  $850.6\text{ cm}^{-1}$ , o qual a banda de absorção de ligações duplas conjugadas C=C varia entre  $1563.5$  e  $1644.9\text{ cm}^{-1}$ . A banda a  $3425.8\text{ cm}^{-1}$  pode ser referente à  $\text{H}_2\text{O}$ .

Absorções típicas de PVC puro foram encontradas por Pita <sup>[70]</sup>, entretanto, não foram encontradas bandas na região entre  $1800$ - $1600\text{ cm}^{-1}$ , o que caracterizariam os compostos carbonilados e que poderiam indicar a presença de aditivos e/ou plastificantes.

Como na formulação do PVC rígido facilmente encontra-se carbonato de cálcio, sua identificação por meio de infravermelho se torna importante.

Devarajan e colaboradores <sup>[71]</sup> apresentam frequências observadas em infravermelho para amostras de carbonato de cálcio. Para a fase calcita, observou-se frequência em  $713\text{ cm}^{-1}$  e para as fases calcita e vaterita, frequências em  $876$ ,  $1084$  e  $1442\text{ cm}^{-1}$ .

Campos e colaboradores <sup>[72]</sup> encontraram no espectro do carbonato de cálcio absorção nas bandas  $1400$ - $1500\text{ cm}^{-1}$  e nas linhas  $873$  e  $713\text{ cm}^{-1}$ . A absorção da estrutura calcita ocorre entre  $1429$ - $1492\text{ cm}^{-1}$  e na linha  $706\text{ cm}^{-1}$ . No mesmo espectro a absorção também ocorre próximo de  $1640\text{ cm}^{-1}$ , o que está associado às moléculas de água já que o carbonato de cálcio é muito higroscópico.

A técnica de raios X é de grande utilidade quando se deseja identificar estruturas cristalinas em polímeros. No caso do PVC, a estrutura do carbonato de cálcio pode ser facilmente encontrada.

Difratogramas do  $\text{CaCO}_3$  realizados por Devarajan <sup>[71]</sup> e Campos <sup>[72]</sup> mostram estrutura calcita e pode ser confirmado pelo pico intensivo em  $2\theta$  próximo de  $30^\circ$ .

Por pertencer à classe dos termoplásticos, o PVC ao ser processado necessita de calor para ser moldado e após o arrefecimento adquire a forma final. A difusividade térmica é uma propriedade física importante em problemas envolvendo casos desse tipo, ou seja, quando do aquecimento e resfriamento de um polímero. Em processamento esta propriedade é importante no processo de moldagem por compressão, para a determinação do tempo de ciclo de moldagem. O fato de o PVC ser utilizado como isolante térmico, a determinação da difusividade térmica é importante na avaliação do desempenho desse material.

Os métodos existentes para a determinação da difusividade são muitos e entre eles, pode-se citar a técnica do fio quente <sup>[73]</sup>, a técnica de pulso de energia <sup>[74]</sup> e a técnica fotopiroelétrica <sup>[75]</sup>.

No método fotopiroelétrico há emissão de luz através de um laser em frequência modulada no material a ser estudado. A absorção da luz pelo material gera pulsos de ondas térmicas que atravessam a amostra e são captados por um sensor piroelétrico polimérico (PVDF). A vantagem deste método está na simplicidade da sua aplicação e também, no fato

de se poder utilizar uma amostra de reduzida dimensão, facilitando assim a obtenção da difusividade para materiais de preparo complexo e/ou limitado <sup>[76]</sup>.

Na técnica fotopiroelétrica as variações de temperatura sobre uma amostra são induzidas pela luz modulada de um laser e transformadas em um sinal elétrico por um sensor piroelétrico.

A literatura mostra que esta técnica tem sido utilizada com grande sucesso em materiais líquidos <sup>[77]</sup>, sólidos <sup>[78]</sup> e pastosos <sup>[79]</sup>, devido a sua simplicidade de montagem e controle dos parâmetros como, frequência e espessura da amostra.

A difusividade térmica é obtida a partir da solução da equação da difusão do calor de forma unidimensional, para os três meios envolvidos (ar, amostra e sensor piro elétrico) e considerando-se ainda aproximações matemáticas chega-se facilmente a expressões para a amplitude e a fase do sinal tal que:

$$\ln|V(\omega_0)| = B - C\sqrt{f} \quad (7)$$

Onde  $V$  é a amplitude do sinal,  $\omega_0$  é a frequência angular de modulação,  $B$  e  $C$  são parâmetros ajustáveis aos dados experimentais e  $f$  é frequência em Hertz ( $\omega_0 = 2\pi.f$ ). Através de ajuste de equações da amplitude, chega-se à relação:

$$C = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} L_s \quad (8)$$

Onde  $L_s$  é a espessura da amostra e  $\alpha_s$  é a difusividade térmica desejada.

Em casos especiais a informação é usualmente contida na amplitude do sinal, com a fase sendo geralmente constante. Algumas vezes a fase do sinal contém informações referentes tanto da difusividade quanto da efusividade.

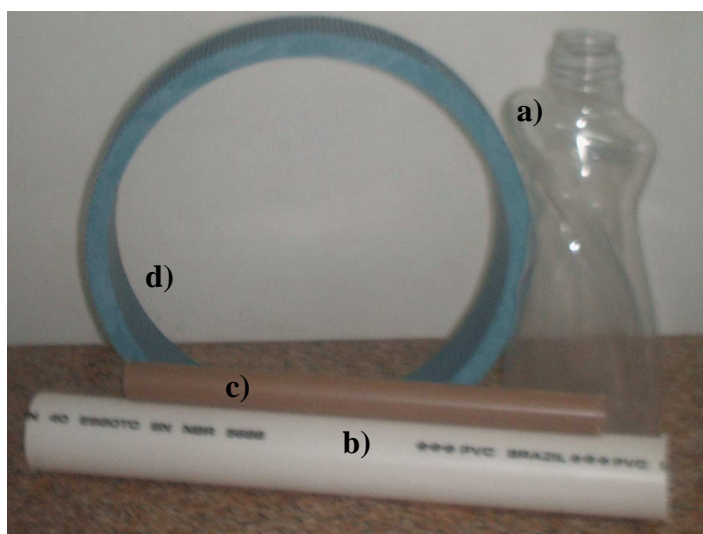
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

#### 3.1 MATERIAIS

Foram utilizadas garrafas plásticas de produto de limpeza pós-consumo e tubos rígidos descartáveis de construção civil, todos obtidos por coleta seletiva. A Figura a) abaixo mostra a garrafa de PVC a qual não possui coloração, sendo transparente e da empresa Bombril. Nas Figuras b) c) e d) estão representados os tubos utilizados: branco – OTO esgoto predial NBR 5688; marrom – OTO água fria predial NBR 5648 e azul – HIDROGEO & STD NBR 13604, respectivamente.

O solvente utilizado no processo foi o metil-etil-cetona P.A. das marcas Nuclear e Synth,, ambos com as seguintes especificações: dosagem mínima de 99,0%, cor APHA máxima de 15, resíduo máximo após evaporação de 0,0025%, ácido titulável máximo em meq/g de 0,0005 e máximo de água de 0,20% e ponto de ebulição igual a 79,9 °C. Como não solvente utilizou-se água destilada.

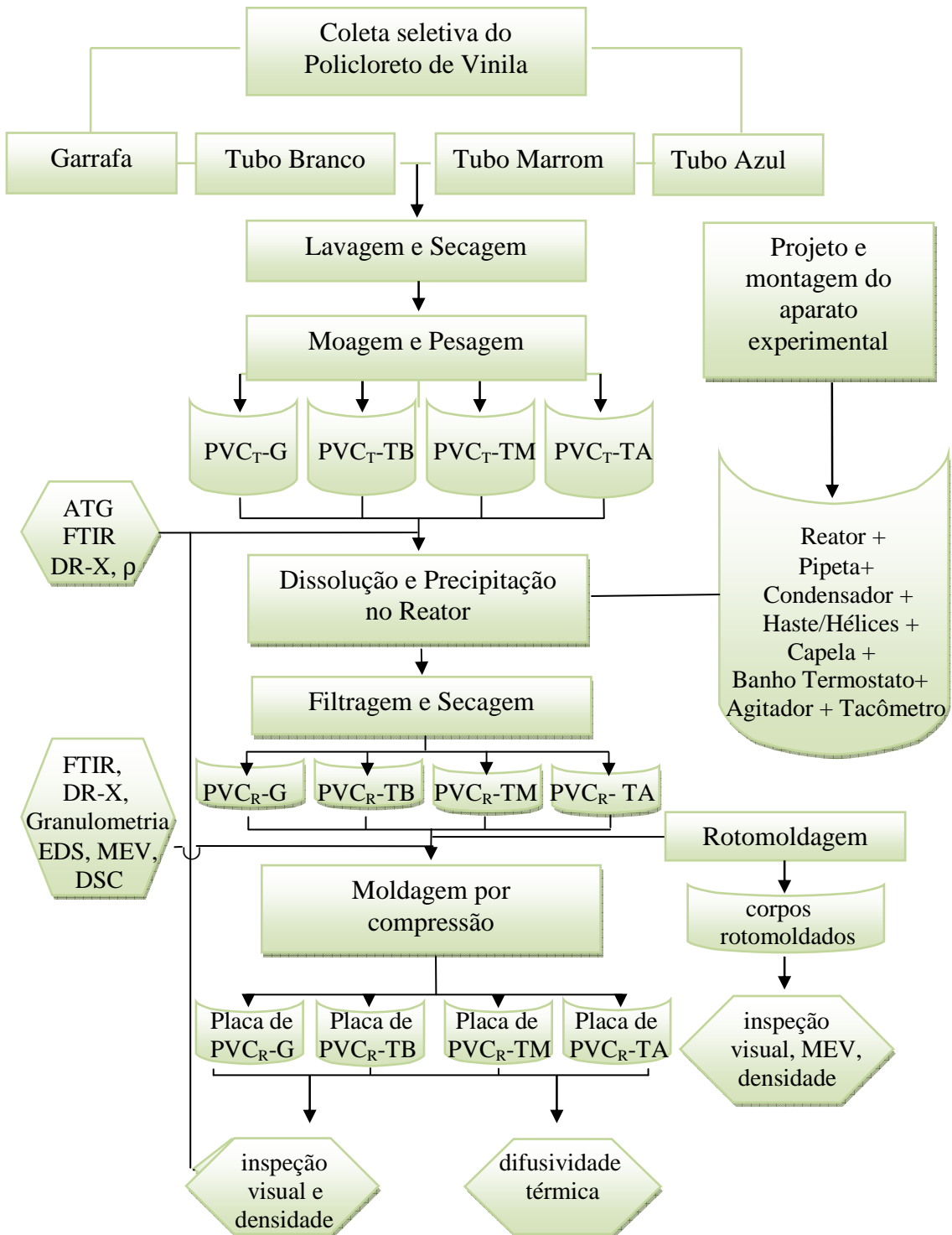


**Figura 3.1 – PVC pós-consumo: a) garrafa, b) tubo de esgoto predial, c) tubo de água fria e d) tubo de esgoto subterrâneo.**

#### 3.2 METODOLOGIA

O processo para a reciclagem de PVC obedeceu as seguintes etapas: projeto e montagem do aparato experimental; reciclagem de PVC por precipitação; caracterização

físico-química e por microscopia do PVC triturado e/ou reciclado; avaliação do comportamento do material reciclado e triturado via moldagem por compressão a quente através de difusividade térmica e densidade relativa, e via rotomoldagem através de microscopia e densidade relativa. A Figura 3.2 ilustra o processo para a reciclagem do PVC.

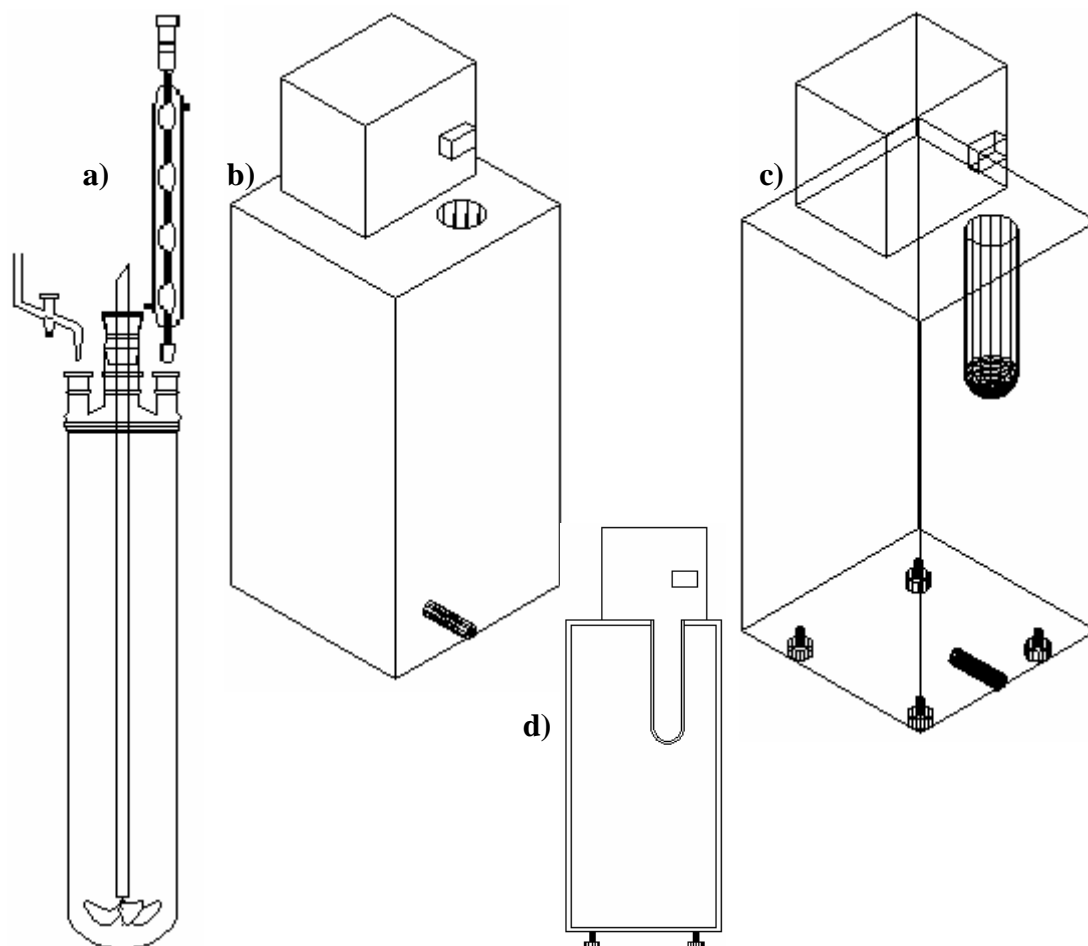


**Figura 3.2 – Fluxograma para a reciclagem do PVC e sua caracterização.**

Operações realizadas
  Produtos do experimento
  Caracterização

### 3.2.1 – Projeto e montagem do aparato experimental

O reator projetado com tampa de três vias foi confeccionado em boro-silicato. A Figura 3.3 mostra os componentes acoplados ao reator: pipeta de 25 ml e condensador Bola-Allihn, ambos anexados nas vias laterais e haste com três hélices para ser anexada na via central da tampa do reator. O aparato experimental para o processo de solubilização e precipitação do policloreto de vinila possibilitou o controle da temperatura do sistema, da rotação e concentração da mistura e do tempo de reação. Foi montado o aparato sob capela de fibra de vidro da Quimis, consistindo do reator e seus componentes inseridos em banho termostato da Nova Ética. Na via central da tampa do reator foi acoplado agitador mecânico modelo Q-235A da Quimis com o conjunto haste-hélice. O número de rotações por minuto foi monitorado com tacômetro digital modelo 72-6633 da Tenma.



**Figura 3.3 – Esquema do aparato experimental: a) pipeta e condensador acoplados ao reator; b) banho termostato; c) banho termostato com reator acoplado; d) corte frontal do banho.**



### 3.2.2 - Obtenção de PVC reciclado por precipitação

As garrafas e tubos de policloreto de vinila foram coletados pelo grupo de pesquisa Eco-Compósito do Laboratório de Engenharia Mecânica da UFPA. Realizou-se limpeza manual em água corrente e sabão neutro para a eliminação de impurezas e retirada de rótulos. Após a secagem em temperatura ambiente, as garrafas e tubos foram obtidos sob a forma de flocos quando triturados em moinho de facas modelo NFA-1533 da RONE e pesados em balança digital Bioprecisa modelo FA2104N com capacidade de 200 gramas e precisão 0,0001 gramas. O material triturado foi alimentado no reator com solvente possuindo parâmetro de solubilidade próximo ao do PVC. Apesar de o Tetrahidrofurano apresentar menor diferença de solubilidade, optou-se usar o MEK já que este além de possuir diferença de solubilidade próxima a de um bom solvente, também é mais viável economicamente. A solubilização ocorreu a 60°C, temperatura esta abaixo da temperatura de ebulição do metil-etil-cetona e, posteriormente, foi adicionado água como não-solvente para a precipitação do polímero.

### 3.2.3 - Caracterização do PVC triturado e/ou reciclado por precipitação

A análise térmica gravimétrica do material triturado foi realizada em equipamento Simultaneous Thermal Analyser, modelo STA-1500, com taxa de aquecimento de 10° C/min e tendo as curvas sido obtidas na faixa de temperatura ambiente até 1050 °C. As análises foram realizadas na Faculdade de Geociências da UFPA.

O espectro no infravermelho do material triturado e reciclado foi obtido em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Charis modelo IR 100. Os espectros foram analisados por unidade de transmitância com número de varredura igual a 4 em intervalos de 1 cm<sup>-1</sup> na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> obtidos da intensidade das absorções das bandas moleculares expressas em porcentagem de transmitância. As análises foram realizadas no laboratório de Catálise e Oleoquímica da Química/Pesquisa da UFPA.

A análise química do PVC triturado e reciclado foi obtida pela técnica de raios X em aparelho XPERT-PRO PW 3064 e goniômetro PW 3050/60 empregando-se o método do pó, em lâmina escavada de vidro com radiação K-alfa do cobre pertencente à Faculdade de Geociências da UFPA.

A caracterização da forma e superfície das partículas de PVC reciclado foi obtida em Microscópio Eletrônico de Varredura modelo LEO 1450VP do Museu Paraense Emílio Goeldi e modelo LEO-1430 do Faculdade de Geociências da UFPA. No primeiro modelo, as

amostras foram montadas em suportes de alumínio através de fita adesiva dupla face, sendo posteriormente metalizadas com ouro (corrente de 2.5 mA, durante 02:30 minutos) utilizando-se voltagem de 10 k. No segundo modelo, as condições de análises para as imagens de elétrons retro-espalhados foram: corrente do feixe de elétrons = 90  $\mu$ A, voltagem de aceleração constante = 20 kv, distância de trabalho = 15 mm. As análises semi-quantitativas por EDS foram realizadas com um analisador Gresham da Sirius.

Para a obtenção do diâmetro das partículas de PVC reciclado, utilizou-se o Analisador de Imagem modelo Q 550IW – LEICA do laboratório de Metalografia da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFPA.

A análise térmica por DSC do material triturado e reciclado foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe. As amostras foram submetidas a dois ciclos de aquecimento sucessivos, na faixa de temperatura de -60°C a 200°C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e tempo de espera de 1 minuto.

As densidades relativas em relação à água dos materiais triturados foram avaliadas pelo método do picnômetro.

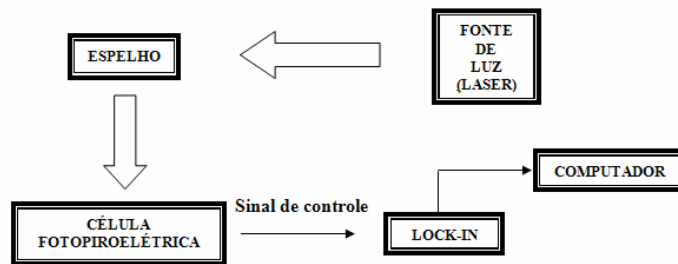
### **3.2.4 – Moldagem por compressão a quente do material triturado e reciclado por precipitação**

Os materiais reciclados e triturados foram processados através de moldagem por compressão a quente. Em molde vazado confeccionado com dimensões de 15x15x2 mm em aço carbono inseriu-se o material reciclado e triturado de PVC proveniente de garrafa e tubos rígidos, para posterior aplicação de pressão em prensa manual de bancada. Em seguida foi aquecida em forno elétrico marca Suggar. Durante a fase de transição vítrea do polímero na faixa de 75-83°C, obtida através de ensaio de calorimetria exploratória de varredura, houve aumento da pressão e a temperatura foi mantida por 190°C por 20 minutos. Para controle da temperatura foi inserido termômetro digital no forno. A abertura do molde foi executada após resfriamento a temperatura ambiente.

### **3.2.5 – Caracterização do PVC processado por moldagem por compressão**

Determinou-se a densidade relativa dos materiais obtidos por moldagem por compressão através do método do picnômetro. As medidas de difusividade térmica ocorreram

na Faculdade de Física da UFPA. O dispositivo usado consistiu das seguintes partes: fonte de excitação luminosa, espelho refletor, célula fotopiroelétrica com sensor piroelétrico de PVDF, eletrônica de controle/detecção e programa de controle/aquisição. No método piroelétrico utilizado não é possível se determinar a difusividade térmica de material na forma de pó, desta forma, os materiais triturados ou pulverizados mecanicamente e os materiais reciclados por precipitação foram processados por moldagem por compressão e em seguida preparadas amostras com espessuras próximas a 0,25 mm. As amostras foram submetidas a um feixe de luz, com frequência variável de 1Hz à 8Hz. Usou-se a configuração Standard onde inicialmente a luz é absorvida na superfície e em seguida as ondas térmicas geradas neste processo atravessam a amostra e na face oposta elas são detectadas pelo sensor, como esquematizado na Figura 3.4. Nos processos de aquisição de dados, o programa de controle foi responsável pela estabilização do sinal, sendo em seguida, realizadas as medições em temperatura ambiente de 23°C.



**Figura 3.4 - Diagrama utilizado na medida de difusividade térmica dos materiais.**

### **3.2.6 – Processo de rotomoldagem do PVC reciclado obtido por solubilização/precipitação**

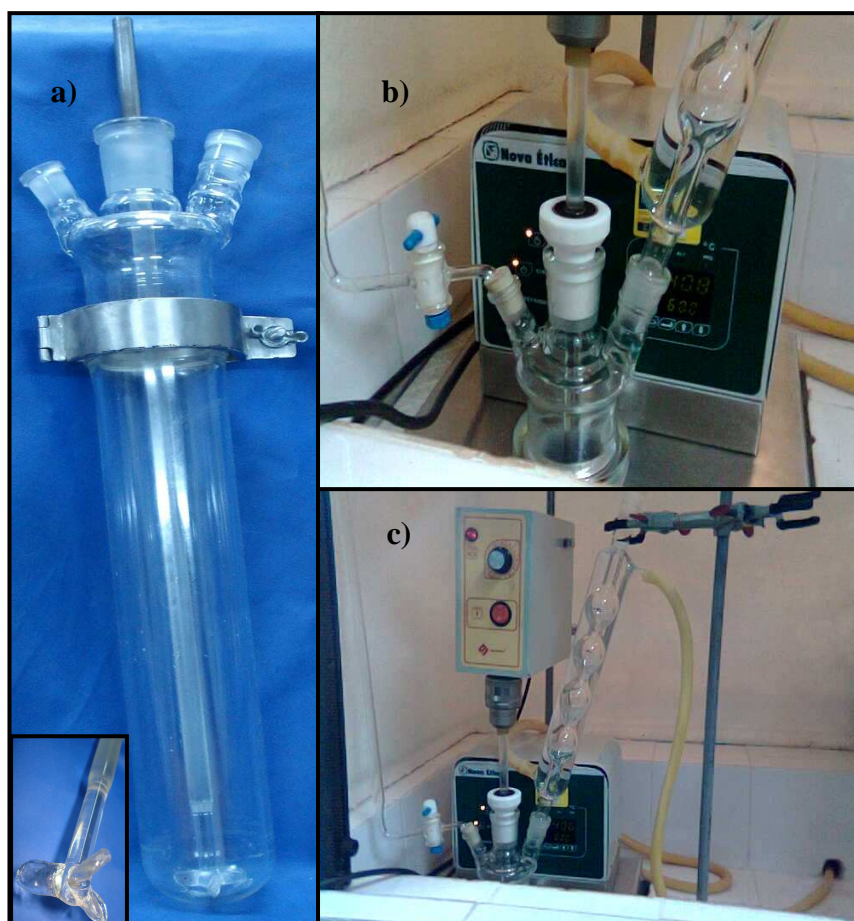
Os materiais reciclados foram processados por rotomoldagem em máquina projetada e construída por aluno de mestrado do grupo Eco-compósito<sup>[80]</sup>.

O processo consistiu em carregar o molde de alumínio de geometria tronco de cone circular reto de raios 7,5 mm, 4,83 mm e altura 2,95 mm com o material precipitado, utilizando-se óleo de silicone como desmoldante. A rotação ocorreu a 190°C por 20 minutos, com velocidade de translação de 37,5 rpm e velocidade de rotação igual a 36,4 rpm. Finalizada a primeira etapa, a remoção do calor ocorreu na própria câmara onde aconteceu o aquecimento, com auxílio de um sistema de refrigeração auxiliado por um exaustor. O produto foi desmoldado, inspecionado visualmente, analisado por MEV e avaliado quanto a sua densidade relativa.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL

As dimensões do reator consistiram de comprimento máximo de 303 mm, diâmetro máximo de 63 mm e volume máximo em contato direto com o banho de 600 ml. O copo e a tampa do reator foram encaixados com auxílio de bracelete metálico. Acoplado à tampa do reator: condensador de bola-allihn para a minimização da evaporação do solvente, bureta graduada de 25 ml para a adição de não-solvente e o conjunto haste-hélice de vidro com agitador mecânico Quimis modelo Q-235A para a agitação da solução. Para garantir controle de temperatura, trabalhou-se com o reator inserido em Banho Termostato da Nova Ética. A Figura 4.1 ilustra o aparato experimental montado.



**Figura 4.1 – Aparato Experimental: a) copo e tampa do reator com detalhe da palheta de vidro, b) reator inserido no banho termostato, c) agitador acoplado ao conjunto.**

## 4.2 OBTENÇÃO DE PVC RECICLADO

### 4.2.1 Estudo de variáveis e determinação de condições otimizadas

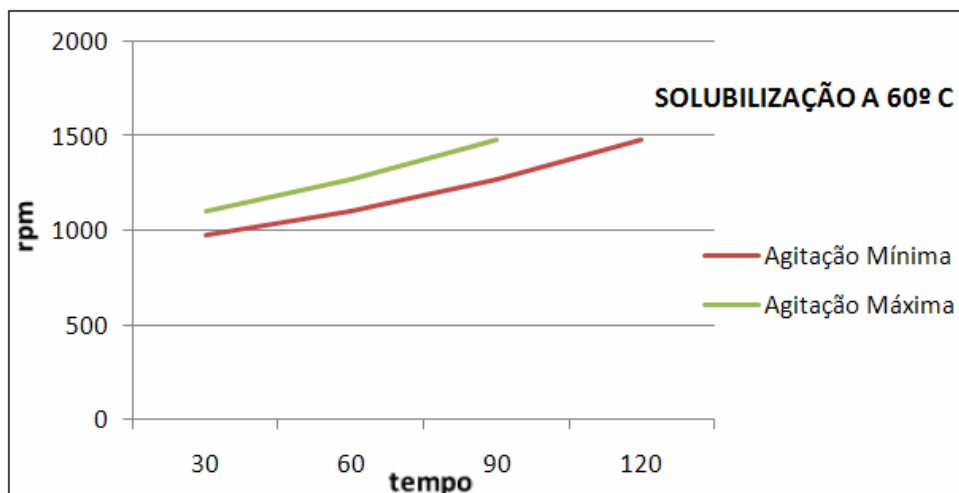
A primeira etapa para a obtenção do PVC reciclado neste trabalho foi a solubilização do polímero triturado de garrafa em solvente. A escolha do metil-etil-cetona (MEK) como solvente entre os citados na literatura para o PVC se baseou na diferença entre o poder solvatante do mesmo no policloreto de vinila.

As rotações por minuto estudadas foram monitoradas em tacômetro, fornecendo este aparelho os seguintes intervalos para as leituras do agitador mecânico: 5 = 970-989 rpm; 6 = 1095-1115 rpm; 7 = 1259-1273 rpm; 8 = 1475-1490 rpm; 9 = 1832-1848; 10 = 2216-2231 rpm.

Em estudos preliminares considerando-se uma concentração de 0,1 g/ml, concentração máxima de trabalho sugerida por SOLVAY <sup>[21, 22]</sup>, estudou-se a relação entre o tempo e a agitação de solubilização; razão volumétrica solvente/não-solvente e temperatura de precipitação, a fim de se encontrar a melhor condição de obtenção de partículas recicladas de garrafas pós-consumo. Os parâmetros preliminares constam nas Tabelas 4.1 e 4.2.

**Tabela 4.1 – Parâmetros adotados para a solubilização do PVC de garrafa a 60 °C.**

<b>Tempo (min)</b>	<b>Agitação (rpm)</b>	
30	980 ± 9	1105 ± 10
60	1105 ± 10	1266 ± 7
90	1266 ± 7	1483 ± 7
120	1483 ± 7	-



**Figura 4.2 - Solubilização do PVC de garrafa a 60 °C.**

**Tabela 4.2 – Parâmetros adotados para a precipitação do PVC de garrafas.**

Solvente/não-solvente	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)
1:2	50	1483 ± 7
1:2	40	1483 ± 7
1:3	50	1483 ± 7
1:3	40	1840 ± 8

Foi observado visualmente o estado de equilíbrio do sistema que consiste da solubilização completa do polímero. A transparência da solução ocorreu quando a uma temperatura de 60° C, trabalhou-se com a maior agitação na faixa de  $1483 \pm 7$  rpm e com o maior tempo de 120 minutos, condição esta representada pelo último ponto da linha vermelha da Figura 4.2.

A faixa de rotação otimizada para o processo de solubilização, foi a mesma utilizada no processo de precipitação. Nesta segunda etapa, quando a relação solvente/não-solvente foi de 1:2 (v/v) em temperaturas de 50° e 40°C, o precipitado obtido consistiu de material totalmente agregado sem possibilidade de filtração, devido aos efeitos viscosos da solução que ainda se encontrava com concentração alta de polímero, o que segundo Hong e co-autores [6], estes clusters crescem com a absorção das cadeias de PVC livres e circundantes.

Entretanto, o teor crítico de não-solvente foi atingido, ou melhor, ocorreu a formação de material particulado, quando adicionado em volume de três vezes em relação ao volume de solvente na solução.

Para dar seqüência na obtenção dos precipitados, trabalhou-se com os resultados otimizados para o processo de solubilização a 60° C, com agitação igual a  $1483 \pm 7$  por 120 minutos. A Tabela 4.3 mostra os parâmetros encontrados para a ocorrência da solubilização do polímero e formação de material particulado através de precipitação, variando-se desta vez a concentração da solução polimérica, para avaliação do fator de forma das partículas. Nota-se que as duas últimas linhas referem-se aos parâmetros adotados de solvente/não-solvente igual a 1:2 sem a formação de material particulado. Para o cálculo da fração mássica utilizou-se os valores tabelados de densidade para o MEK e para a H<sub>2</sub>O, de 0,79945 g/ml e 1,0 g/ml, respectivamente. Para o PVC de garrafa plástica, adotou-se o valor de 1,4706 g/ml encontrado através do método do picnômetro,

Obteve-se um diagrama ternário para o sistema MEK/PVC/H<sub>2</sub>O com os dados de fração mássica da Tabela 4.3. A condição em que se trabalhou com uma concentração molar máxima de 0,1 g/ml e razão solvente/não-solvente de 1:2 e que resultou em partículas muito aglomeradas sem possibilidade de filtração, com fator de forma igual a zero, está representada pela linha laranja da Figura 4.3, correspondendo aos pontos: 0,03448/0,2757/0,6897 (PVC/MEK/H<sub>2</sub>O) do diagrama. A situação em que se optou trabalhar com diferentes frações mássicas de polímero, porém, com uma fração mássica de não-solvente maior, ocorrendo a formação de material na forma particulada, está representada pelas linhas escuras.

O fator de forma das partículas obtidas quando se aumentou a fração mássica de água foi avaliado a partir das micrografias apresentadas na Tabela 4.4, relacionando-se o comprimento maior e menor da partícula. A Figura 4.4 apresenta a fração mássica de polímero em relação ao fator de forma das partículas. Observa-se que a forma da partícula mais próxima da esfericidade foi a obtida na condição de 0,08 g/ml, 50°C e faixa de rotação de 1475-1490 rpm.

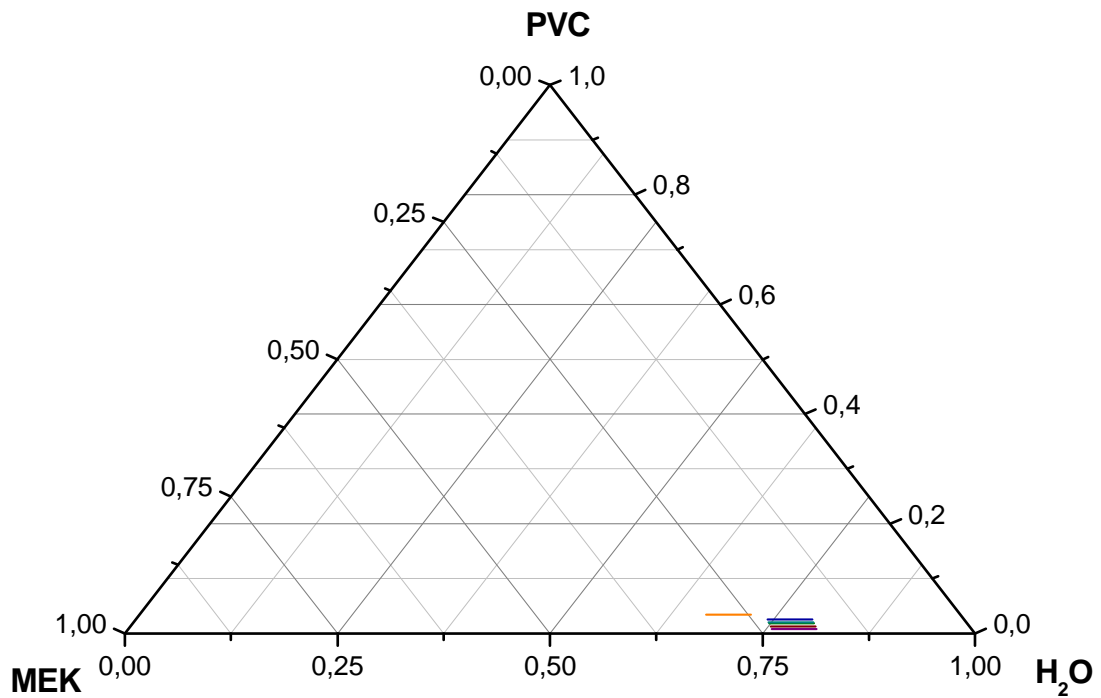
Tabela 4.3 – Parâmetros para obtenção de precipitados variando-se a concentração.

Nomenclatura (conc/temp/rpm)	Fração em massa			Agitação (rpm)	Temperatura (°C)	d* (µm)	f**
	Polímero	Solvente	Não solvente				
0,03/50/8	0,007834	0,208764	0,783402	1483 ± 7	50	197	0,2197
0,05/50/8	0,012989	0,207679	0,779332	1483 ± 7	50	222	0,8459
0,07/50/8	0,01809	0,206606	0,775304	1483 ± 7	50	238	0,9000
0,08/50/8	0,020621	0,206073	0,773305	1483 ± 7	50	241	0,9286
0,10/50/8	0,025645	0,205016	0,769339	1483 ± 7	50	308	0,4566
0,03/40/8	0,007834	0,208764	0,783402	1483 ± 7	40	180	0,8888
0,05/40/8	0,012989	0,207679	0,779332	1483 ± 7	40	110	0,6819
0,07/40/8	0,01809	0,206606	0,775304	1483 ± 7	40	112	0,7516
0,03/40/9	0,007834	0,208764	0,783402	1840 ± 8	40	65	0,7925
0,05/40/9	0,012989	0,207679	0,779332	1840 ± 8	40	87	0,5205
0,07/40/9	0,01809	0,206606	0,775304	1840 ± 8	40	177	0,8769
0,08/40/9	0,020621	0,206073	0,773305	1840 ± 8	40	108	0,8661
0,10/40/9	0,025645	0,205016	0,769339	1840 ± 8	40	162	0,6223
0,10/40/8	0,03448	0,2757	0,6897	1483 ± 7	40	-	0
0,10/50/8	0,03448	0,2757	0,6897	1483 ± 7	50	-	0

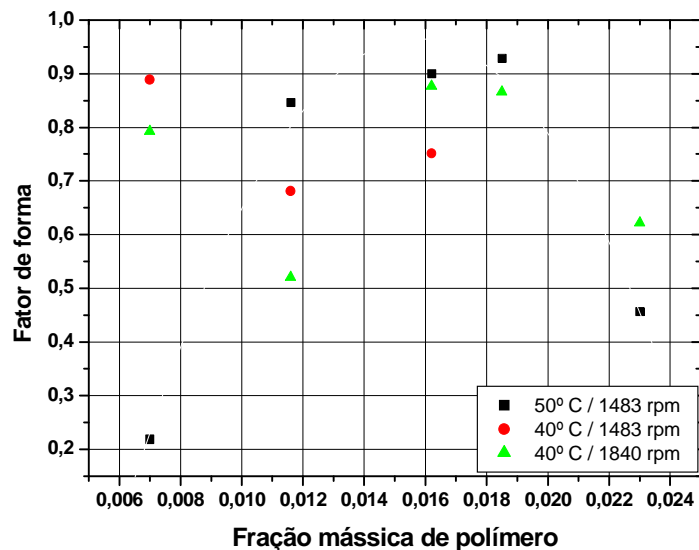
\* diâmetro médio das partículas

\*\*fator de forma



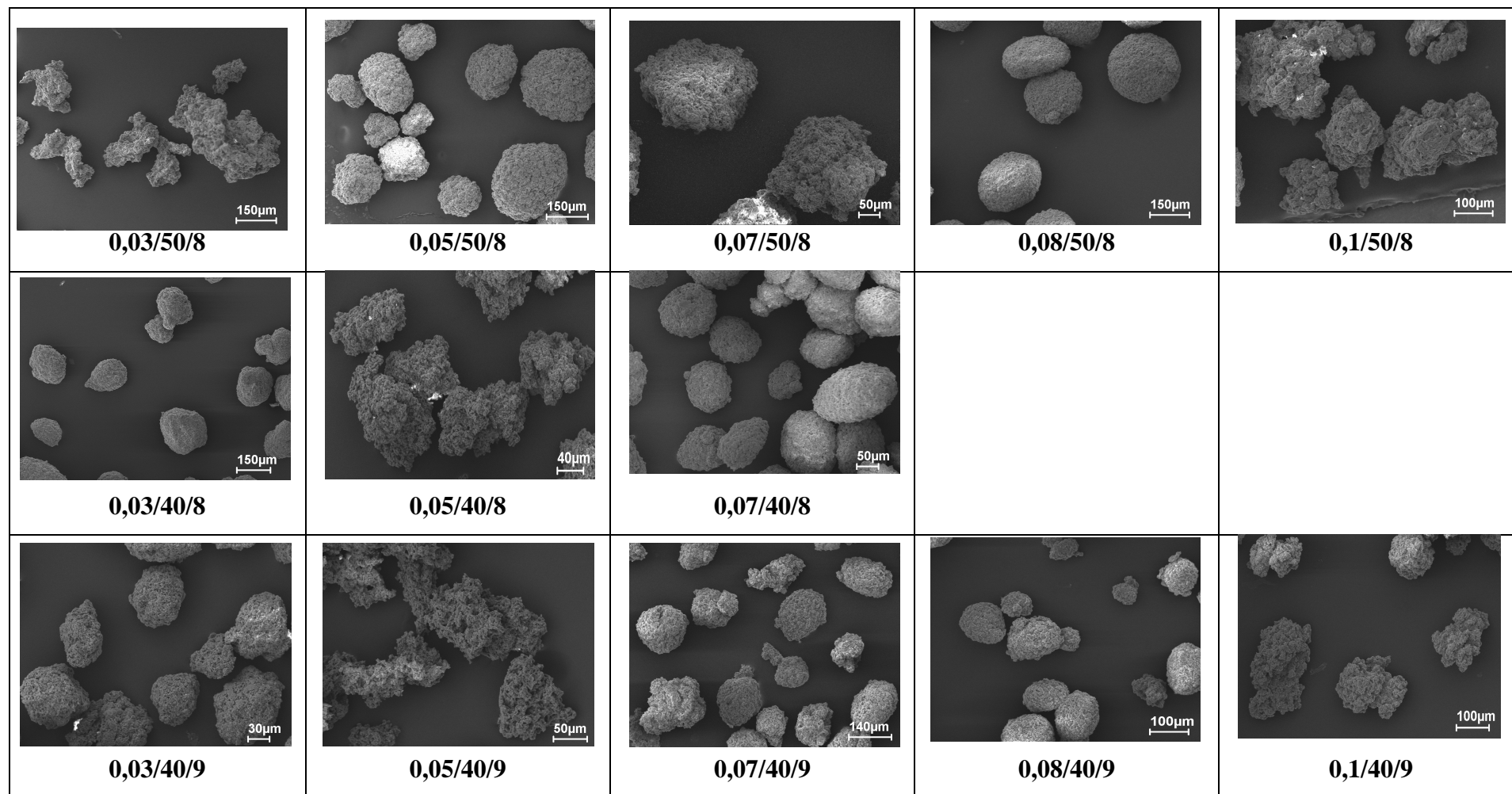


**Figura 4.3 – Concentração molar PVC/MEK/H<sub>2</sub>O. Linha laranja: fração mássica do sistema em que ocorreu formação de clusters, linhas escuras: frações mássicas do sistema em que ocorreu formação de material particulado (precipitados).**



**Figura 4.4 – Fator de forma  $f$  das partículas *versus* fração mássica de polímero em diferentes condições de concentração, temperatura e rotação.**

**Tabela 4.4 – Micrografia das partículas obtidas em diferentes concentrações (g/ml) /temperaturas de precipitação (°C) /rotações (rpm).**

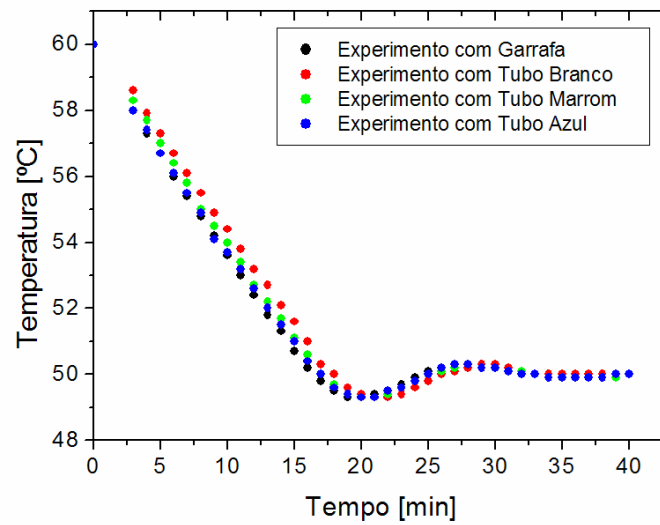


#### **4.2.2 Obtenção de reciclados de tubos rígidos a partir das condições otimizadas para o PVC de garrafa**

As mesmas condições em que se obtiveram as partículas de PVC de garrafas pós-consumo mais próximas da esfericidade (0,08/50/8) foram as consideradas para a obtenção de PVC reciclado a partir de resíduos de construção civil: PVC de tubo branco, PVC de tubo marrom e PVC de tubo azul. Esta condição otimizada encontrada para a garrafa foi a utilizada para o processo de obtenção de partículas de PVC recicladas de tubos, visando à avaliação de uma maior ou menor diferença da forma das partículas.

O procedimento para a obtenção dos reciclados, foi o mesmo que para o precipitado obtido a partir de garrafas: o reator em banho aquecido a 60°C foi alimentado com solvente e polímero a uma concentração de 0,08 g/ml. Após 120 minutos em processo de solubilização com uma rotação de 1475-1490 rpm, o banho foi resfriado para 50°C. A Figura 4.5 apresenta o perfil de variação da temperatura do banho com tempo do experimento. Ao atingir-se a temperatura de resfriamento requerida, 50°C, adicionou-se o não-solvente em relação ao solvente de 3:1 em aproximadamente 15 gotas por minuto, perfazendo um tempo total de resfriamento de 3 horas e 45 minutos. Filtrou-se a solução e posteriormente o precipitado foi deixado em capela para a retirada do excesso de solvente por 24 horas e levado à estufa a 50°C por uma hora. Os precipitados secos receberam as seguintes denominações: PVC<sub>R</sub>-G (PVC reciclado de garrafa), PVC<sub>R</sub>-TB (PVC reciclado de tubo branco), PVC<sub>R</sub>-TM (PVC reciclado de tubo marrom) e PVC<sub>R</sub>-TA (PVC reciclado de tubo azul).

As amostras foram obtidas em triplicata e o rendimento de cada processo está apresentado na Tabela 4.5. Observa-se um rendimento geral relativamente alto, porém, para o material de tubo azul, ocorreu um rendimento ligeiramente menor em relação aos outros materiais.



**Figura 4.5 – Perfil da variação da temperatura do banho com o tempo nos experimentos.**

**Tabela 4.5 – Rendimento de cada experimento de solubilização/precipitação para a obtenção dos reciclados.**

PVC triturado Utilizado	Massa de PVC <sub>T</sub> [g]	Massa obtida de PVC Reciclado [g]			Rendimentos [%]		
		1° Exp	2° Exp	3° Exp	1° Exp	2° Exp	3° Exp
PVC <sub>T</sub> de garrafa	6	5,7658	5,8812	5,6262	96,10	98,02	93,77
PVC <sub>T</sub> de T. branco	6	5,4554	5,5470	5,0882	90,9	92,45	84,80
PVC <sub>T</sub> de T. marrom	6	5,518	5,6115	5,7302	91,96	93,52	95,50
PVC <sub>T</sub> de T. azul	6	5,1285	5,1283	5,490	85,47	85,47	91,5

Exp – experimento  
PVC<sub>T</sub> – PVC triturado

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PVC TRITURADO E DO PVC RECICLADO PELO PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO-PRECIPITAÇÃO

#### 4.3.1 Caracterização do material triturado por análise térmica gravimétrica - ATG

A análise térmica gravimétrica do PVC de garrafa e de tubos está apresentada na Figura 4.6. Na amostra de garrafa, observa-se uma perda de massa considerável em aproximadamente 235° C de 41% com escala de temperatura estreita e em 346° C de 25%, o que segundo Xu e Soudais <sup>[61, 36]</sup> são referentes à desidrocloração e à cisão de seqüências de políenos. Nas amostras de tubo, o pico de temperatura de desidrocloração é deslocado para temperaturas superiores. Segundo Qiao <sup>[17,18]</sup> entre 500-600°C a perda pode ser atribuída à evaporação dos aditivos orgânicos e a temperaturas maiores que 600°C deve-se principalmente à decomposição de CaCO<sub>3</sub>. O tubo branco apresentou perdas em 478 °C e em 709 °C, enquanto que o tubo marrom apresentou perdas em 507 °C e 730°C. Porém, ambos tiveram perda de massa de 46% no primeiro estágio e de 18% no segundo estágio. Houve perda de massa do tubo azul em 530° C de 35% e em 690 °C de 14%, sugerindo presença de outros aditivos além do carbonato de cálcio.

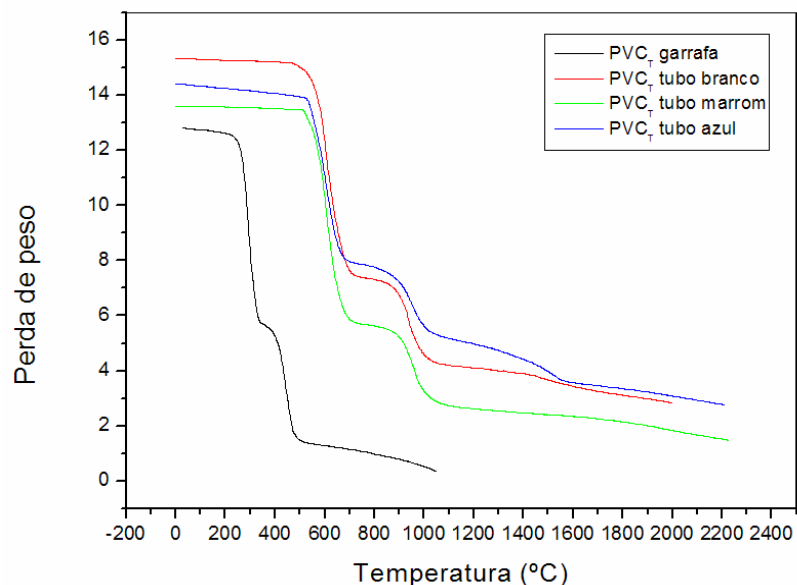


Figura 4.6 – Curva ATG de PVC triturado.

### 4.3.2 Caracterização do material triturado e precipitado por Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A análise no FTIR forneceu espectros que permitiram a caracterização estrutural do PVC triturado e reciclado, proveniente de garrafa e tubos rígidos (Figuras 4.7 e 4.8). As frequências observadas e aquelas registradas na literatura estão apresentadas na Tabela 4.6.

As bandas mais próximas de  $692\text{ cm}^{-1}$  referentes a ligação axial CCl, são características da conformação menos estável permissível para pares sindiotáticos <sup>[7]</sup>. Estas bandas dependem da estrutura conformacional do polímero e da posição espacial dos íons metálicos próximos às ligações CCl.

Observa-se que o material triturado de tubo branco apresentou frequência de intensidade média em  $872,89\text{ cm}^{-1}$ , o tubo marrom frequência de intensidade fraca em  $869,73\text{ cm}^{-1}$  e o tubo azul frequência de intensidade forte em  $873,30\text{ cm}^{-1}$  referentes ao carbonato de cálcio. Quando reciclados, todas as amostras de tubo apresentaram frequências referentes ao carbonato, entretanto, com maior deslocamento para a amostra marrom, de  $869,73\text{ cm}^{-1}$  para  $840\text{ cm}^{-1}$ .

As bandas referentes às vibrações de deformação de  $\text{CH}_2$  apresentaram alargamento diferenciado nos picos, em decorrência da interação dos íons com o grupo  $\text{CH}_2$ .

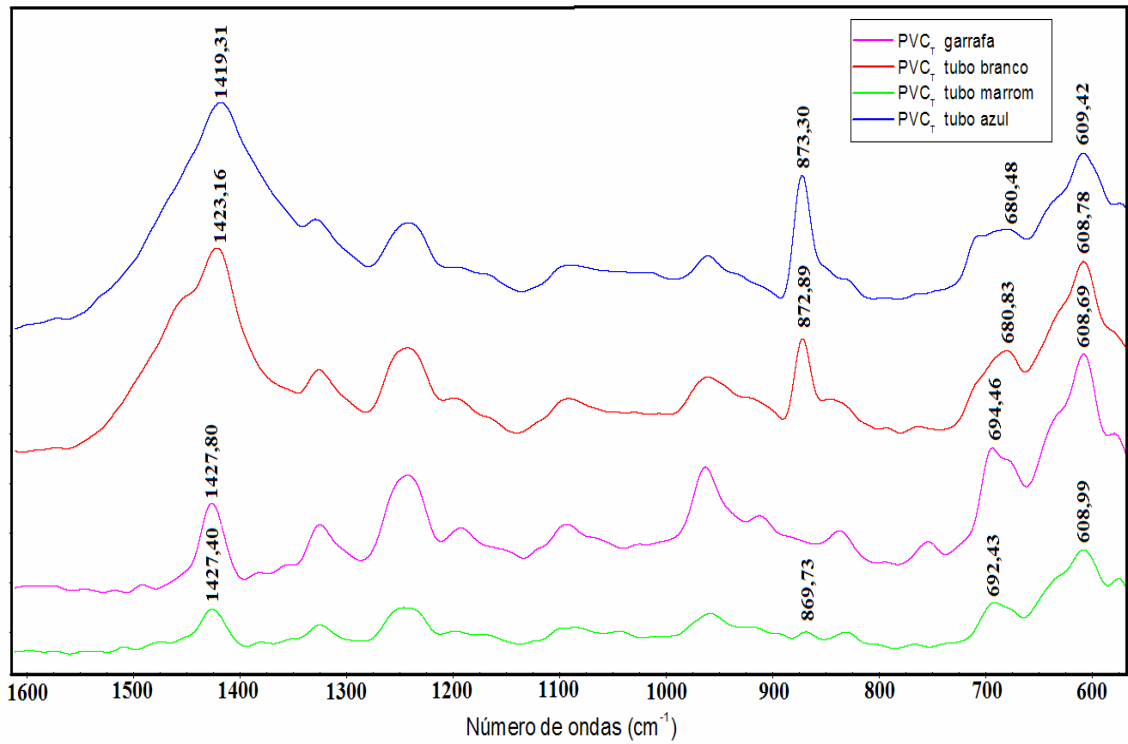


Figura 4.7 – Espectro de FTIR do PVC de garrafa pós-consumo e tubos triturados.

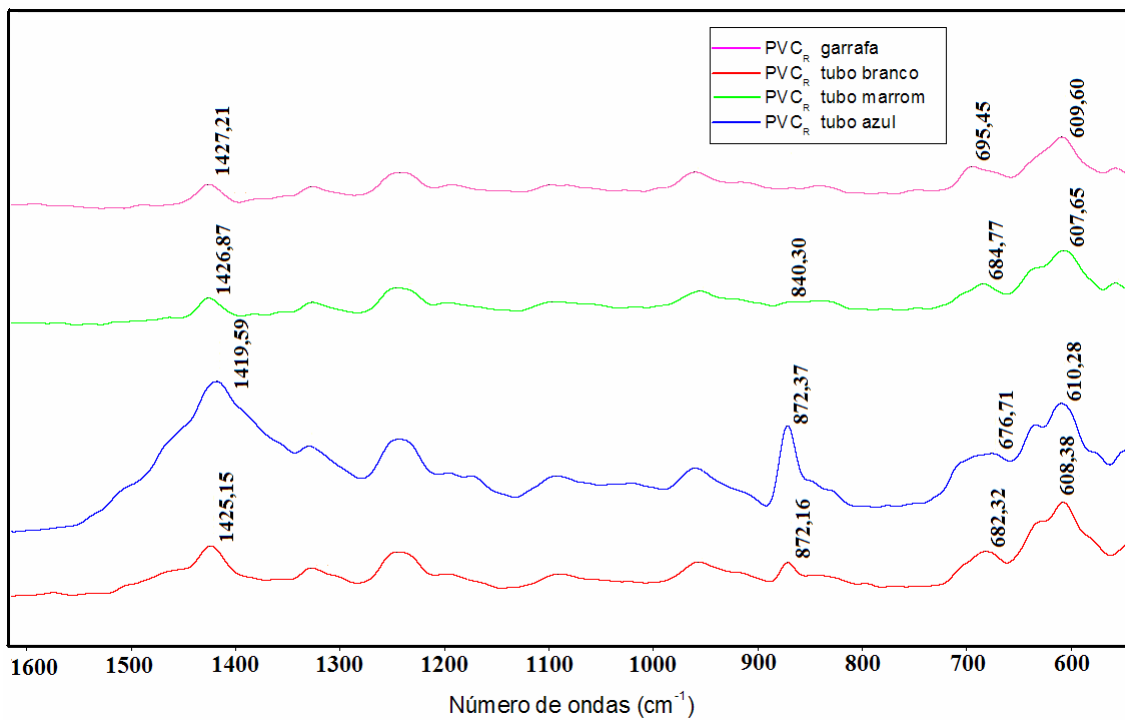


Figura 4.8 – Espectro de FTIR do PVC de garrafa pós-consumo e tubos reciclados.

**Tabela 4.6 - Freqüências observadas neste trabalho e as registradas na literatura.**

Mat.	Freq. (cm <sup>-1</sup> ) Mat. triturado	Freq. (cm <sup>-1</sup> ) Mat. reciclado	Freq. (cm <sup>-1</sup> ) Literatura	Intensidade Literatura	Atribuição
Garrafa	2916,06 /	2914,4	2919-2969 <sup>[68]</sup>	forte	v CH <sub>2</sub>
	1730,23	1729,42	1735 <sup>[81]</sup>		CH <sub>3</sub>
	1427,80	1427,21	1430 <sup>[69]</sup>	muito forte	CH <sub>2</sub>
	1243,27	1242,81	1245 <sup>[70]</sup>		δ CH
	964,20	960,80	-	-	-
	694,46	695,45	695 <sup>[70]</sup>		v CCl
	608,69	609,6	609-659 <sup>[68]</sup>	forte	v CHCl
Tubo Branco	2914,97	2916	2910 <sup>[69]</sup>	muito forte	CH <sub>2</sub>
	1423,16	1425,15	1428 <sup>[70]</sup>		δ CH <sub>2</sub>
	1243,26	1246	1251 <sup>[69]</sup>		v CH
	961,78	957,4	-	-	-
	872,89	872,16	873 <sup>[72]</sup>		CaCO <sub>3</sub>
	680,83	682,32	550-850 <sup>[81]</sup>		CCl
	608,78	608,38	609-659 <sup>[68]</sup>	muito forte	v CHCl
Tubo Marrom	2906,33	2915,17	2922-2974 <sup>[71]</sup> / 2970 <sup>[70]</sup>		v <sub>s</sub> CO <sub>3</sub> /vCH
	1732,83	1727,9	2910 <sup>[69]</sup>	muito forte	CH <sub>2</sub>
	1427,40	1426,87	1735 <sup>[81]</sup>		CH <sub>3</sub>
	1247,5	1246,85	1428 <sup>[70]</sup>		δ CH <sub>2</sub>
	959,64	955,87	1251 <sup>[69]</sup>		v CH
	692,43	684,77	-		-
	608,99	607,65	695 <sup>[70]</sup> 609-659 <sup>[68]</sup>	muito forte	v CCl v CHCl
Tubo Azul	2916,03		2970 <sup>[70]</sup>		v CH
		2917,29	2919-2969 <sup>[68]</sup>	muito forte	v CH <sub>2</sub>
	1733,80	1735,58	1735 <sup>[81]</sup>		CH <sub>3</sub>
	1419,31	1419,59	1428 <sup>[70]</sup>		δ CH <sub>2</sub>
	1242,99	1244,97	1258 <sup>[70]</sup>		δ CH
	961,77	960,94	-		-
	873,30	872,37	873 <sup>[72]</sup>		CaCO <sub>3</sub>
	680,48	676,71	695 <sup>[70]</sup>		v CCl
609,42	610,28	615 <sup>[70]</sup>		v CCl	

v deformação axial; v<sub>s</sub> deformação axial simétrica; v<sub>a</sub> deformação axial assimétrica; δ deformação angular.



### 4.3.3 Caracterização do material triturado e precipitado por Difração de Raios-X

A Figura 4.9 mostra os difratogramas de raios X dos materiais triturados e dos materiais reciclados. Os ângulos característicos dos picos que aparecem nas figuras e as distâncias interplanares correspondentes estão listados nas Tabelas 4.7 e 4.8.

Observa-se nos difratogramas referentes à garrafa apenas dois halos oriundos do polímero. Além disso, observa-se ausência de picos cristalinos característicos de cargas inorgânicas no material.

Nos difratogramas para o material reciclado de tubo branco, tubo marrom e tubo azul, foram encontrados picos cristalinos característicos de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) com pico intenso em  $29^\circ$ , valor bem próximo do valor de  $30^\circ$  encontrado por Campos <sup>[72]</sup> e que segundo Devarajan <sup>[71]</sup> confirma estrutura calcita. Ainda na amostra de tubo azul, em  $27,3864^\circ$  foi encontrado pico característico de óxido de titânio, estando de acordo com os resultados obtidos neste trabalho por EDS e que será discutido na seção 4.3.4. Os halos em todos os difratogramas iniciam bem próximos de  $2\theta = 21^\circ$ .

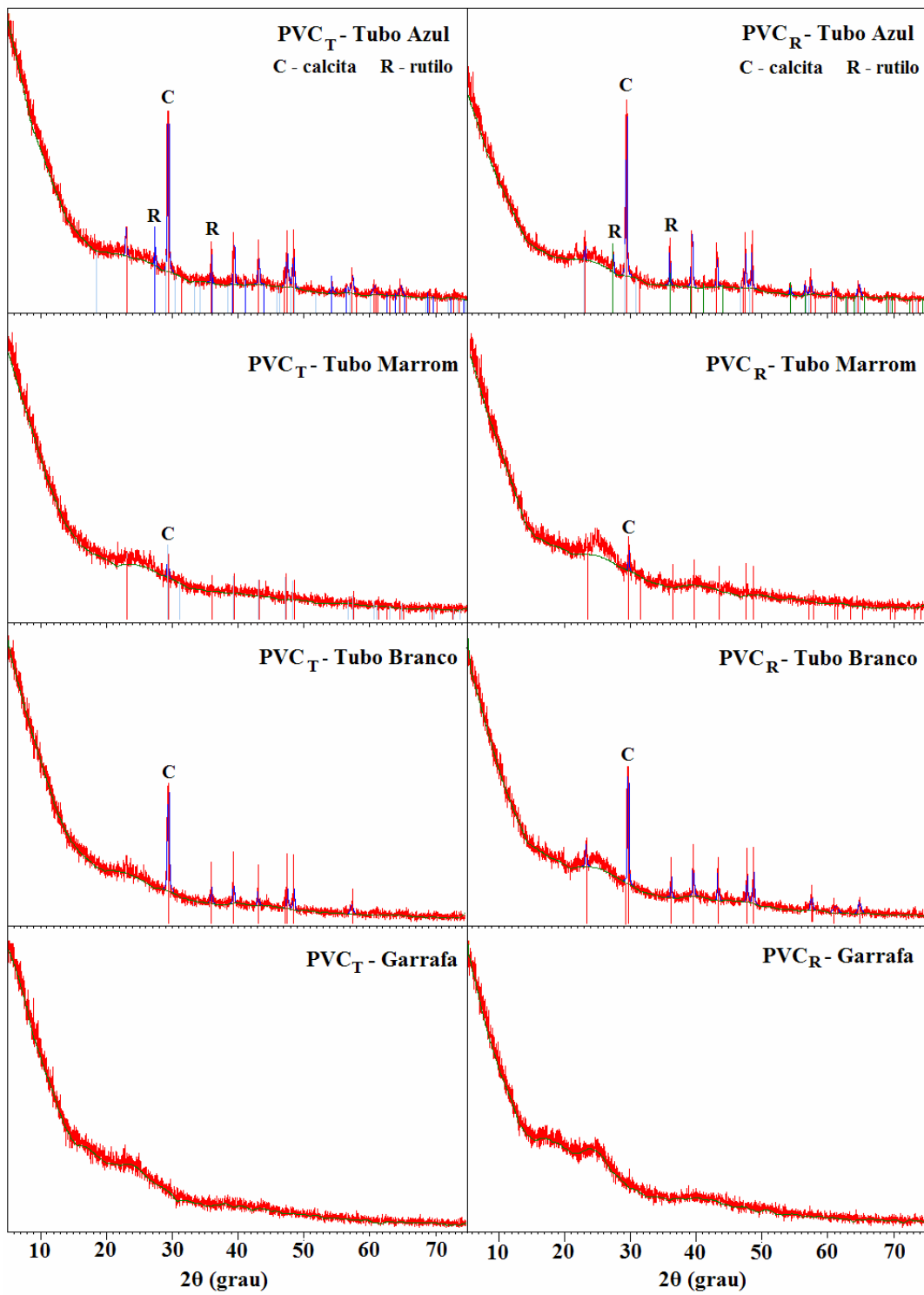


Figura 4.9 - Difratoograma de raios X do PVC triturado e reciclado de garrafa e tubos.

**Tabela 4.7 – Dados de difração de raios X do PVC triturado.**

<i>Material</i>	<i>Posição [2<math>\theta</math>]</i>	<i>d [Å]</i>	<i>I/I<sub>0</sub></i>
	29,3997	3,03811	100,00
	35,9176	2,50034	14,74
	39,3494	2,28983	18,37
Tubo Branco	43,0645	2,10051	12,90
	47,5267	1,91319	18,73
	48,4946	1,87724	20,06
	57,2786	1,60715	5,49
Tubo Marrom	29,3387	3,04177	100
	23,0053	3,86602	10,65
	27,3864	3,25671	7,80
	29,3882	3,03927	100,00
	35,9158	2,50046	13,50
	39,4504	2,28420	15,73
	43,1520	2,09645	14,29
	47,5022	1,91411	13,20
Tubo Azul	48,4359	1,87938	14,84
	54,3157	1,68901	2,66
	56,5163	1,62836	2,66
	57,3851	1,60575	6,67
	60,6622	1,52662	3,69
	64,6809	1,43995	2,88

**Tabela 4.8 – Dados de difração de raios X do PVC reciclado.**

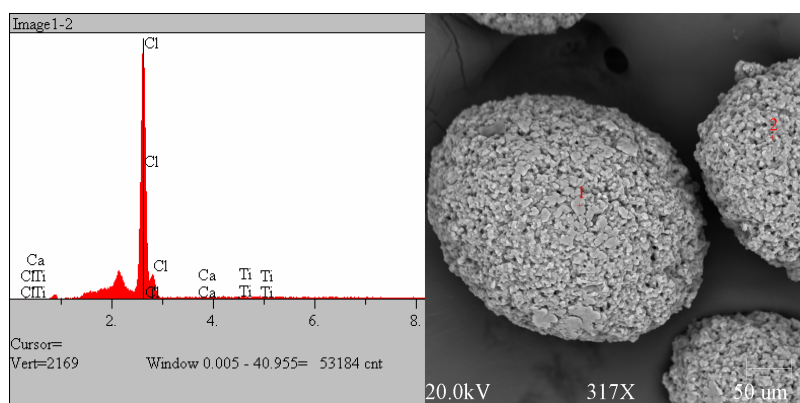
<i>Material</i>	<i>Posição [2<math>\theta</math>]</i>	<i>d [Å]</i>	<i>I/I<sub>0</sub></i>
	23,0246	3,86283	11,07
	29,3864	3,03946	100,00
	35,9016	2,50141	12,13
Tubo Branco	39,3318	2,29081	19,26
	43,0485	2,10125	14,63
	47,4996	1,91421	15,48
	48,4768	1,87789	17,60
	57,2553	1,60908	7,33
	60,8868	1,52152	2,71
	64,5178	1,44319	4,18
Tubo Marrom	29,3315	3,04502	100,00
	27,4463	3,24974	7,94
	29,4000	3,03808	100,00
	36,0032	2,49459	15,82
	39,4241	2,28566	20,01
	43,1852	2,09491	15,12
	47,5200	1,91344	15,24
	48,5141	1,87653	16,02
Tubo Azul	54,3363	1,68842	3,83
	56,5728	1,62686	4,34
	57,4746	1,60346	5,20
	60,7693	1,52419	4,00
	64,7136	1,43930	3,33

#### 4.3.4 Análise espectroscópica por energia dispersiva – EDS do PVC reciclado.

As Figuras 4.9 – 4.12 apresentam os espectros referentes à análise semi-quantitativa e as Tabelas 4.10 – 4.13, as concentrações dos elementos obtidas dos reciclados. Foram analisados pontos diferentes da amostra e selecionados os átomos de cloro, cálcio e titânio na análise para posterior comparação entre as amostras. No reciclado de garrafa, picos intensivos somente de cloro foram observados. A amostra de tubo branco apresentou concentração máxima de cálcio de 14,157%, 82,383 % de cloro e 1,085% de titânio. Porém, nos outros três espectros para a mesma amostra a concentração de titânio foi desprezível. O tubo marrom reciclado apresentou desprezível percentagem de titânio e uma concentração máxima de cálcio de 3,901%, percentagem esta menor que qualquer percentagem de cálcio para o tubo branco. A amostra de tubo azul foi a que apresentou maior percentagem de carga inorgânica, onde dois espectros resultaram em concentração de cálcio próximo de 20% e três espectros variando a concentração de titânio entre 2 e 9%. Os valores de rendimento ligeiramente menor de tubo azul em relação aos outros materiais apresentados na Tabela 4.5 podem ser justificados por uma maior perda de cargas na etapa de filtração, já que por EDS foi o que apresentou maior percentagem de carga inorgânica.

**Tabela 4.9 - Concentração dos elementos obtidos por EDS para PVC<sub>R</sub> de garrafa.**

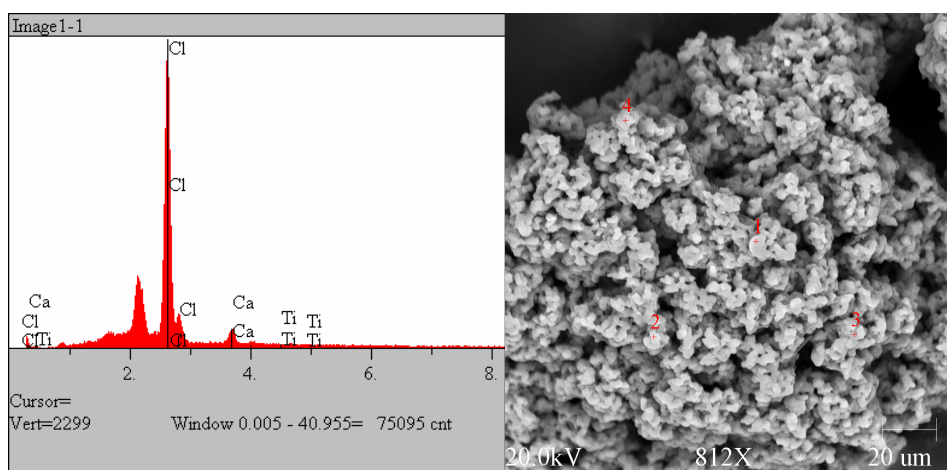
Espectro 1		Espectro 2	
Elemento	Concentração wt %	Elemento	Concentração wt %
O	0	O	0,338
Cl	99,449	Cl	98,841
Ca	0,291	Ca	0,319
Ti	0,259	Ti	0,502



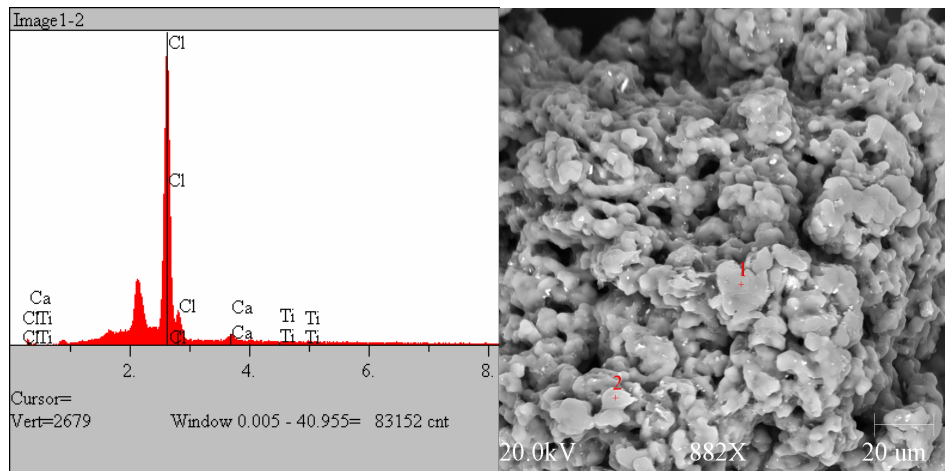
**Figura 4.10 – EDS do PVC reciclado de garrafa.**

**Tabela 4.10 - Concentração dos elementos obtidos por EDS para PVC<sub>R</sub> de tubo branco.**

Espectro 1		Espectro 2	
Elemento	Concentração wt %	Elemento	Concentração wt %
O	0,299	O	0,092
Cl	90,765	Cl	92,033
Ca	8,687	Ca	7,469
Ti	0,248	Ti	0,406
Espectro 3		Espectro 4	
Elemento	Concentração wt %	Elemento	Concentração wt %
O	2,375	O	0
Cl	82,383	Cl	91,91
Ca	14,157	Ca	7,462
Ti	1,085	Ti	0,628

**Figura 4.11 – EDS do PVC reciclado de tubo branco.****Tabela 4.11 - Concentração dos elementos obtidos por EDS para PVC<sub>R</sub> de tubo marrom.**

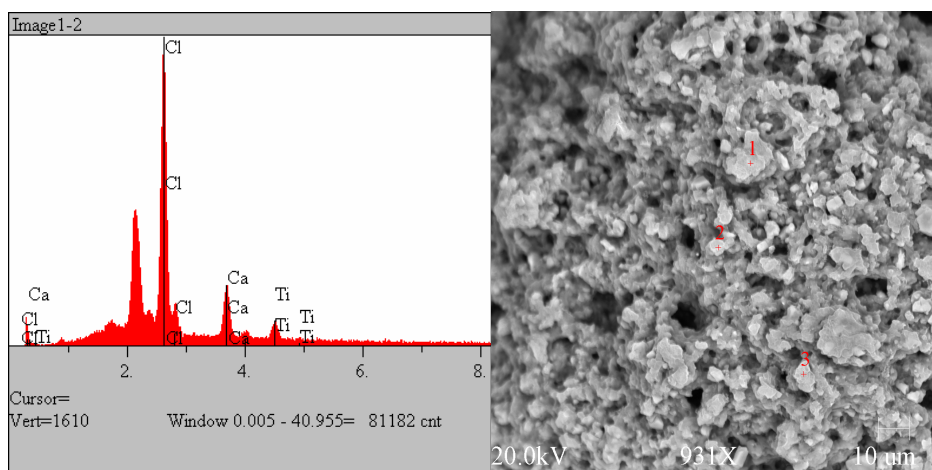
Espectro 1		Espectro 2	
Elemento	Concentração wt %	Elemento	Concentração wt %
O	0,297	O	0,33
Cl	98,669	Cl	95,553
Ca	0,62	Ca	3,901
Ti	0,414	Ti	0,215



**Figura 4.12 – EDS do PVC reciclado de tubo marrom.**

**Tabela 4.12 - Concentração dos elementos obtidos por EDS para PVC<sub>R</sub> de tubo azul.**

Espectro 1		Espectro 2		Espectro 3	
Elemento	Concentração	Elemento	Concentração	Elemento	Concentração
	wt %		wt %		wt %
O	0,186	O	0,456	O	0
Cl	18,773	Cl	69,023	Cl	73,64
Ca	78,974	Ca	21,471	Ca	20,443
Ti	2,068	Ti	9,05	Ti	5,917

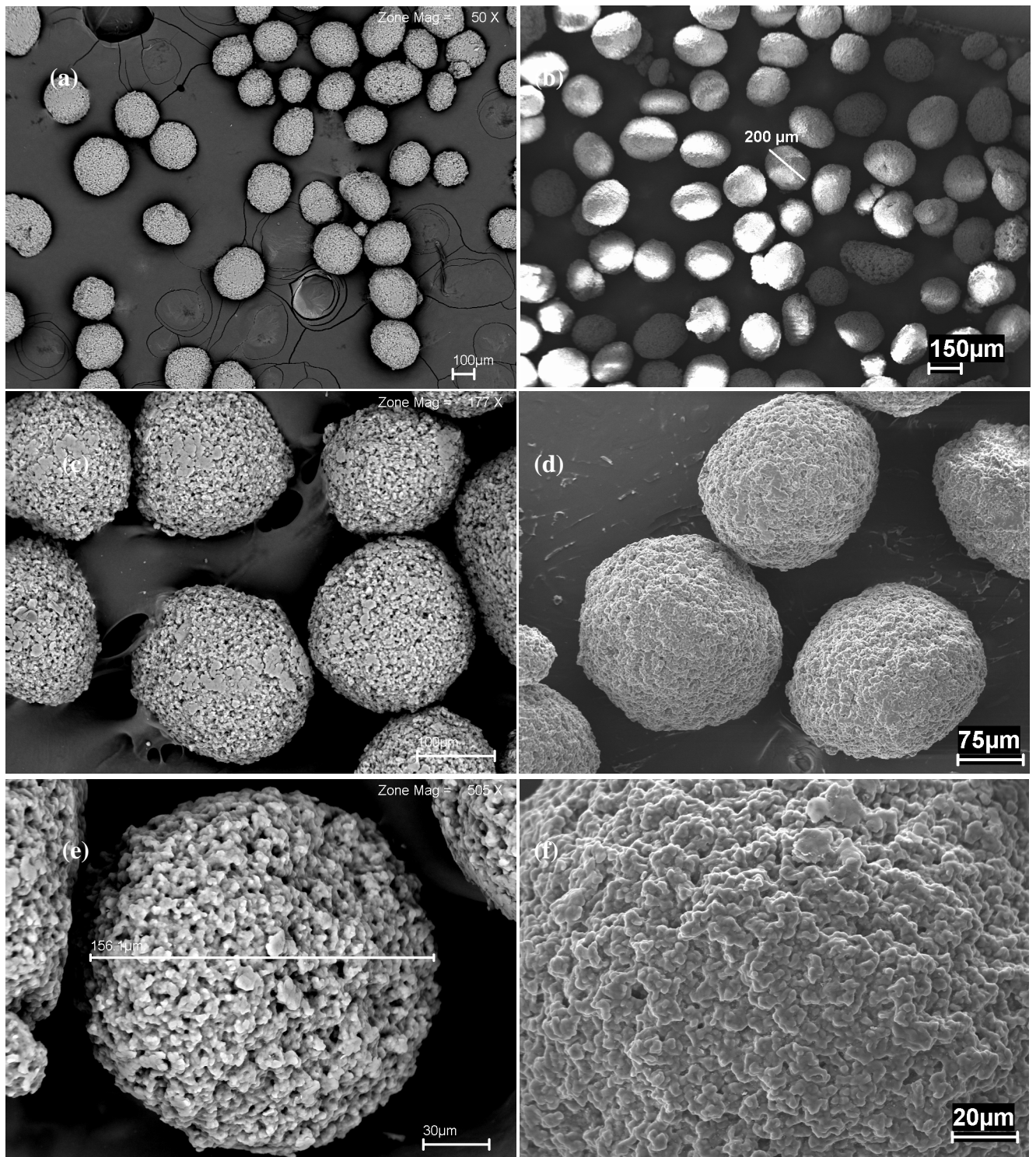


**Figura 4.13 – EDS do PVC reciclado de tubo azul.**

#### **4.3.5 Análise por microscopia eletrônica de varredura – MEV do PVC reciclado.**

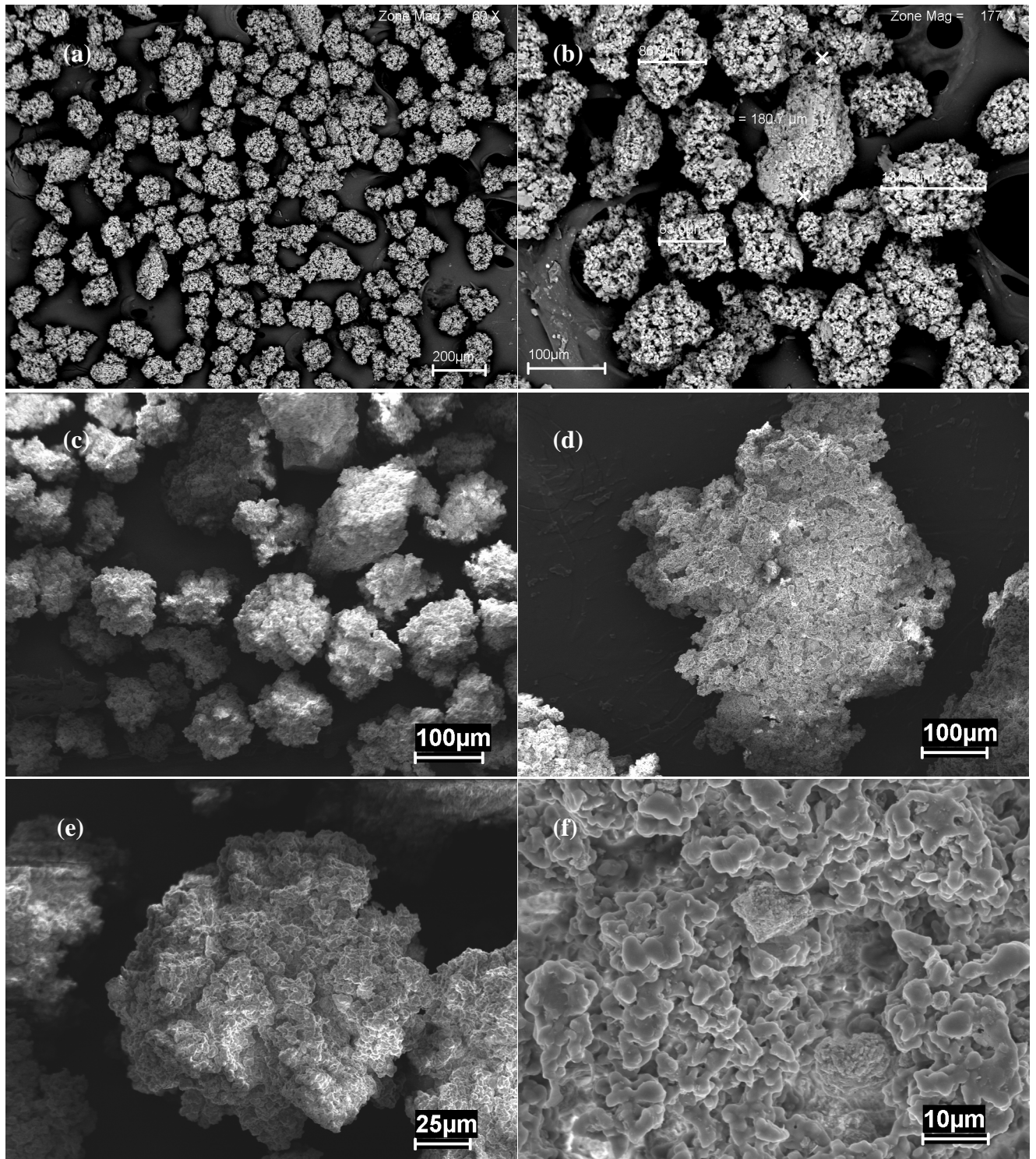
Micrografias do material reciclado são apresentadas nas Figuras 4.14- 4.17. A Figura 4.14 mostra o reciclado de garrafa obtido em condição otimizada de processo. Os grãos possuem forma regular e próxima da esfericidade. Os reciclados de tubos apresentaram grãos de forma irregular e entre umas e outras regiões, aparecem grãos esféricos nas amostras de tubo marrom e tubo azul. Como todos os tubos apresentam cargas inorgânicas, como foi visto na análise por DRX, é bem possível que o polímero ao precipitar tenha envolvido estas cargas, contribuindo para a obtenção de partículas irregulares. Observa-se nas Figuras (c), (d), e (f) do reciclado azul, partícula regular agregada ao reciclado, podendo ser característico de estrutura trigonal ou tetragonal, de cristais de carbonato de cálcio e óxido de titânio.

Todos os reciclados apresentam superfície externa rugosa e irregular devido aos aglomerados ou agregados de partículas primárias. A porosidade presente nos grãos da resina se deve aos espaços vazios presentes entre os aglomerados de partículas primárias, estando de acordo com Alves e Rodolfo Jr <sup>[31]</sup>.

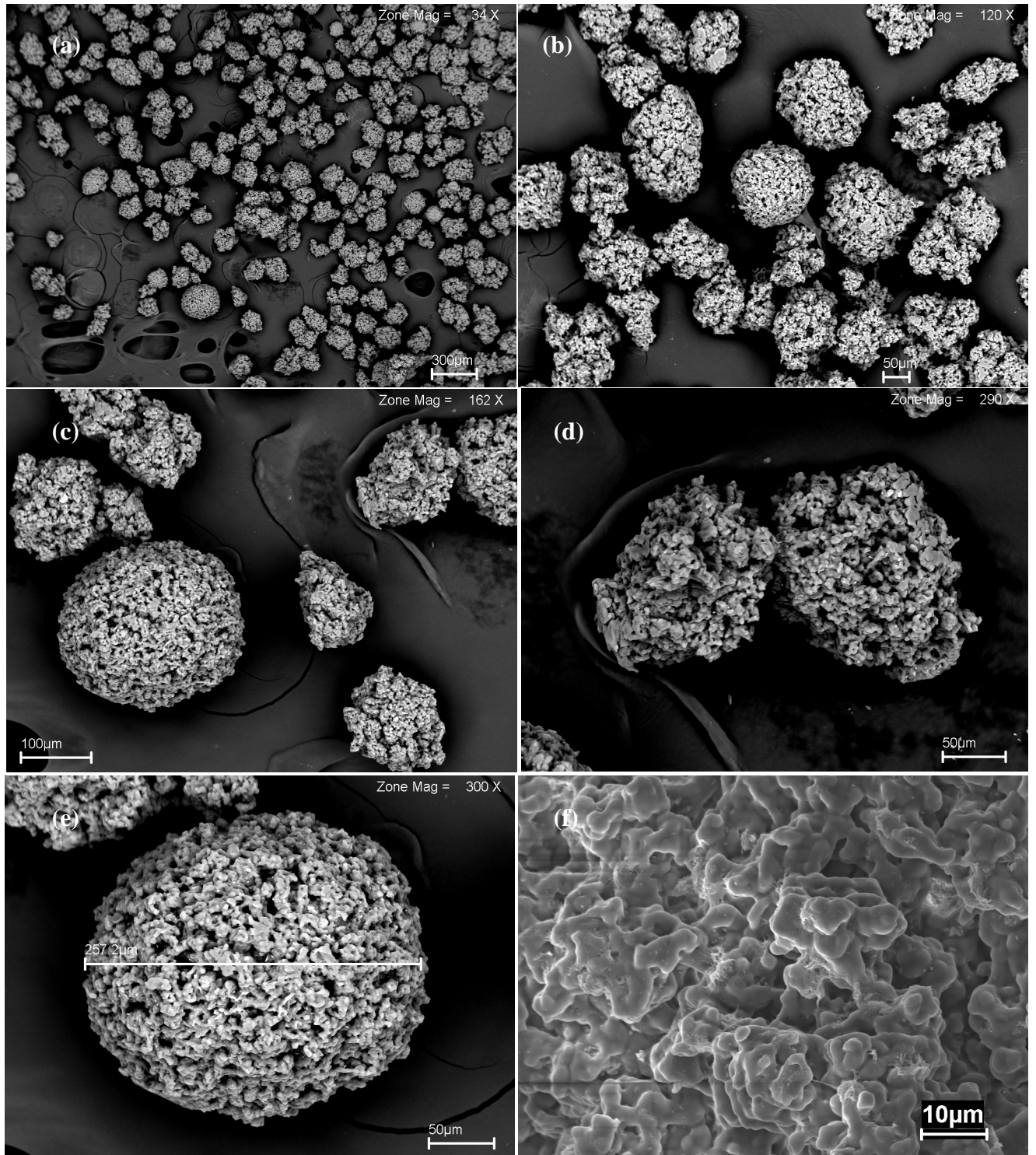


**Figura 4.14 – MEV das partículas de PVC reciclado de garrafa pós-consumo: 50X, 50X, 177X, 200X, 505X e 750X.**

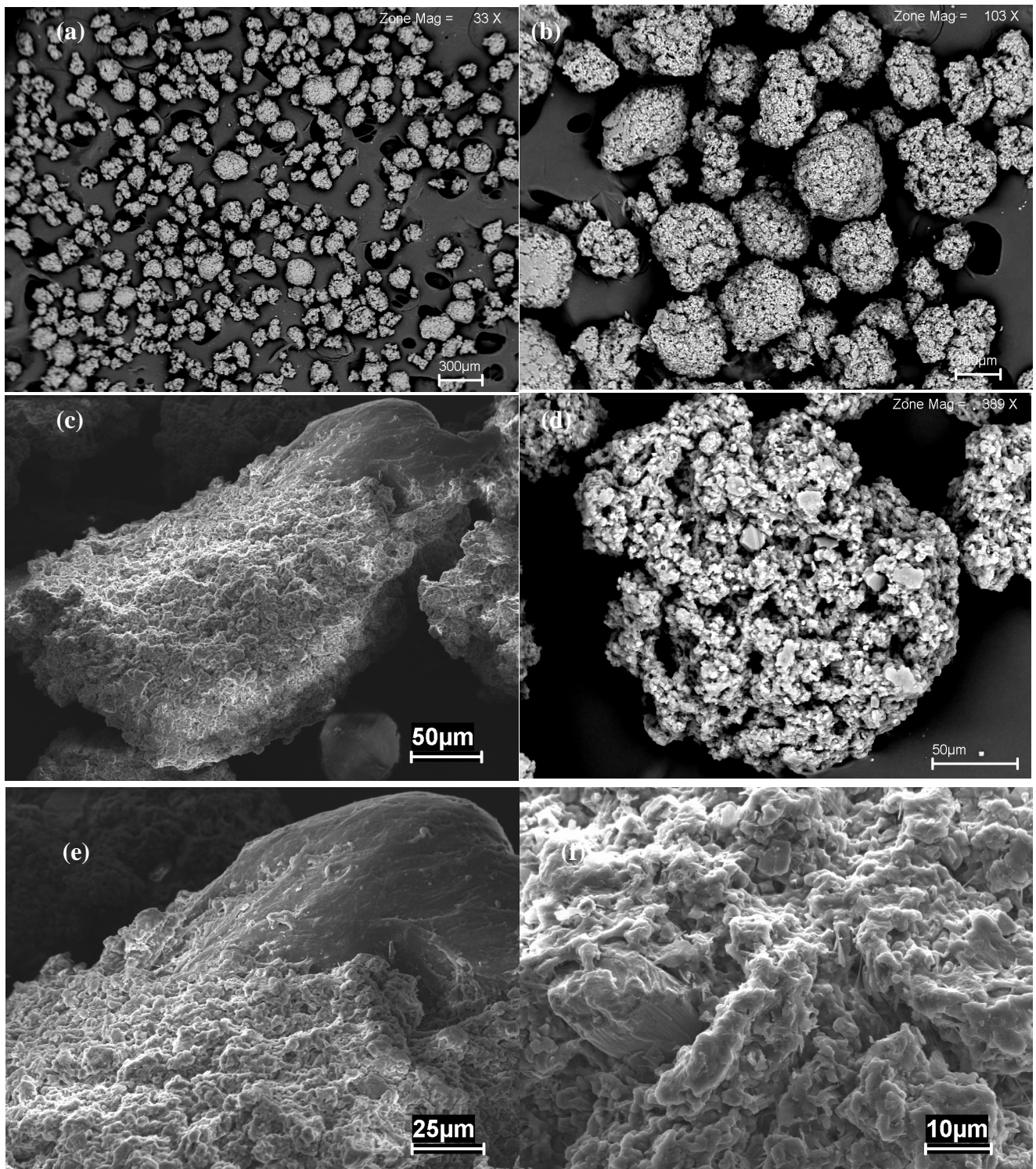




**Figura 4.15 – MEV das partículas de PVC reciclado de tubo branco: 60X, 177X, 150X, 150X, 500X e 1500X.**



**Figura 4.16 – MEV das partículas de PVC reciclado de tubo marrom: 34X, 120X, 162X, 290X, 300X e 1500X.**



**Figura 4.17 – MEV das partículas de PVC reciclado de tubo azul: 33X, 103X, 250X, 389X, 500X e 1500X.**

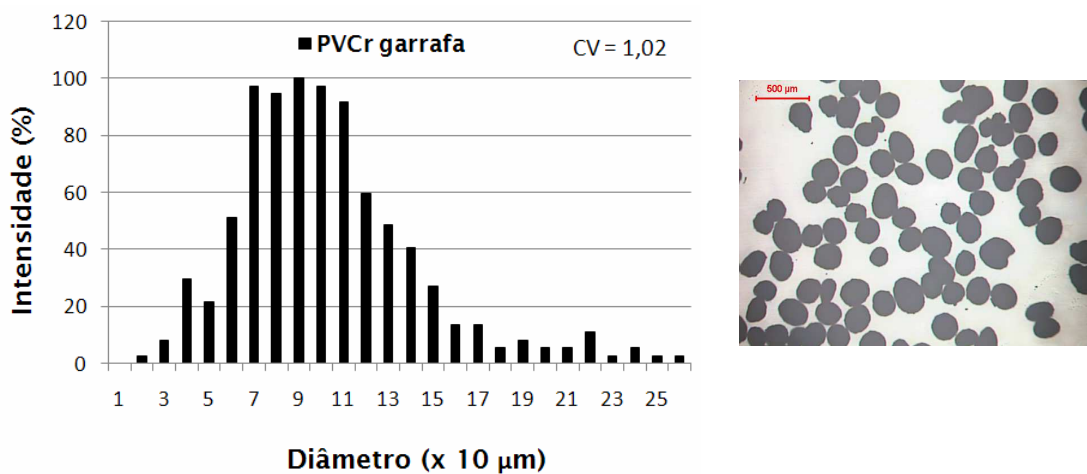


#### 4.3.6 Distribuição de tamanho das partículas de PVC reciclado por microscopia ótica - MO

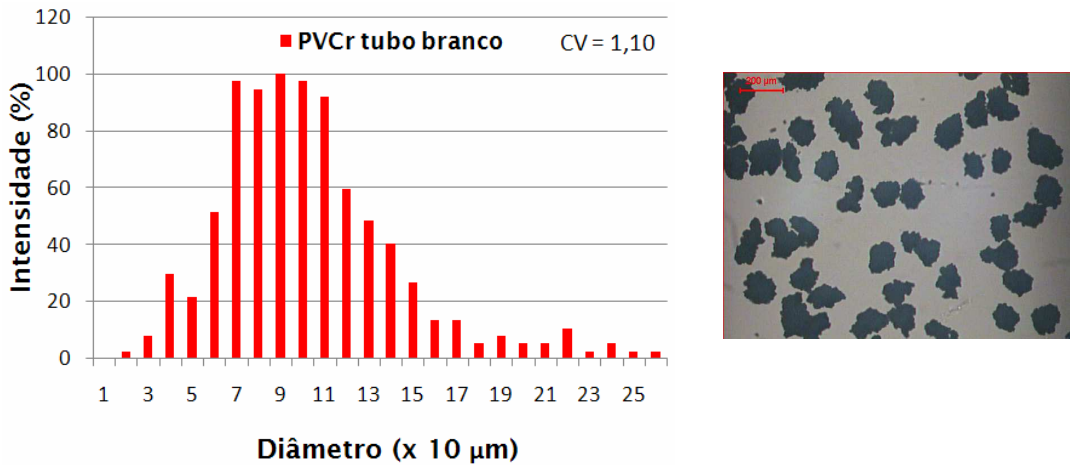
A distribuição de tamanho das partículas recicladas foi realizada através de 300 medições em uma única direção para cada amostra de PVC, tendo-se o cuidado de medir as partículas que se encontravam distantes umas das outras.

Conforme as Figuras 4.18 – 4.21 todos os materiais apresentaram coeficiente de variação CV, que é a razão entre o desvio padrão e a média dos valores, maior que 50%, indicando alto grau de dispersão, portanto com partículas pouco homogêneas. As partículas de PVC<sub>R</sub> de garrafa possuem em sua maioria dimensões entre 190 e 250 µm. As partículas obtidas de tubo branco foram as que apresentaram diâmetro menor, entre 110 e 150 µm, mas com maior dispersão. Para a amostra de tubo marrom, as partículas tiveram diâmetros mais expressivos entre 140 e 170 µm. As partículas de PVC<sub>R</sub> de tubo azul apresentaram dimensões em sua maioria entre 130 e 210 µm.

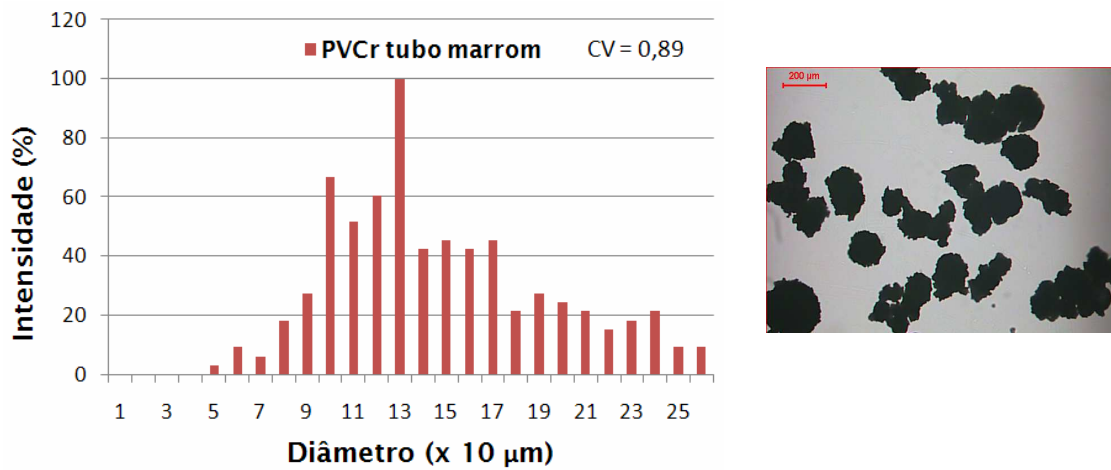
Todas as amostras de tubo apresentaram grande tendência de aglomerar-se. Segundo estudos realizados pela Solvay <sup>[16]</sup>, isto pode ser explicado pelo fato de que, quando a concentração do solvente na solução torna-se suficientemente baixa, os aditivos dissolvidos na solução são depositados nas partículas do polímero, contribuindo para sua junção em aglomerados. Como as partículas são bem maiores que 1 micron, acabaram por facilitar na filtração e no reprocessamento do polímero.



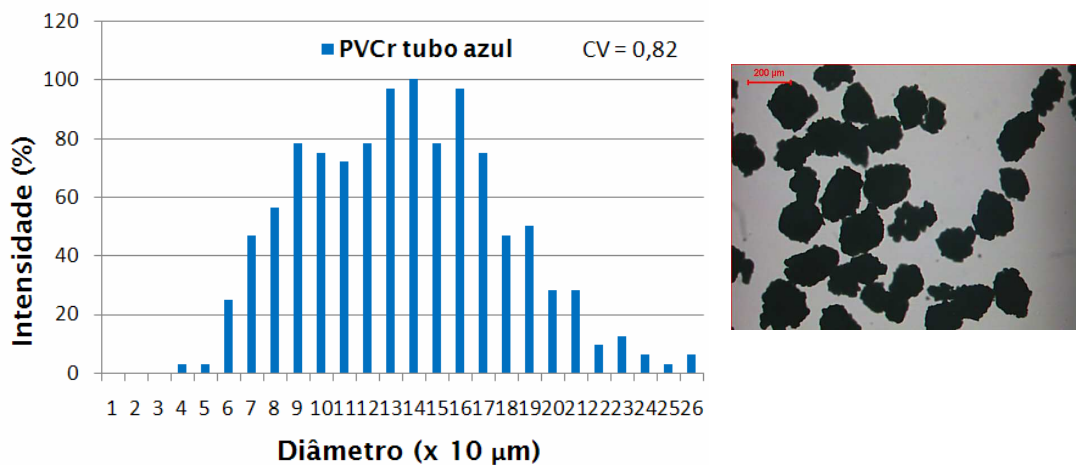
**Figura 4.18 – Distribuição do tamanho de partícula e imagem capturada do PVC<sub>R</sub> de garrafa.**



**Figura 4.19 – Distribuição do tamanho de partícula e imagem capturada do PVC<sub>R</sub> de tubo branco.**



**Figura 4.20 – Distribuição do tamanho de partícula e imagem capturada do PVC<sub>R</sub> de tubo marrom.**



**Figura 4.21 – Distribuição do tamanho de partícula e imagem capturada do PVC<sub>R</sub> de tubo azul.**

#### 4.3.7 Análise térmica por Calorimetria Exploratória de Varredura – DSC do polímero reciclado

As Figuras 4.22 – 4.25 apresentam as curvas de DSC para cada material reciclado por precipitação com os respectivos pontos referentes ao início, final e ponto médio do pico de transformação, variação de calor absorvido ou liberado da amostra e área do pico. Na Tabela 4.14 estão os valores dos picos referentes às transformações ocorridas nas amostras, podendo ocorrer também a evaporação de solvente residual e desidrocloração parcial.

A alteração da linha base é observada para todas as amostras, o que possibilitou determinar os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pelo método da meia altura dos prolongamentos, que diz respeito ao prolongamento das linhas tangentes a curva antes e após a transição, traçando-se uma perpendicular a estes prolongamentos, a qual é cortada ao meio pela curva DSC. Encontrou-se o valor da  $T_g$  igual a 75 °C para a amostra de garrafa, 83 °C para a amostra de tubo branco, 82,5 °C para a amostra de tubo marrom e 79 °C para a amostra de tubo azul. O plastificante quando presente atua reduzindo a  $T_g$  do material, já que atua entre as cadeias poliméricas afastando-as uma das outras, sendo que este afastamento reduz as forças de atração intermolecular secundárias, aumentando a mobilidade das cadeias, ou seja, lubrificando-as. Esta lubrificação molecular reduz o nível energético necessário para dar mobilidade a cadeia toda, conseqüentemente reduzindo a temperatura de transição vítrea do polímero. Supõe-se que a amostra de garrafa por ser mais flexível, possua teor um pouco maior de plastificante, justificando a menor  $T_g$  da amostra reciclada. Entretanto, a  $T_g$  será maior quando todo e qualquer fator possa levar a um aumento das forças intermoleculares secundárias e à rigidez da cadeia. Por exemplo, a existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias. Um grupo lateral tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade, ou seja, aumento da  $T_g$  do polímero proporcionalmente ao seu volume, acontecimento este muito provável com a presença das cargas inorgânicas.

Quando os reciclados são resfriados, a amostra de tubo azul cristaliza em temperatura igual a 96,5 °C, seguido pelas amostras de tubo branco em 86,5 °C, de tubo marrom em 84,5 °C e de garrafa em 74,0 °C. Os picos referentes à cristalização das amostras de tubo são maiores e provavelmente devem-se à organização dos óxidos e carbonatos presentes em torno da estrutura polimérica.

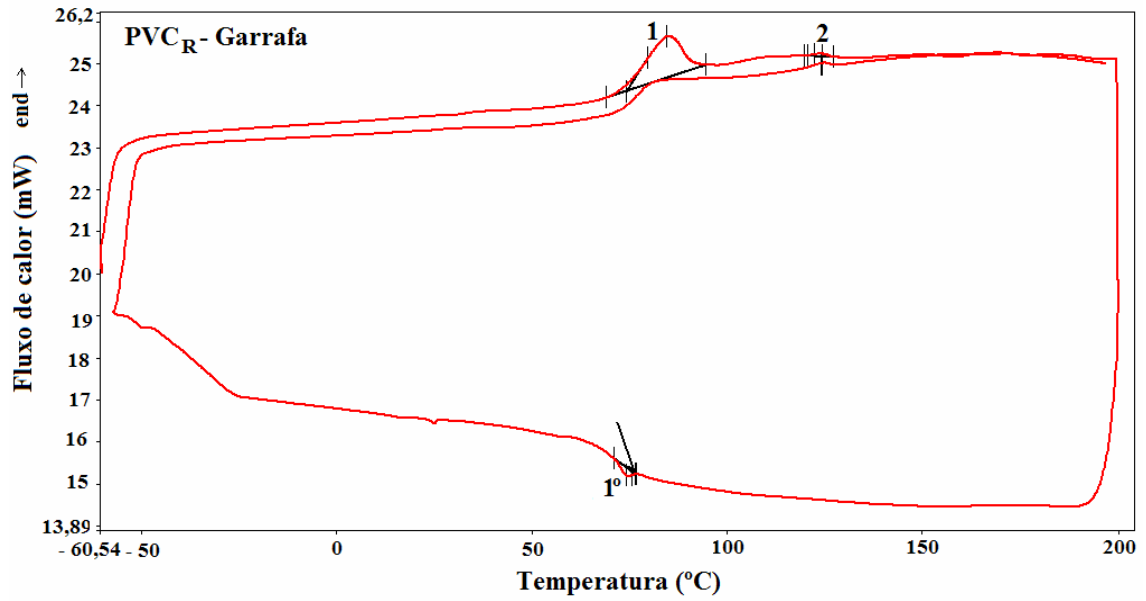


Figura 4.22 – Curvas DSC de PVC reciclado de garrafa. [Análise gentilmente cedida pela professora Dra. Gisélia Cardoso, UFS, 2007.]

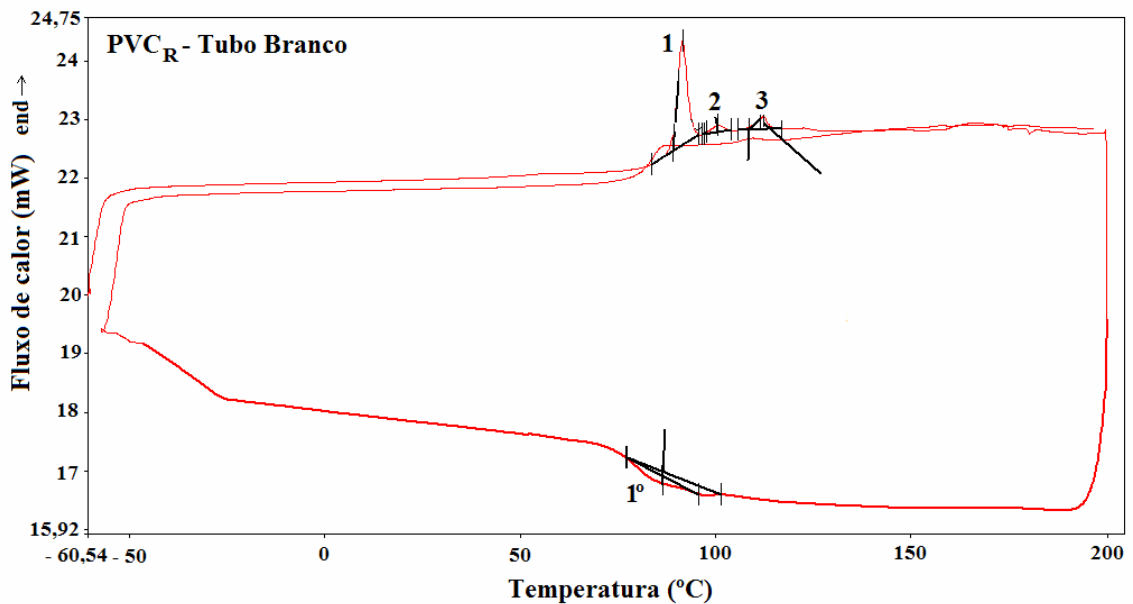


Figura 4.23 – Curvas DSC de PVC reciclado de tubo branco. [Análise gentilmente cedida pela professora Dra. Gisélia Cardoso, UFS, 2007.]

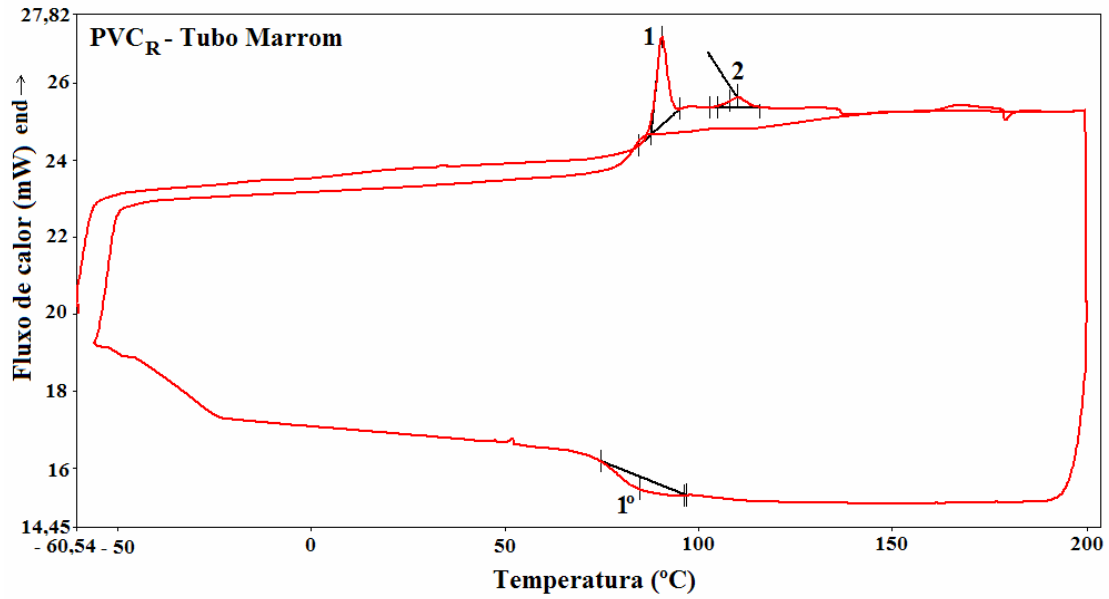


Figura 4.24 – Curvas DSC de PVC reciclado de tubo marrom. [Análise gentilmente cedida pela professora Dra. Gisélia Cardoso, UFS, 2007.]

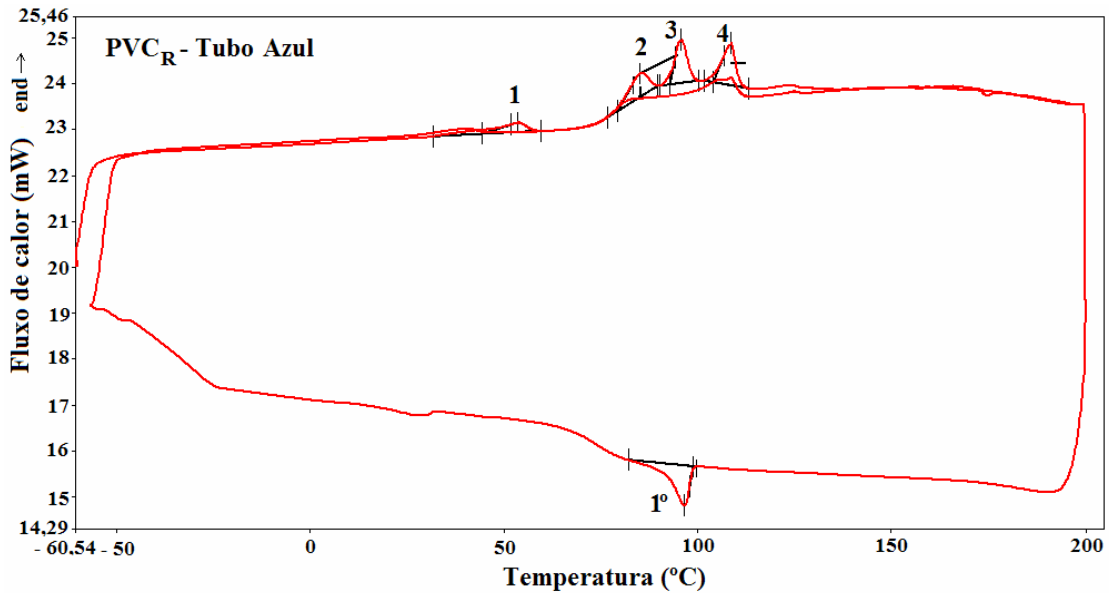


Figura 4.25 – Curvas DSC de PVC reciclado de tubo azul. [Análise gentilmente cedida pela professora Dra. Gisélia Cardoso, UFS, 2007.]



**Tabela 4.13 – Valores dos picos referentes às transformações ocorridas nas amostras.**

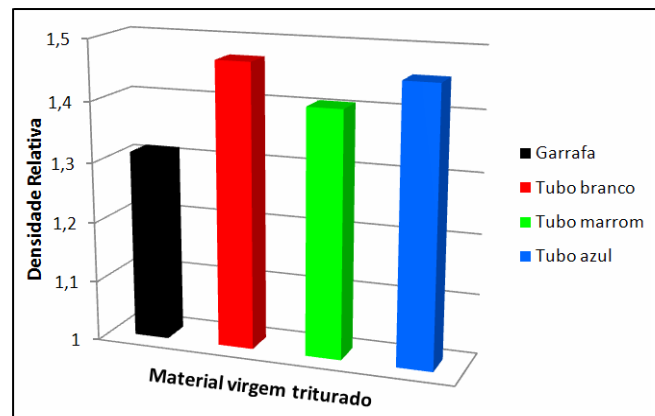
		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>1°</b>
<b>PVCr - G</b>	<b>Onset (°C)</b>	74,0	120,5	-	-	76,5
	<b>ΔH (J/g)</b>	3,3835	0,0829	-	-	-0,1838
	<b>Peak (°C)</b>	84,0	124,0	-	-	74,0
<b>PVCr - TB</b>	<b>Onset (°C)</b>	89,09	97,09	108,53	-	77,39
	<b>ΔH (J/g)</b>	2,3340	0,1827	0,3444	-	-1,3833
	<b>Peak (°C)</b>	91,5	100,5	112,0	-	86,5
<b>PVCr - TM</b>	<b>Onset (°C)</b>	87,5	104,5	-	-	93,5
	<b>ΔH (J/g)</b>	2,3653	0,4386	-	-	-1,3244
	<b>Peak (°C)</b>	90,5	110,0	-	-	84,5
<b>PVCr - TA</b>	<b>Onset (°C)</b>	44,5	79,0	93,0	104	98,5
	<b>ΔH (J/g)</b>	0,7939	1,0182	1,2278	1,3022	- 1,5328
	<b>Peak (°C)</b>	53,5	85,0	95,5	108,5	96,5

1, 2, 3, 4: primeiro, segundo, terceiro e quarto picos de aquecimento, respectivamente.

1°: primeiro pico de resfriamento.

#### 4.3.8 Determinação da densidade relativa dos materiais triturados

Os materiais triturados de garrafa e tubos foram avaliados quanto a sua densidade relativa pelo método do picnômetro. Os valores obtidos encontram-se representados na Figura 4.26. O material proveniente de garrafa foi o que obteve menor densidade relativa em relação à água, de 1,31. Os materiais de tubo apresentaram maiores valores de densidade, visto que, a presença de cargas é o fator que mais influencia em todos eles. Os tubos azul e branco apresentaram densidades relativas próximas entre si, de 1,46 e 1,47, respectivamente. A amostra de tubo marrom apresentou valor de densidade intermediário, de 1,41.



**Figura 4.26 – Densidade relativa dos materiais triturados de PVC.**

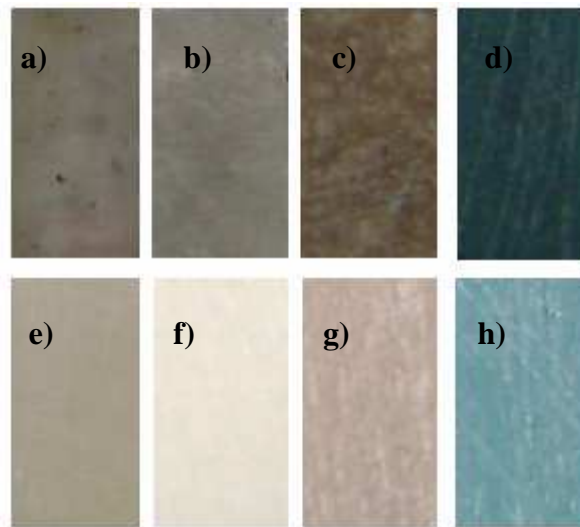
#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO PVC TRITURADO E RECICLADO PELO PROCESSO DE MOLDAGEM POR COMPRESSÃO

As placas confeccionadas com material pulverizado mecanicamente e material precipitado de garrafa e tubos de PVC foram analisadas com relação a sua densidade e, difusividade térmica.

##### 4.4.1 Inspeção visual e determinação da densidade relativa

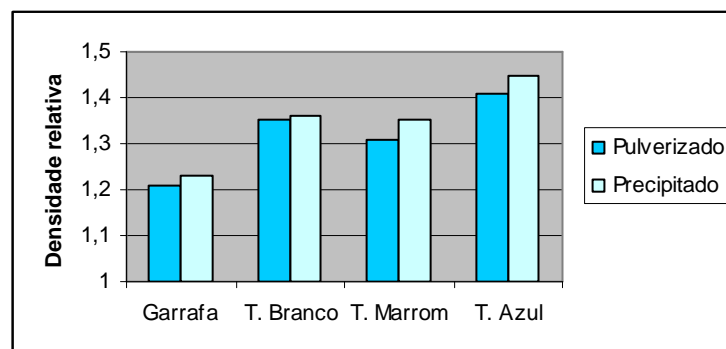
A Figura 4.27 ilustra o aspecto dos corpos obtidos por moldagem por compressão. Observou-se que a amostra de garrafa pulverizada apresentou pontos de degradação escuros e amarelados, enquanto que a amostra proveniente de precipitado de garrafa apresentou coloração pouco amarelada. Ambas as amostras apresentaram superfície translúcida. As amostras de tubo pulverizadas apresentaram coloração mais escura em relação aos corpos provenientes de partículas precipitadas. Não se observou degradação pontual nas amostras de tubo.

Os valores médios da densidade relativa dos materiais triturados ou também ditos de pulverizados mecanicamente e os materiais precipitados foram obtidos pelo método do picnômetro e estão apresentados na Figura 4.28.



**Figura 4.27 – Superfície dos corpos moldados por compressão: a,b,c,d – material de garrafa, tubo branco, tubo marrom e tubo azul pulverizados; e,f,g,h – material precipitado de garrafa, tubo branco, tubo marrom e tubo azul.**

Os materiais triturados de garrafa, tubo branco, tubo marrom e tubo azul apresentaram densidade com valores de: 1,21; 1,35; 1,31; 1,41, respectivamente. Já os materiais reciclados por precipitação de garrafa, tubo branco, tubo marrom e tubo azul apresentaram respectivamente os valores de densidade iguais a: 1,23; 1,36; 1,35; 1,45. Observa-se que as amostras de PVC pulverizados mecanicamente apresentaram densidade menor em relação aos materiais reciclados. Os materiais moldados por compressão a partir PVC pulverizado por terem apresentados maiores defeitos acabou contribuindo para valores menores de densidade. A presença de cargas inorgânicas finamente distribuídas nos materiais precipitados, entretanto, contribuiu para valores maiores de densidade ao serem moldadas por compressão.



**Figura 4.28 – Densidade relativa em relação à água dos materiais pulverizados e precipitados.**

#### 4.4.2 Análise da difusividade térmica

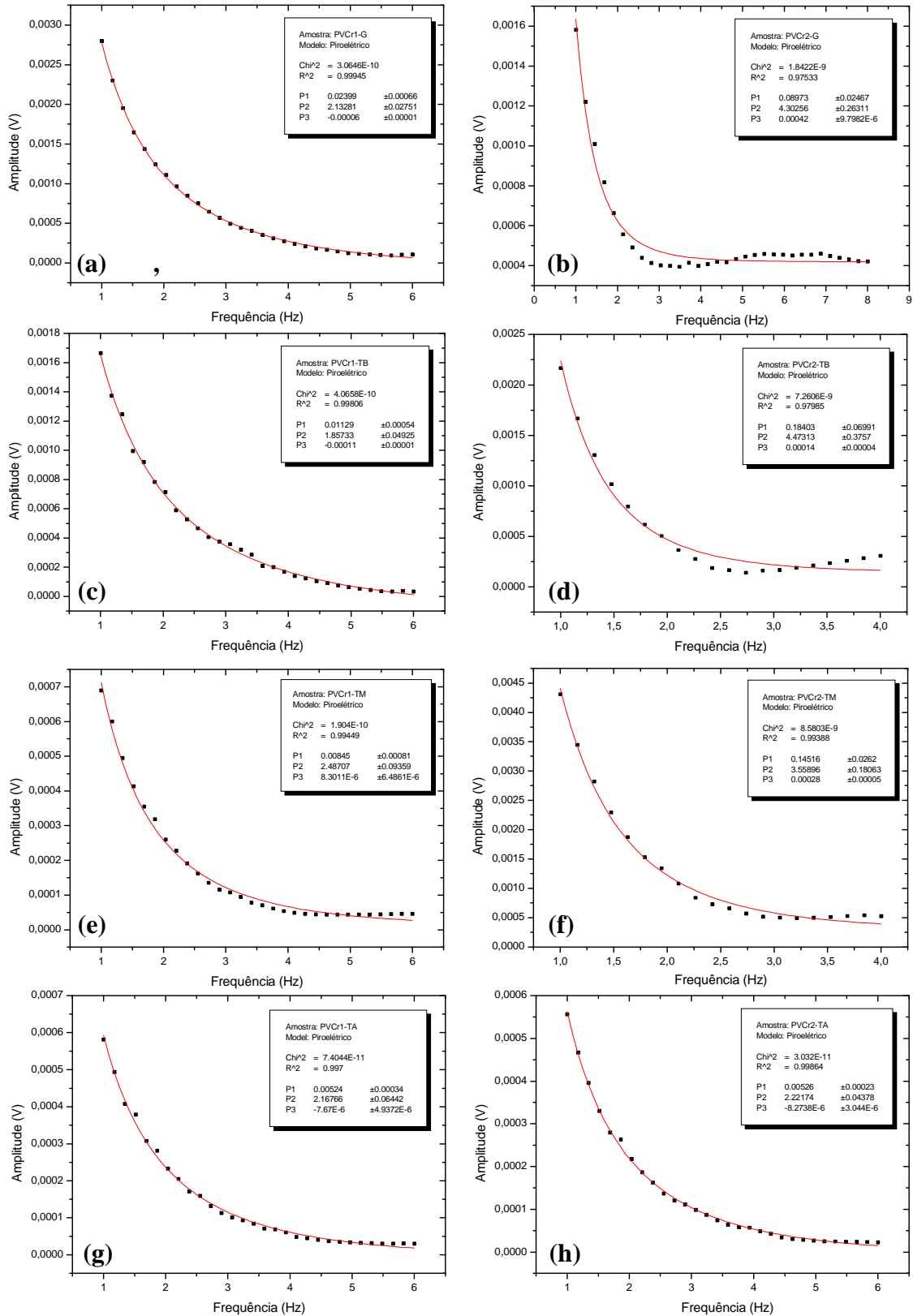
A Figura 4.29 apresenta as medidas térmicas obtidas pelo ajuste de equações da amplitude de PVC pulverizado e precipitado para cada tipo de material moldado por compressão. As nomenclaturas no gráfico com sub-ítem 1 referem-se às amostras pulverizadas mecanicamente e com sub-ítem 2 referem-se às precipitadas.

Através de ajuste de equações da amplitude, determinou-se a constante de ajuste da curva C e conhecendo-se a espessura das amostras através de medições realizadas em paquímetro digital, obtiveram-se os valores da difusividade térmica das mesmas através da equação  $C = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} L_s$ . A Tabela 4.14 resume os valores médios obtidos de  $L_s$ , C e  $\alpha_s$  de cada amostra e a Figura 4.30 apresenta graficamente as difusividades obtidas para cada material.

Os valores encontrados neste trabalho são da mesma ordem de grandeza que os valores de difusividade do PVC tabelados por Collins e colaboradores<sup>[82]</sup>, de  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s.

Todos os materiais moldados por compressão a partir de PVC pulverizados mecanicamente obtiveram valores de difusividade maior em relação aos materiais moldados por compressão a partir de PVC reciclado por solubilização. Esta relação que é inversamente proporcional entre a difusividade térmica e a densidade relativa para um mesmo material dos produtos avaliados concorda com a Equação (7) consagrada na literatura, sugerindo que há relação proporcional entre o teor de aditivos e a difusividade.

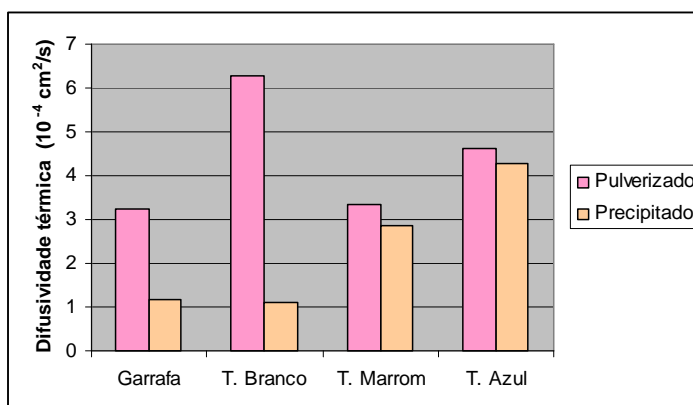
Antes de se processar as partículas recicladas poliméricas por rotomoldagem, o conhecimento dos valores de difusividade térmica dos materiais moldados por compressão a partir destas partículas recicladas, possibilita avaliação entre a transferência de calor e a coalescência adequada entre as partículas. Portanto, entre os materiais moldados por compressão, o referente ao de tubo azul por apresentar maior valor de difusividade, necessita de uma menor energia térmica para aumentar a mobilidade molecular, sugerindo que, as partículas recicladas de tubo azul ao serem processadas por rotomoldagem nas mesmas condições que as partículas dos outros materiais, venham a se interligar com maior facilidade.



**Figura 4.29 - Medidas de difusividade térmica obtidas pelo ajuste de equações da amplitude de PVC pulverizado e precipitado de: garrafa (a,b); tubo branco (c,d); tubo marrom (e,f) e tubo azul (g,h).**

**Tabela 4.14 – Valores médios da espessura das mostras e da constante de ajuste da curva para o cálculo da difusividade térmica de PVC pulverizado e precipitado processados por moldagem por compressão.**

Material	$L_s$ (mm)	$C_{\text{médio}}$	$\alpha$ ( $10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /s)
PVCr <sub>1</sub> -G	0,234	2,30395	3,24
PVCr <sub>2</sub> -G	0,256	4,17557	1,18
PVCr <sub>1</sub> -TB	0,268	1,89267	6,29
PVCr <sub>2</sub> -TB	0,254	4,26085	1,11
PVCr <sub>1</sub> -TM	0,260	2,51058	3,36
PVCr <sub>2</sub> -TM	0,336	3,52715	2,85
PVCr <sub>1</sub> -TA	0,266	2,19470	4,61
PVCr <sub>2</sub> -TA	0,244	2,09250	4,27



**Figura 4.30 - Resultados experimentais da difusividade térmica para PVC reciclado.**

#### 4.5 ROTOMOLDAGEM DO RECICLADO PELO PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO-PRECIPITAÇÃO

Os reciclados obtidos por solubilização/precipitação foram rotomoldados a 190°C por 20 minutos e resfriados até temperatura próxima de 40°C. Em seguida foram registradas fotos de cada material processado e que estão ilustradas na Figura 4.31, juntamente com os materiais precipitados antes de serem rotomoldados.

Observou-se que o rotomoldado de tubo azul foi o que menos sofreu variação na sua coloração, em relação ao precipitado, justificado pela presença de carbonato de cálcio e óxido de titânio mesmo após o processo de solubilização, auxiliando no retardo da degradação térmica ao absorverem para si a energia térmica contida no polímero. O material de tubo marrom também não apresentou grande variação na sua coloração. Pelo fato de os materiais de tubo branco e garrafa possuírem coloração clara, foi mais perceptível a mudança de

coloração em consequência da degradação térmica nestes materiais. O primeiro apresentou coloração amarelada após o processo de rotomoldagem, enquanto que o segundo material exibiu coloração escura.

O tipo de processo influencia demasiadamente no comportamento do material reciclado que se deseja obter. No processo de reciclagem moldagem por compressão, apesar de a temperatura e o tempo de residência do processo ter sido o mesmo que do processo de rotomoldagem, a exposição do material à câmara de aquecimento foi menor, o que gerou uma degradação menor dos materiais obtidos neste processo.

Visto a granulometria dos precipitados de tubo branco possuir maior percentagem de finos, o corpo rotomoldado apresentou superfície com vazios bem menores em relação aos outros corpos. Spence e Crawford <sup>[57]</sup> sugerem que com o aumento da percentagem de partículas finas, o tamanho do poro médio diminui. Já o corpo rotomoldado de garrafa foi o que apresentou superfície mais áspera. Este acontecimento pode ter sido consequência do fenômeno de segregação das partículas, o que segundo Olinek e colaboradores <sup>[10]</sup>, a maior fração das partículas maiores deposita-se mais próxima à parede do molde.

Na Figura 4.32 estão apresentados os valores para a densidade dos materiais rotomoldados obtida pelo método do picnômetro. O valor médio da densidade relativa do material rotomoldado de garrafa foi o maior, de 0,76. O menor valor médio foi o de tubo branco, de 0,60. Os materiais rotomoldados de tubos marrom e azul apresentaram valores de densidade relativa média de 0,72 e 0,69, respectivamente.

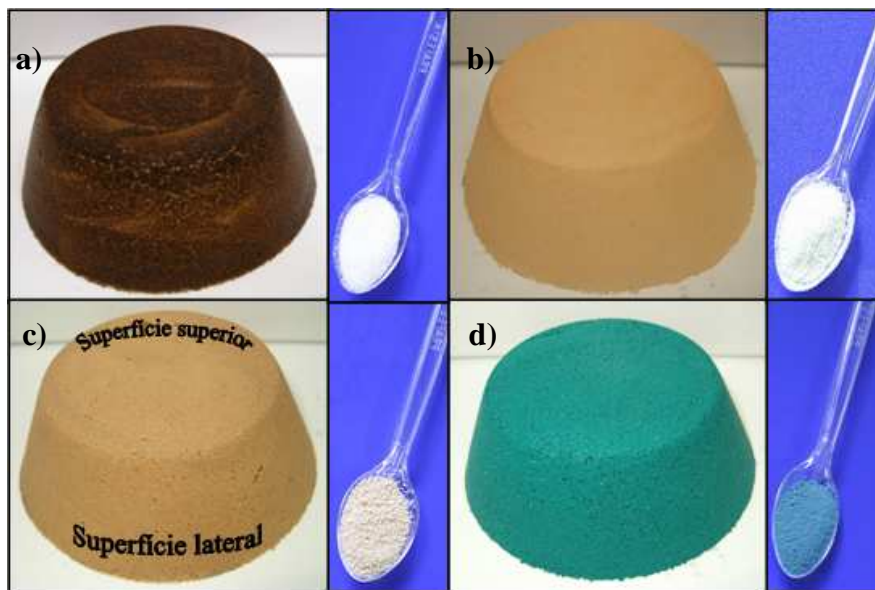
As espessuras obtidas neste trabalho foram mais próximas ao valor mínimo de 0,28 mm utilizado pelas empresas que processam PVC por rotomoldagem <sup>[83]</sup>.

Observou-se uma relação entre as densidades e a espessura média do corpo rotomoldado. Para os corpos de garrafa, tubo marrom e tubo azul esta relação é direta. Entretanto, para o material rotomoldado de tubo branco ocorreu uma diminuição da densidade para espessuras até 0,45 mm e posteriormente, o material segue o comportamento dos demais corpos, com aumento da densidade para maiores valores da espessura.

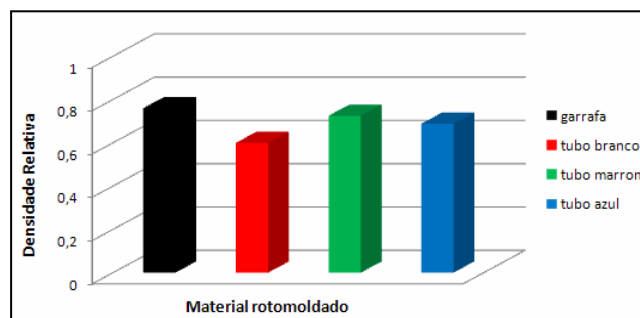
As Figuras 4.33 – 4.36 apresentam as micrografias da secção transversal, superfícies lateral e superior dos materiais rotomoldados. Observa-se que as partículas de garrafa apresentam superfície lisa, em consequência da fusão dos agregados das partículas primárias. Os precipitados de tubos, diferentemente, possuem em muitas regiões, aparência rugosa, devido a presença de agregados referentes às cargas inorgânicas na superfície. É possível observar também que, durante o processamento ocorreu a interligação entre as partículas por fusão sem total coalescência, originando superfície porosa. O que se verificou por inspeção

visual pode ser confirmado pelas micrografias obtidas por MEV, de que o material rotomoldado de tubo branco reciclado, resultou em superfície mais fechada, ou seja, menos porosa, enquanto que a superfície de garrafa reciclada mais cheia de poros. Os materiais reciclados de tubo marrom e azul mostraram ter porosidades semelhantes.

Todos os corpos apresentaram em uma mesma região da superfície superior um menor ou maior defeito. Durante o processo de rotação e aquecimento, esta região localizava-se mais próxima do braço mecânico e mais distante das resistências. Este defeito deve-se, portanto, à troca de calor não-uniforme no molde.

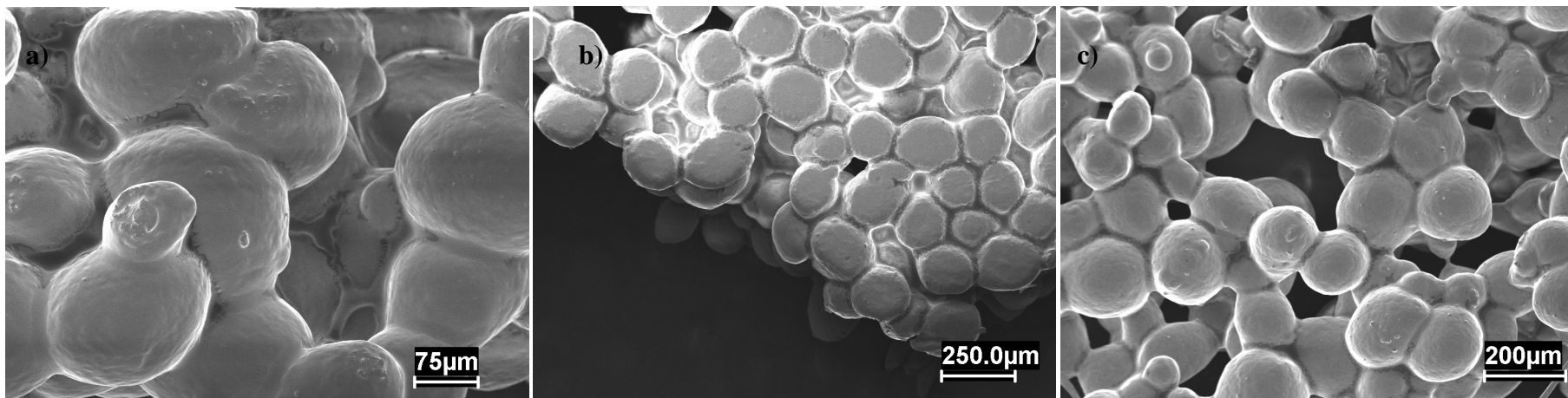


**Figura 4.31 – Materiais reciclados pelo processo de solubilização/precipitação e posteriormente processados por rotomoldagem: a) garrafa, b) tubo branco, c) tubo marrom, d) tubo azul.**

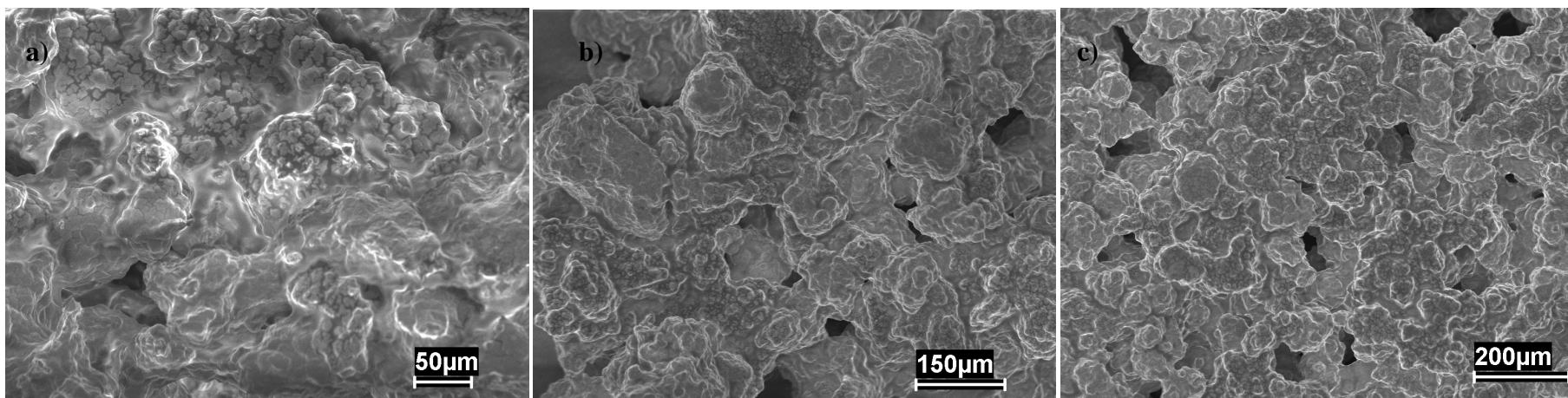


**Figura 4.32 – Densidade relativa média em relação à água dos materiais rotomoldados.**

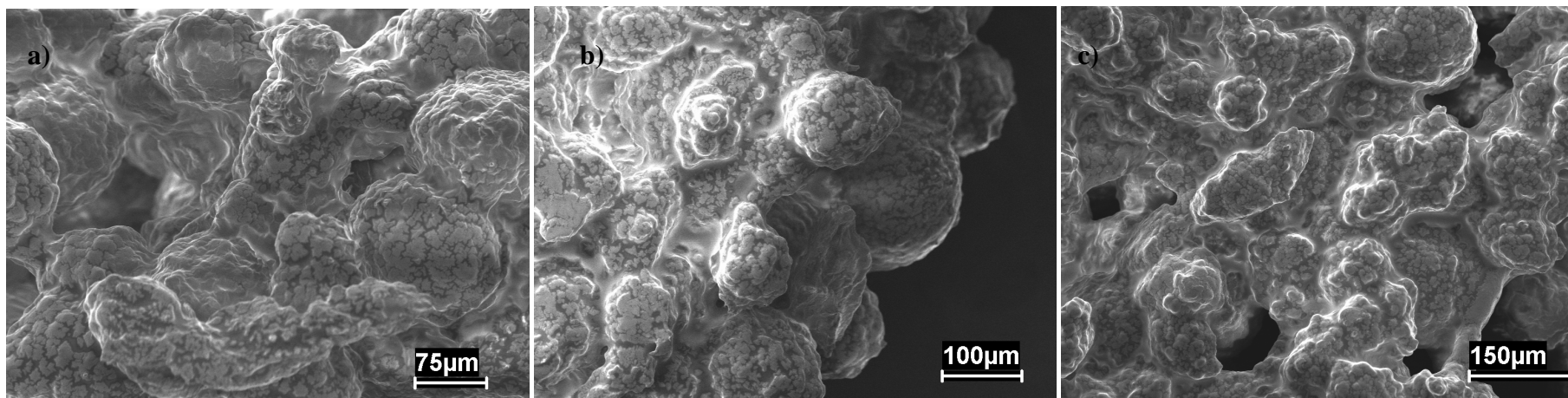




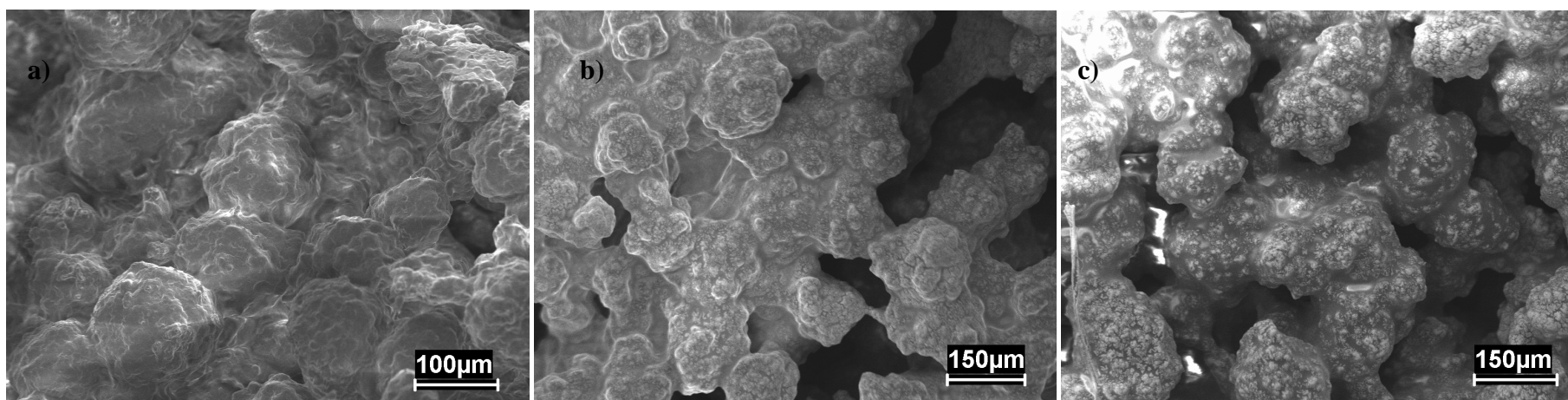
**Figura 4.33 – Superfície do rotomoldado de garrafa: a) secção transversal, b) c) superfícies lateral e superior.**



**Figura 4.34 – Superfície do rotomoldado de tubo branco: a) secção transversal, b) c) superfícies lateral e superior.**



**Figura 4.35 – Superfície do rotomoldado de tubo marrom: a) secção transversal, b) c) superfícies lateral e superior.**



**Figura 4.36 – Superfície do rotomoldado de tubo azul: a) secção transversal, b) c) superfícies lateral e superior.**

## 5 CONCLUSÕES

---

Por meio de reator acoplado em palheta, bureta e condensador, todos confeccionados em vidro boro-silicato com dimensões adequadas para encaixe no banho termostato e agitador mecânico, foi possível o controle da concentração, temperatura e rotações por minuto no experimento para a reciclagem de PVC.

Através do método dissolução/precipitação utilizando-se o sistema PVC/MEK/H<sub>2</sub>O encontrou-se as frações mássicas satisfatórias de 0,020621/0,206073/0,773305 para a obtenção de partículas próximas à esfericidade de material pós-consumo de garrafa plástica de PVC.

A condição otimizada em que se trabalhou a uma temperatura de solubilização da solução polimérica a 60°C por 120 minutos com 1483 rotações por minuto e temperatura de precipitação de 50°C com razão solvente/não-solvente de 1:3 pela qual se obteve o precipitado de garrafa plástica, foi a mesma utilizada para a obtenção de material reciclado de tubo branco, tubo marrom e tubo azul, entretanto, originando partículas irregulares e aglomeradas, visto que os aditivos presentes nos tubos e dissolvidos na solução polimérica alteram a concentração e são depositados nas partículas do polímero.

Este tipo de reciclagem mostrou ser viável economicamente e ambientalmente ao fazer uso de metil-etil-cetona e água, pois os solventes possuem baixo custo e podem ser recuperados, constituindo um sistema fechado sem agressão ao meio-ambiente.

As análises de DR-X, FTIR e EDS revelaram a obtenção de resina polimérica aditivada em função da concentração do material pós-consumo, uma vez que o material reciclado de tubos rígidos arrastou as cargas inorgânicas durante o processo de precipitação.

Foi possível a rotomoldagem dos materiais reciclados na forma de pó, sem a presença de plastificantes, caracterizando neste caso, um processo de “tecnologia limpa”.

Durante o processamento de rotomoldagem, as partículas foram distribuídas na superfície interna do molde por rotação biaxial a uma temperatura de 190°C, ocorrendo a interligação entre elas por fusão sem total coalescência.

A distribuição de tamanho diferente para cada material reciclado observada através de microscopia óptica gerou superfícies com aspereza quanto ao toque e densidades diferentes nos corpos rotomoldados. As partículas menores, com faixa de granulometria entre 110-150 µm, foram de tubo branco, resultando em superfície macia, com menor porosidade e com valor de densidade menor; já as partículas maiores, entre 190-250 µm, de garrafa, foram

responsáveis por uma superfície mais áspera, com maior porosidade e maior valor de densidade. Este acontecimento deve-se provavelmente pelo fato de que o tamanho e a forma das partículas alteram o fenômeno de segregação.

Quando processados os precipitados via moldagem por compressão e rotomoldagem, os provenientes de garrafa e tubo branco por serem translúcido e branco, respectivamente, facilitaram na percepção de mudança de coloração característica da desidrocloração. Os precipitados de tubo azul e marrom apresentaram menor degradação térmica visível. Como já esperado, de acordo com a resposta do processo por moldagem por compressão, ocorreu grande degradação do corpo rotomoldado de garrafa, justificado principalmente pela ausência de cargas inorgânicas em sua composição.

O processo de rotomoldagem mostrou exigir maior estabilidade térmica das partículas precipitadas em relação ao processo de moldagem por compressão, visto existir uma exposição maior da superfície do material à câmara aquecida de rotomoldagem.

## SUGESTÕES

---

1. Pesquisar possíveis condições de processo de precipitação para obtenção de PVC aditivado, com valores de temperatura e concentração adequadas.
2. Correlacionar a obtenção de partículas por reprecipitação através de um sistema PVC/MEK/H<sub>2</sub>O com a diferença de granulometria entre os materiais.
3. Identificar a presença e percentagem de cargas inorgânicas na solução filtrante por FTIR, e avaliar a perda destes aditivos pelo método dissolução/precipitação, já que esta perda representa uma limitação neste trabalho.
4. Preparar plastisol a partir de resina reciclada de PVC de tubo marrom e azul para serem rotomoldadas.
5. Rotomoldar a rotações por minuto abaixo da utilizada e sugerido pela literatura, avaliando a processabilidade de material reciclado na forma de pó e na forma de plastisol.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] PIVA, A. M., BAHIANSE NETO, M., WIEBECK H. A reciclagem de PVC no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, out/dez, 1999.
- [2] SPINACÉ, M., AURELIO DE PAOLI, M. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Quim. Nova*, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.
- [3] <http://www.institutodopvc.org>, acesso em setembro 2007.
- [4] KOBE Steel, Solvay to start PVC recycling operations in Japan. **Focus on Polyvinyl Chloride**. p. 4, august, 2002.
- [5] LEADBITTER, J. PVC and sustainability. **Prog. Polym. Sci.** (27): 2197–2226, 2002.
- [6] HONG, PO-DA.; CHOU, CHE-MIN.; CHEN, JEAN-HONG. Light scattering studies on aggregation behavior of polyvinyl chloride/dioxane solutions. **Polymer** (41): 5847 – 5854, 2000.
- [7] GONZALEZ, N., MUGICA, A., FERNANDEZ-BERRIDI, M. Application of high resolution thermogravimetry to the study of thermal stability of poly(vinyl chloride) resins. **Polymer Degradation and Stability** (91): 629-633, 2006.
- [8] YOSHINAGA T., YAMAYE, M., KITO T., ICHIKI T., OGATA, M., CHEN, J., FUJINO, H., TANIMURA, T., YAMANUBE, T. Alkaline dechlorination of poly(vinyl chloride) in organic solvents under mild conditions. **Polymer Degradation and Stability** (86): 541-547, 2004.
- [9] RODOLFO JR., A., NUNES, L., ORMANJI, W. **E-book Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002. 2ª edição revista e ampliada, 2006, 448 p.
- [10] OLINEK, J.; ANAND, C.; BELLEHUMEUR, C. T. Experimental study on the flow and deposition of powder particles in rotational molding. **Polymer Engineering and Science**: 62 – 73, 2005.
- [11] <http://www.abiplast.org.br>, acesso em julho de 2007.
- [12] SHASTRI, R.; PESINOVA, V. **Revista plástico industrial**, nº X, p. 76-83, 2007.
- [13] BORGIANNI, C., P de FILIPPES, POCHETTI, F., PAOLUCCI, M. Gasification process of wastes containing PVC. **Fuel** (81): 1827-1833, 2002.
- [14] BRAUN, D. Recycling of PVC. **Prog. Polym. Sci.** (27): 2171–2195, 2002.
- [15] SOLVAY. Societe Anonyme (Brussels, BE). Bernard Vandenhende, Jean-Philippe Dumont. **Method for recycling a plastic material**. US n. 7056956 B2,

6 jun. 2006.

- [16] SOLVAY. Societe Anonyme (Brussels, BE). Bernard Vandenhende, Jean-Marie Yernaux, Jacques Scheffer. **Process for recycling articles based on vinyl chloride polymers**. US n. 6172125 B1, 9 jan. 2001.
- [17] QIAO, W. M.; YOON, S. H.; MOCHIDA, I. ; YANG, J. H. Waste polyvinylchloride derived pitch as a precursor to develop carbon fibers and activated carbon fibers. **Waste Management** (27): 1884–1890, 2007.
- [18] QIAO, W. M. Carbonization of waste PVC to develop porous carbon material without further activation. **Waste Management** (26): 592–598, 2006.
- [19] QIAO, W. M.; SONG, Y.; YOON, S. H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. ; KATOU, O. Preparation of PVC pitch from waste pipe. **Carbon** (43): 2013–2032, 2005.
- [20] PAPPA, G.; BOUKOUVALAS, C.; GIANNARIS, C.; NTARAS, N.; ZOGRAFOS, V.; MAGOULAS, K.; LYGEROS, A.; TASSIOS, D. The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application. **Resources, Conservation and Recycling** (34): 33 – 44, 2001.
- [21] ACHILIAS, D. S.; ROUPAKIAS, C.; MEGALOKONOMOS, P.; LAPPAS, A. A.; ANTONAKOU, E. V. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). **Journal of Hazardous Materials** (149): 536-542, 2007.
- [22] <http://www.sustainability-ed.org/pages/pvc3-2.htm>, acesso em setembro 2006.
- [23] MEYERS, R. A. **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. USA: Academic Pr Published, 3rd Edition, 405 p, 2001.
- [24] ICOZ, DIDEM Z. ; KOKINI, JOZEF L. Examination of the validity of the Flory–Huggins solution theory in terms of miscibility in dextran systems. **Carbohydrate Polymers** (68): 59-67, 2007.
- [25] WITTE, P. V.; DIJKSTRA, P. J.; VAN DEN BERG, J. W. A.; FEIJEN, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science** (117): 1 – 31, 1996.
- [26] COELHO, J., GONÇALVES, P., MIRANDA, D., GIL, M. Characterization of suspension poly(vinyl chloride) resins and narrow polystyrene standards by size exclusion chromatography with multiple detectors: Online right angle laser-light scattering and differential viscometric detectors. **European Polymer Journal** (42): 751–763, 2006.
- [27] CARDOSO, A. M.; LUCAS, E. F.; BARBOSA, C. C. R. Influência das condições reacionais nas características de copolímeros de metacrilato de metila e divinilbenzeno obtidos por polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 14, p. 201-205, 2004.

- [28] SUN, S. F. **Physical chemistry of macromolecules: basic principles and issues**. New York: John Wiley & Sons, 2004.
- [29] LUCAS, E.; SOARES, B.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
- [30] PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** (16): 17–181, 2006.
- [31] ALVES, J., RODOLFO JR, A. Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de pvc suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 165-173, 2006.
- [32] KIM, H. C.; GILBERT, M. Characterisation and properties of oriented PVC fibres. **Polymer** (45): 7293 – 7301, 2004.
- [33] KAWAUCHI, T., ISSHIKI, M., TAKEDA, M., SHIBAYAMA, M. Dynamic light scattering studies on poly(vinyl chloride) clusters and aggregates in tetrahydrofuran. **Polymer** (42): 3875-3881, 2001.
- [34] YOSHIGA, A., TOFFOLI, S., WIEBECK, H. Estudo do Composto PVC Reciclado/CaCO<sub>3</sub> em Pastas Vinílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 3, p. 134-141, 2004.
- [35] NAKAJIMA, N.; HARRELLY, E. R. Rheology of PVC Plastisol: Particle Size Distribution and Viscoelastic Properties. **Journal of Colloid and Interface Science** (238): 105–115, 2001.
- [36] SOUDAIS, Y., MOGA, L., BLAZEK, J., LEMORT, F. Coupled DTA–TGA–FT-IR investigation of pyrolytic decomposition of EVA, PVC and cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** (78): 46-57, 2007.
- [37] GONZÁLEZ-ORTIZ, L., ARELLANO, M., SÁNCHEZ-PEÑA, M., MENDIZÁBAL, E., JASSO-GASTINEL, C. Effect of stearate preheating on the thermal stability of plasticized PVC compounds. **Polymer Degradation and Stability** (91): 2715-2722, 2006.
- [38] SABAA, M., ORABY, E., ABDEL NABY, A., MOHAMED, R. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part XI: Anthraquinone derivatives. **Polymer Degradation and Stability** (91): 242-254, 2006.
- [39] ENDO, K. Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). **Prog. Polym. Sci.** (27): 2021–2054, 2002.
- [40] STEENWIJK, J., ES, D., HAVEREN, J., GEUS, J., JENNESKENS, L. The effect of (natural) polyols on the initial colour of heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability** (91): 2233-2240, 2006.

- [41] MORIWAKI, S., MACHIDA, M., TATSUMOTO, H., KUGA, M., OGURA, T. A study on thermal runaway of poly(vinyl chloride) by microwave irradiation. **J. Anal. Appl. Pyrolysis** (76): 238–242, 2006.
- [42] VINHASA, G., SOUTO-MAIORB, R., LAPAC, C., BASTOS DE ALMEIDA, Y. Degradation Studies on Plasticized PVC Films Submitted to Gamma Radiation. **Materials Research**, v. 6, n. 4, p. 497-500, 2003.
- [43] DOBKOWSKI, Z. Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials. **Polymer Degradation and Stability** (91): 488-493, 2006.
- [44] PFAENDNER, R. How will additives shape the future of plastics? **Polymer Degradation and Stability** (91): 2249-2256, 2006.
- [45] SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Quim. Nova** (29): 124 – 128, 2006.
- [46] KIM, S. H.; KWAK, S-Y.; SUZUKI, T. Photocatalytic degradation of flexible PVC/TiO<sub>2</sub> nanohybrid as an eco-friendly alternative to the current waste landfill and dioxin-emitting incineration of post-use PVC. **Polymer** (47): 3005 – 3016, 2006.
- [47] PVC ADDITIVES. PVC additives: a global review. **Plastics Additives & Compounding**, january/february, 2006.
- [48] WANG, M., XU, J., WU, H., GUO, S. Effect of pentaerythritol and organic tin with calcium/zinc stearates on the stabilization of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability** (91):2101-2109, 2006.
- [49] ATEK, D., BELHANECHÉ-BENSEMRA, N. FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride). **European Polymer Journal** (41): 707–714. , 2005.
- [50] PIELICHOWSKI, K.; SWIERZ-MOTYSIA, B. Influence of polyesterurethane plasticizer on the kinetics of poly(vinyl chloride) decomposition process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** (83): 207-212, 2006.
- [51] BERG, R. W.; OTERO, A. D. Analysis of adipate éster contents in poly(vinyl chloride) plastics by means of FT-Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy** (42): 222 - 225, 2006.
- [52] STARNES JR. , W., KIM, B., ZAIKOV, V., GE, X., CULYBA, E. Thermal stabilization and plasticization of poly(vinyl chloride) by ester thiols: Update and current status. **Thermochimica Acta** (442): 78–80, 2006.
- [53] LIU, YAN-BIN; LIU, WEI-QU; HOU, MENG-HUA. Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC. **Polymer Degradation and Stability** (92): 1565-1571, 2007.



- [54] SABAA, M., ORABY, E., ABDEL-NABY, A., MOHAMED, R. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part XII: N-phenyl-3-substituted-5-pyrazolone derivatives. **Polymer Degradation and Stability** (91): 911-923., 2006.
- [55] CAVALHEIRO, A., MERINO, E. Ergonomia: um aspecto importante no desenvolvimento de produtos plásticos. **Revista plástico industrial**. Ano VIII. n. 93 p. 100-119, mai. 2006.
- [56] <http://www.plastico.com.br/revista/pm314/rotomoldagem.htm>, acesso em setembro 2007.
- [57] SPENCE, A., CRAWFORD, R. The effect of processing variables on the formation and removal of bubbles in rotationally molded products. **Polymer Engineering and Science**, mid-april, v. 36, n. 7, 1996.
- [58] CRAWFORD, R. Recent advances in the manufacture of plastic products by rotomoulding. **Journal of Materials Processing Technology** (56): 263-271, 1996.
- [59] LI, X., CHEN, G., MA, Y., FENG, L., ZHAO, H., JIANG, L., WANG, F. Preparation of a super-hydrophobic poly(vinyl chloride) surface via solvent-nonsolvent coating. **Polymer** (47): 506–509, 2006.
- [60] SLIMANE, A. B.; CHEHIMI, M. M.; VAULAY, M-J. Polypyrrole-coated poly(vinyl chloride) Powder particles: surface chemical And morphological characterization by means of X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy. **Colloid Polym Sci** (282): 314-323, 2004.
- [61] XU, Z. P.; SAHA, S. K.; BRATERMAN, P. S.; SOUZA, N. The effect of Zn, Al layered double hydroxide on thermal decomposition of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability** (xx): 1-8, 2006.
- [62] LIN, Y.; WANG, J.; EVANS, D.; LI, D. Layered and intercalated hydrotalcite-like materials as thermal stabilizers in PVC resin. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** (67): 998–1001, 2006.
- [63] KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, M.; SAGLAM, M.; VASILE, C.; BOCKHORN, H. **The effect of some fillers on PVC degradation**. (75): 112–119, 2006.
- [64] VANSPEYBROECK, Ph. **Determination of the degree of Gelation of PVC-U using a DSC, in: PVC Technology Conference, Loughborough** (2003). Disponível em: [www.pvc4pipes.org/documents/files/PXII/posters/Vanspeybroeck.pdf](http://www.pvc4pipes.org/documents/files/PXII/posters/Vanspeybroeck.pdf), acesso em outubro de 2006.
- [65] SUBBA REDDY, CH.V.; HAN, X.; ZHU, QUAN-YAO.; MAI, LI-QIANG. Conductivity and discharge characteristics of (PVC + NaClO<sub>4</sub>) polymer electrolyte systems. **European Polymer Journal** (xxx): xxx-xxx, 2006.

- [66] PEPRNICEK, T.; DUCHET, J.; KOVAROVA, L.; MALAC, J.; GERARD, J. F.; SIMONIK, J. Poly(vinyl chloride)-paste/clay nanocomposites: Investigation of thermal and morphological characteristics. **Polymer Degradation and Stability** (91): 3322-3329, 2006.
- [67] BELTRÁN, M.; GARCIA, J. C.; MARCILLA, A. Infrared spectral changes in pvc and Plasticized pvc during gelation and fusion. **Eur. Polym. J.** (33): 453-462, 1997.
- [68] MISHRA, S. B.; MISHRA, A. K.; KAUSHIK, N. K.; KHAN, M. A. Study of performance properties of lignin-based polyblends with polyvinyl chloride. **Journal of Materials Processing Technology** (183): 273-276, 2007.
- [69] XIAO, X.; ZENG, Z.; XIAO, S. Behavior and products of mechano-chemical dechlorination of polyvinyl chloride and poly (vinylidene chloride). **Journal of Hazardous Materials** (151): 118-124, 2008.
- [70] PITA, V. J. R. R. **Avaliação das características de processamento e propriedades de sistemas pvc/plastificantes e pvc/poliuretanos termoplásticos.** 1999. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
- [71] DEVARAJAN, A.; ABDUL KHADAR, M.; CHATTOPADHYAY, K. Effect of ball milling on chemically synthesized nanoparticles of CaCO<sub>3</sub>. **Materials Science and Engineering: A** (452-453): 395-400, 2007.
- [72] CAMPOS, J. S.; RIBEIRO, A. A.; CARDOSO, C. X. Preparation and characterization of PVDF/CaCO<sub>3</sub> composites. **Materials Science and Engineering B** (136): 123–128, 2007.
- [73] SANTOS, W. N. D.; GREGÓRIO, R.; MUMMERY, P.; WALLWORK, A. Aplicação da Técnica de Fio Quente na Determinação das Propriedades Térmicas de Polímeros Fundidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** (15): 289-295, 2005.
- [74] SANTOS, W. N. D.; AGNELLI, MARCONDES, J. A. M.; MUMMERY, P.; WALLWORK, A. Effect of recycling on the thermal properties of polymers. **Polymer Testing** (26): 216–221, 2007.
- [75] BRINGEL, P. B. **Desenvolvimento de eco-pisos a base de poliestireno pós-consumo carregado com fibra de coco de babaçu.** 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.
- [76] PEREIRA, J. R.; **Detecção fotopirelétrica em materiais líquidos e pastosos.** 1999. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- [77] BALDERAS-LÓPEZ, J.; MANDELIS, A. New Photopyroelectric Technique for Precise Measurements of the Thermal Effusivity of Transparent Liquids.

**International Journal of Thermophysics** (24):463 – 471, 2003.

- [78] SAHRAOUI, A. H.; LONGUEMART, S., DĂDĂRLAT, D.; DELENCLOS, S.; KOLINSKY, C.; BUISINE, J. M. Analysis of the photopyroelectric signal for investigation thermal parameters of pyroelectric materials. **Review of Scientific Instruments** (74): 618-620, 2003.
- [79] MOREIRA, S. G. C.; ALBUQUERQUE, M. L. S.; MANSANARES, A. M.; SILVA, E. C. Simultaneous measurement of electrical and thermal properties: Application to margarine. **J. Phys. IV France** (125): 849-852, 2005.
- [80] SILVA, B. B. **Rotomoldagem de Blendas de Polietileno Reciclado e de Blendas de Polietileno Reciclado/Fibra de Açaí**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.
- [81] SILVERSTEIN., R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- [82] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. In: COLLINS, E. A.; DANIELS, C. A.; WITENHAFER, D. E. Physical Constants of Poly(vinyl chloride). United States of America: John Wiley & Sons, 1999.
- [83] ROTOMOLDAGEM: UM SEGMENTO EM EXPANSÃO. **Revista plástico industrial**. Ano X, n. 113 p. 72-74, JAN. 2008.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)