

Doris Cecilia Farfán Del Carpio

**DEGRADAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PVC
CAUSADA POR DERIVADOS DE PETRÓLEO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Rio de Janeiro
Abril de 2009



Doris Cecilia Farfán Del Carpio

**DEGRADAÇÃO FÍSICO – QUÍMICA DO PVC
CAUSADA POR DERIVADOS DE
PETRÓLEO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Roberto Moraes d’Almeida

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Profa. Veronica Calado

Escola de Química - UFRJ

Prof. Marcos Henrique de Pinho Mauricio

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio
(suplente)

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial de Pós-graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de abril de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Doris Cecilia Farfán Del Carpio

Engenheira Química (Faculdade Engenharia de Processos da Universidade Nacional de San Agustín Arequipa – Perú, 2002)

Ficha Catalográfica

Farfán del Carpio, Doris Cecilia

Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo / Doris Cecilia Farfán Del Carpio ; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida. – 2009.

112 f. : il. (col.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. PVC. 3. Termogravimetria. 4. Calorimetria diferencial de varredura. 5. Análise FTIR. 6. DRX. 7. Envelhecimento. I. Almeida, José Roberto Moraes d'. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedicado a Betsy, minha mãe, minha amiga e
a Nicolás, motor e motivo

Agradecimentos

A José Roberto Moraes d'Almeida, meu professor, pela paciência e apoio durante estes dois anos e a sua esposa Ana Fampa.

Ao CNPq, e à PUC-Rio, através da Vice Reitoria Acadêmica (VRAc), pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

À Professora Verônica Calado e o pessoal do LADEQ (Departamento de Engenharia Química) da UFRJ.

Aos professores e funcionários do DEMa, por todo apoio didático e administrativo.

Ao Pe. Djalma Rodrigues de Andrade, Reitor da Igreja Sagrado Coração da PUC-Rio por ser presença em inumeráveis momentos. Ao pessoal da Pastoral, por terem as portas sempre abertas.

À toda minha família, especialmente ao Chatin, meu irmãozinho, aos meus amigos pelo apoio e com gratidão eterna a Walter.

A DEUS, pela minha saúde e por sua infinita generosidade.

A todos, obrigada! Este mestrado não teria sido possível sem a ajuda de vocês.

Resumo

Farfán Del Carpio, D. C.; Moraes d'Almeida J. R. **Degradação físico-química de PVC causada por derivados de petróleo.** Rio de Janeiro, 2009. 112p. Dissertação de Mestrado – Departamento Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O PVC é o único polímero de grande consumo que não é 100% originário do petróleo, pois contém, em peso, 57% de cloro (derivado do cloreto de sódio - sal de cozinha) e apenas os restantes 43% de eteno são derivados do petróleo. Como as matrizes ricas em cloro são privilegiadas para aplicações em meios ambientes ricos em bactérias, tais como dutos enterrados ou imersos em água do mar, o PVC já vem sendo usado em diversas aplicações na área de transporte de fluidos, notadamente água, mas pode ser considerado também uma alternativa para o transporte de outros fluidos. Assim sendo este trabalho estuda o efeito físico - químico do envelhecimento do poli (cloreto de vinila) – PVC, utilizando amostras em pó, expostas a diversos fluidos (água, etanol e diesel), por diversos períodos de tempo. A primeira parte do trabalho consistiu na caracterização do material como recebido e a segunda na caracterização do material após exposição aos fluidos. As técnicas de caracterização utilizadas foram termogravimetria (TGA), termogravimetria diferencial (DTGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), métodos espectroscópicos (FTIR-ATR) e de Difração de Raios X, que permitiram avaliar a interação físico-química dos diversos fluidos com o PVC. Os resultados obtidos mostraram que a morfologia do PVC não foi afetada pelo envelhecimento, também indicam que é possível a difusão dos fluidos dentro da matriz polimérica.

Palavras-chave

PVC; termogravimetria; calorimetria diferencial de varredura; análise FTIR; RX; envelhecimento.

Abstract

Farfán Del Carpio, D. C.; Moraes d'Almeida J. R. (Advisor). **Physico-chemical degradation of PVC caused by oil derivatives**. Rio de Janeiro, 2009. 112p. Dissertação de Mestrado - Departamento Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The PVC is the unique polymer of great consume that is not 100% derived from oil, because it contains, by weight, 57% chlorine (derived from sodium chloride - table salt) and only the remaining 43% of ethylene is derived from oil. As the matrix rich in chloride is preferred for applications in media environments rich in bacteria, such as pipelines buried or immersed in sea water, the PVC is being used in various applications in the transport of fluids, especially water, but can be also considered an alternative for the transport of other fluids. Thus this work studies the physical - chemical effect aging of poly (vinyl chloride) - PVC, using powder samples exposed to various fluids (water, ethanol and diesel) for various periods of time. The first part of the work was to characterize the material as received and the second the characterization of the material after exposure to fluids. The characterization techniques used were thermogravimetry (TGA), differential thermogravimetry (DTGA), differential scanning calorimetry (DSC), spectroscopic methods (FTIR-ATR) and X-ray diffraction, to measure the physico-chemical interaction of different fluids with PVC. The results showed that the morphology of PVC was not affected by aging, and it can also indicate the diffusion possibility of fluid within the polymer matrix.

Keywords

PVC; thermogravimetry; differential scanning calorimetry; FTIR analysis; XRD; aging.

Sumário

1	Introdução	16
1.1.	Objetivo	24
2	Revisão Bibliográfica	25
2.1.	Mecanismos de degradação	25
2.1.1.	Reações de degradação	26
2.1.1.1.	Cisão de cadeias	26
2.1.1.2.	Degradação sem cisão de cadeias	28
2.1.1.3.	Auto-oxidação	30
2.1.1.4.	Despolimerização	31
2.1.2.	Iniciação das reações de degradação	32
2.1.2.1.	Mecânica e termo-mecânica	32
2.1.2.2.	Química, foto-química, termoquímica	32
2.1.2.3.	Stress-cracking	33
2.1.3.	Ensaio e métodos dos processos de degradação	34
2.1.3.1.	Métodos de acompanhamento por processos térmicos	35
2.1.3.2.	Métodos espectroscópicos	39
2.1.3.2.1	FTIR-ATR	40
3	Caracterização físico - química do PVC	42
3.1.	Material	42
3.2.	Caracterização do material	43
3.2.1.	Análises químicas por espectroscopia FTIR	43
3.2.1.1.	Técnica	44
3.2.1.2.	Resultados experimentais	45
3.2.2.	Raios X	49
3.2.2.1.	Técnica	49
3.2.2.2.	Resultados experimentais	49
3.2.3.	Análise termogravimétrica (TGA).	52
3.2.3.1.	Técnica	54
3.2.3.2.	Resultados experimentais	55
3.2.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
3.2.4.1.	Técnica	64

3.2.4.2. Resultados experimentais	64
3.2.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	65
3.2.5.1. Técnica	67
3.2.5.2. Resultados Experimentais	68
3.3. Conclusão	70
4 Envelhecimento	71
4.1. Mecanismos de envelhecimento de um polímero	71
4.1.1. Envelhecimento Químico	71
4.1.2. Envelhecimento Físico	72
4.1.3. Metodologia utilizada para o envelhecimento do PVC	75
4.2. Análise de FTIR do PVC envelhecido	76
4.2.1. FTIR PVC - Água	76
4.2.1.1. FTIR PVC - Água 10 – 20 – 45 dias	76
4.2.2. FTIR PVC - Etanol	79
4.2.2.1. FTIR PVC - Etanol 10 – 20 – 45 dias	79
4.2.3. FTIR PVC - Diesel	82
4.2.3.1. FTIR PVC - Diesel 10 - 20 dias	82
4.3. Difração de Raios X (DRX) do PVC envelhecido	83
4.3.1. Difração de Raios X (DRX) PVC- Água 10 - 20- 45 dias	84
4.4. Análise TGA do PVC envelhecido	84
4.4.1. Caracterização TGA do PVC envelhecido em Água 10 - 20 - 45 dias	85
4.4.2. Caracterização TGA do PVC envelhecido em Etanol 10 – 20 dias	87
4.4.3. Caracterização TGA do PVC envelhecido em Diesel 10 – 20 dias	88
4.4.4. Comparação TGA do PVC envelhecido 10 dias em Água, 10 dias em Etanol, e 10 dias em Diesel.	90
4.4.5. Comparação TGA do PVC envelhecido 20 dias em Água, 20 dias em Etanol, e 20 dias em Diesel	91
4.5. Análise DSC	93
4.5.1. Análise DSC para o PVC envelhecido em água	93
4.5.2. Análise DSC para o PVC envelhecido em etanol	94
4.5.3. Análise DSC para o PVC envelhecido em diesel	94
4.6. Conclusão	96
5 Conclusão Geral	97
6 Recomendações para futuros trabalhos	98

7 Bibliografia	100
8 Anexos	
Anexo I	104
Anexo 2	107
Anexo 3	109
Anexo 4	111

Lista de figuras

Figura 1 - Rota de obtenção do DCE por cloração direta	16
Figura 2 - Obtenção do MVC a partir do EDC	17
Figura 3 - Estrutura química do PVC	17
Figura 4 - Fluxograma de fabricação do PVC	18
Figura 5 - Embalagens de PVC	20
Figura 6 - Calçados manufacturados de PVC	21
Figura 7 - O PVC nas aplicações médico – hospitalares	21
Figura 8 - O PVC no automobilismo	22
Figura 9 - Diversas aplicações do PVC	22
Figura 10 - Formação do CPVC a partir do PVC	23
Figura 11 - O PVC na construção civil	24
Figura 12 - Cisão de ligação C-C: homolítica ou heterolítica.	27
Figura 13 - Mecanismo de degradação sem o rompimento de ligação C-C na cadeia principal.	28
Figura 14 - Mecanismo de degradação sem rompimento de cadeia para o poli(cloreto de vinila).	28
Figura 15 - Tipos de defeitos mais comumente encontrados em PVC, dependendo do processo de polimerização.	29
Figura 16 - Processo auto-catalítico na degradação do poli(cloreto de vinila).	30
Figura 17 - Reação de oxigênio com macrorradicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade ou no meio na cadeia polimérica.	31
Figura 18 - Reação do macrorradical peroxila com uma cadeia polimérica	31
Figura 19 - Esquema seqüencial do processo de <i>stress-cracking</i> :	34
Figura 20 - Curvas de TGA para: poli(cloreto de vinila), poli(metacrilato de metila), polietileno e poli(tetrafluoretileno).	37
Figura 21 - Estereoconfiguração da molécula de PVC.	44
Figura 22 - FTIR-ATR Espectro do polímero como recebido	48
Figura 23 - RX Difractograma do PVC como recebido	51
Figura 24 - Formação de polieno a partir da degradação do PVC	52
Figura 25 - Mudanças de massa detectáveis em termogravimetria	55
Figura 26 - Curvas de TG e DTG da degradação térmica do PVC atmosfera de nitrogênio para uma taxa de aquecimento de 5 °C/min	58
Figura 27 - Curvas Termogravimétricas típicas do PVC como recebido	59

Figura 28 - Curvas DTG do PVC como recebido, para 5 diferentes taxas de aquecimento	60
Figura 29 - Determinação da energia de ativação do PVC para o primeiro pico da curva DTG	63
Figura 30 - Determinação da energia de ativação do PVC para o segundo pico da curva DTG.	63
Figura 31- Determinação da energia de ativação do PVC para o terceiro pico da curva DTG.	63
Figura 32 - Micrografia de uma partícula de PVC como recebido, visualizada no MEV.	65
Figura 33 - Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise.	66
Figura 34 - Termograma do DSC do PVC como recebido	69
Figura 35 - Representação esquemática de difusão de um líquido dentro de um polímero	73
Figura 36 - PVC como recebido a) Tamanho real b) No microscópio com aumento de 35x.	75
Figura 37 - a) Alimentação do misturador com o PVC; b) Misturador utilizado para o envelhecimento do PVC.	75
Figura 38 - Espectro IR do PVC envelhecido em água por 10 dias	77
Figura 39 - Espectro IR do PVC envelhecido em água por 20 dias	77
Figura 40 - Espectro IR do PVC envelhecido em água por 45 dias	78
Figura 41- Comparação dos espectros IR do PVC envelhecido em água durante 10, 20 dias com o PVC como recebido.	78
Figura 42 - Espectro IR do PVC envelhecido em etanol por 10 dias	79
Figura 43 - Espectro IR do PVC envelhecido em etanol por 20 dias	80
Figura 44 - Espectro IR do PVC envelhecido em etanol por 45 dias	80
Figura 45 - Comparação dos espectros IR do PVC envelhecido em etanol durante 10, 20 e 45 dias com o PVC como recebido.	81
Figura 46 - Espectro IR do PVC envelhecido em diesel por 10 dias	82
Figura 47 - Espectro IR do PVC envelhecido em diesel por 20 dias	82
Figura 48 - Comparação dos espectros IR do PVC envelhecido em diesel durante 10 e 20 dias com o PVC como recebido.	83
Figura 49 - Difratogramas do PVC: como recebido, 20 dias de envelhecido em água, 45 dias envelhecido em água.	84
Figura 50 - Curvas TGA do PVC envelhecido em água (10, 20 e 45 dias) comparado com o PVC como recebido.	85

Figura 51 - Curvas DTG do PVC envelhecido em água (10, 20 e 45 dias) comparado com o PVC como recebido.	86
Figura 52 - Curvas TGA do PVC envelhecido em etanol (10, 20 dias) comparado com o PVC como recebido.	87
Figura 53 - Curvas DTG do PVC envelhecido em etanol (10, 20 dias) comparado com o PVC como recebido.	88
Figura 54 - Curvas TGA do PVC envelhecido em diesel (10, 20 dias) comparado com o PVC como recebido	89
Figura 55 - Curvas DTG do PVC envelhecido em diesel (10, 20 dias) comparado com o PVC como recebido	89
Figura 56 - Curvas termogravimétricas comparativas do PVC como recebido e envelhecido em água, etanol e diesel durante 10 dias.	90
Figura 57 - Curvas DTG comparativas do PVC como recebido e envelhecido em água, etanol e diesel durante 10 dias.	91
Figura 58 - Curvas termogravimétricas comparativas do PVC como recebido e envelhecido em água, etanol e diesel durante 20 dias	92
Figura 59 - Curvas DTG comparativas do PVC como recebido e envelhecido em água, etanol e diesel durante 10 dias	92
Figura 60 - Termogramas DSC do PVC como recebido e do PVC envelhecido em água durante 10, 20 e 45 dias.	93
Figura 61- Termogramas DSC do PVC como recebido e do PVC envelhecido em etanol durante 10 e 20 dias.	94
Figura 62 - Termogramas DSC do PVC como recebido e do PVC envelhecido em diesel durante 10 e 20 dias.	95

Lista de tabelas

Tabela 1 Propriedades do PVC	20
Tabela 2 Alguns exemplos de energias de ligações químicas. (* para C primário)	26
Tabela 3 Especificações técnicas do NORVIC® SP 1300HP	42
Tabela 4 Bandas de absorvência mais significativas do PVC comercial no FTIR	44
Tabela 5 Bandas de absorção para diferentes estruturas presentes no PVC como recebido	45
Tabela 6 Classificação dos modos CH e CH ₂ do PVC sindiotático	46
Tabela 7 Classificação dos modos do esqueleto e do CCl do PVC sindiotático	47
Tabela 8 Espaços de redes e intensidade do PVC [resultados obtidos com auxílio do TOPASS]	50
Tabela 9 Resultados obtidos do TGA para os diferentes estágios de degradação do material como recebido em todas as taxas de aquecimento	57
Tabela 10 Temperatura de decomposição térmica do PVC a varias taxas de aquecimento.	62
Tabela 11 Resultados da energia de ativação em kJ mol ⁻¹ em comparação com outros trabalhos	62
Tabela 12 Energia de ativação para o envelhecimento do PVC em Água (kJ mol ⁻¹)	86
Tabela 13 Energia de ativação do PVC envelhecido em etanol (kJ mol ⁻¹)	87
Tabela 14 Energia de ativação do PVC envelhecido em diesel (kJ mol ⁻¹)	90
Tabela 15 Temperatura de transição vítrea (T _g) do PVC envelhecido em os três diferentes fluidos por 10, 20 e 45 dias (°C)	95

Lista de símbolos

t	Tempo
T	Temperatura
T_i	Temperatura inicial
T_f	Temperatura final
T_{mi}	Valor do pico de temperatura
T_g	Temperatura de transição vítrea
χ_{sp}	Coefficiente de interação
V	Volume molar do solvente
R	Constante dos gases perfeitos
δ_s	Parâmetro de solubilidade do solvente
δ_p	Parâmetro de solubilidade do polímero
χ_s	Termo de entropia
E	Energia de ativação
β	Taxa de aquecimento
A	Fator pré-exponencial
K	Valor de K