Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Reciclagem química do PVC: aplicação do PVC parcialmente desidroclorado para a produção de um trocador iônico.

Helena Maria de Almeida Mattos Martins dos Santos

Uberlândia
Fevereiro de 2009

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Reciclagem química do PVC: aplicação do PVC parcialmente desidroclorado para a produção de um trocador iônico.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Físico-Química)

Mestrando: Helena Maria de Almeida Mattos Martins dos Santos

Orientadora: Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Co-orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S237r Santos, Helena Maria de Almeida Mattos Martins dos, 1979-
Reciclagem química do PVC: aplicação do PVC parcialmente desidroclorado para a produção de um trocador iônico / Helena Maria de Almeida Mattos Martins dos Santos . - 2009.

67 f. : il.
Orientadora: Rosana Maria Nascimento de Assunção.
Co-orientador: Guimes Rodrigues Filho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Cloreto de polivinila - Teses. 2. Polímeros - Teses. 3. Sulfonação - Teses. 4. Polimerização - Teses. I. Assunção, Rosana Maria Nascimento de. II. Rodrigues Filho, Guimes. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 678.743

Elaborado pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): HELENA MARIA DE ALMEIDA MATTOS MARTINS DOS SANTOS

NÚMERO DE MATRÍCULA: 86337

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

"Reciclagem química do PVC: aplicação do PVC parcialmente desidroclorado para a produção de um polímero quimicamente modificado usado como trocador iônico"

ORIENTADOR:

PROFª DRA. ROSANA MARIA NASCIMENTO DE ASSUNÇÃO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 1X, no Campus Santa Mônica, no dia 27 de fevereiro de 2009, às 08:30 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:	ASSINATURA:
Profª Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção (Instituto de Química / UFU)	Rosana M. N. de Assunção
Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Morais (Instituto de Química / UFU)	
Profª Dra. Harumi Otaguro (UFSCAR)	Harumi Otaguro

Uberlândia, 27 de fevereiro de 2009.

Agradecimentos

À Deus;

Aos meus orientadores, Rosana e Guimes, pela dedicação, paciência e por sempre se mostrarem disponíveis em ajudar na construção da minha formação acadêmica;

Aos meus pais, que nunca mediram esforços para que eu estudasse e concluísse minha formação acadêmica;

Aos amigos Geandre, Carla, Daniel, pelas inúmeras vezes em que foram prestativos, auxiliando-me na realização dos experimentos e nas discussões;

À minha irmã Vânia, pelo apoio e auxílio durante meu estudo;

Às minhas filhas Cecília e Ana Clara, pela paciência e apoio ao longo da realização deste trabalho.

Ao Ahmed Ibrahim, pelo carinho e apoio nos momentos difíceis.

Ao Hernane da Silva Barud, pelos experimentos de TGA e FTIR;

Ao IQUFU, pelo uso de sua estrutura.

Índice

Índice de Figuras ____ *viii*

Índice de Tabelas ____ *x*

Resumo ____ *xi*

Abstract ____ *xii*

Lista de Símbolos ____ *xiii*

Capítulo I. Introdução ____ *1*

I.1 Poli(cloreto de vinila) – PVC: um breve histórico ____ **2**

I.2 Polimerização do monômero cloreto de vinila ____ **3**

I.2.1 Processos ____ **3**

I.2.2 Aspectos morfológicos relacionados ao PVC ____ **4**

I.3 Principais aplicações ____ **7**

I.3.1 Embalagens ____ **7**

I.3.2 Calçados ____ **7**

I.3.3 Construção civil ____ **7**

I.4 Mecanismo de degradação do PVC ____ **8**

I.5 Modificação do PVC ____ **9**

I.5.1 Modificação do PVC na literatura recente ____ 10

I.6 Reciclagem ____ **11**

I.6.1 Reciclagem mecânica ____ 12

I.6.2 Reciclagem energética ____ 12

I.6.3 Reciclagem química ____ 12

Capítulo II. Objetivos ____ *13*

II.1 Objetivo ____ **14**

Capítulo III. Experimental ____ *15*

III.1 Materiais ____ **16**

III.2 Procedimentos experimentais ____ **16**

III.2.1 Reações de desidrocloração ____ **16**

III.2.2 Tratamento com ácido sulfúrico ____ **19**

III. 3 Caracterização das amostras ____ **20**

III. 3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR 20
III.3.2 Espectrofotometria UV/ visível 20
III.3.3 Análise termogravimétrica TGA 20
III.3.4 Capacidade de troca iônica 21
Capítulo IV. Resultados e Discussão 23
IV. FTIR para PVC, proveniente de tubos e conexões, não modificado 24
IV.1 Processo de desidrocloração 25
IV.2 Tratamento com ácido sulfúrico 33
IV.3 Mecanismo para tratamento com ácido sulfúrico 37
IV.4 Análise para os espectros na região do UV/visível 38
IV.5 Análise termogravimétrica 40
IV.6 Capacidade de troca iônica 42
Capítulo V. Conclusão 44
Capítulo VI. Referências Bibliográficas 46
Capítulo VII. Trabalhos Oriundos desta Pesquisa 51
Capítulo VIII. Pespectivas Futuras 53

Índice de Figuras

Figura 1. Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila) (PVC) 3
Figura 2. Representação esquemática de um cristalito de PVC 5
Figura 3. Esquema do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias do PVC 6
Figura 4. Esquema do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias do PVC, após a adição de plasficantes 6
Figura 5. Principais aplicações do PVC no Brasil 8
Figura 6. Mecanismo de degradação do PVC e suas etapas 9
Figura 7. Processos de reciclagem, mais comuns, para o PVC 11
Figura 8. Tubo de PVC descartado pela construção civil. 16
Figura 9. Processos para desidrocloração do PVC produzindo os materiais DPVC – A, DPVC – B, DPVC– C e DPVC – D 18
Figura 10. Processo para desidrocloração do PVC produzindo o material DPVC – E. 18
Figura 11. Tratamento com ácido sulfúrico dos materiais DPVC – A, DPVC – B, DPVC – C, DPVC – D e DPVC – E ,produzindo os materiais assim identificados como SDPVC – A, SDPVC – B, SDPVC – C, SDPVC – D e SDPVC – E. 19
Figura 12. Etapas para verificação da capacidade de troca iônica para os materiais SDPVC – A e SDPVC - 21
Figura 13. Espectro para o PVC não modificado 24
Figura 14. Processo de desidrocloração por eliminação 26
Figura 15. Reação de substituição para o meio aquoso, para o PVC. 27
Figura 16. FTIR espectro do PVC desidroclorado DPVC – A e DPVC – B 28
Figura 17. Espectro FTIR do PVC desidroclorado com PEG 400: DPVC – C (24h , com agitação) e DPVC – D (15 minutos, com agitação). 31
Figura 18. Espectro FTIR da amostra DPVC – E (KOH/ etanol) 32
Figura 19. Tratamento do polieno com ácido sulfúrico 33
Figura. 20. Espectro de FTIR para as amostras desidrocloradas DPVC sulfonadas (a) SDPVC – A, (b) SDPVC – B, (c) SDPVC – C, (d) SDPVC – D e (e) SDPVC – E. 34
Figura 21. Formação do polieno com o tratamento com ácido sulfúrico 35
Figura 22. Espectro do PVC sulfonado DPVC para a região entre 2000 e 400 cm-1: (a) SDPVC – A, (b) SDPVC – B, (c) SDPVC – C, (d) SDPVC – D e (e) SDPVC – E 37

Figura 23. Espectro na região do UV/visível para as amostras de PVC desidrocloradas em diferentes tempos e tratados com ácido sulfúrico por 24 horas 39
Figura 24. Termograma do PVC não modificado 40
Figura 25. TGA para o PVC modificado. 41

Índice de Tabelas

Tabela 1. Atribuição das principais bandas de absorção na região do infravermelho para o PVC não modificado. _____ *25*

Tabela 2. Principais bandas de absorção na região do infravermelho observadas para as amostras de PVC após modificação durante o processo de desidrocloração. _____ *29*

Tabela 3. Capacidade de troca iônica das amostras de PVC modificado. _____ *43*

Resumo

No presente trabalho, tubos e conexões de PVC, foram quimicamente modificados com o objetivo de produzir um polímero sulfonado usando amostras desidrocloradas como intermediários. Dois tipos de intermediários foram produzidos: (1) PVC parcialmente desidroclorado com longas seqüências de conjugações e (2) produto parcialmente desidroclorado, com substituição nucleofílica do cloro por grupos hidroxila. Os espectros de infravermelho das amostras desidrocloradas mostram que estes sistemas são heterogêneos representando diferentes proporções de produtos da eliminação e da substituição nucleofílica. Amostras desidrocloradas com PEG 400 por 24 horas DPVC-A e 15 minutos DPVC-D apresentaram o maior grau de modificações química que está relacionado a ocorrência de reações de sulfonação, com a formação de um derivado com unidades semelhantes as encontradas no álcool polivinílico e no cloreto de polivinila. A sulfonação foi confirmada pela presença da banda em 1180 cm^{-1} atribuída ao grupo – SO2 -. A polienização adicional foi confirmada através do deslocamento da banda na região do UV/visível para o comprimento de onda de 500nm que caracteriza estruturas com longas conjugações carotenóides. Ambos os materiais apresentaram propriedades íon trocadoras, mas a amostra SDPVC-D é a que apresenta maior valor 1,125 mmol/g. Estes resultados mostram que o PVC descartado pode ser alterado quimicamente para produzir um novo material com novas perspectivas com o emprego como trocador iônico.

Abstract

Poly(vinyl chloride) (PVC) pipes were chemically modified aiming at the production of a sulfonated polymer, using dehydrochlorinated PVC samples as intermediates. Two intermediates were formed: (1) partially dehydrochlorinated PVC with long sequences of conjugated double bonds and (2) the product of partial dehydrochlorination of PVC and nucleophilic substitution of chlorine by hydroxyl groups. The infrared spectra showed that dehydrochlorinated samples are heterogeneous materials, showing different proportions of elimination products, hydroxyl substitution and partial oxidation. Samples dehydrochlorinated with PEG 400 (DPVCA) for 24 hours and PEG 400 for 15 minutes (DPVCD) showed the highest sulfonation yield, what is related to the sulfonation mechanism occurring predominantly due to the presence of hydroxyl groups in a mixture of vinyl alcohol and vinyl chloride units. The sulfonation was confirmed by the presence of a medium intensity band at 1180 cm^{-1} assigned to sulfonic groups. Both materials showed ion exchange properties but DPVCD is a more promissory material due the value obtained 1.125 mmols/g. These results show that the discarded PVC can be modified chemically to produce a new material with new perspectives to the work as ion exchanger.

Lista de Símbolos

- FTIR = Espectroscopia na região no Infravermelho com Transformada de Fourier
- TGA = Análise Termogravimétrica
- DPVC = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado
- SDPVC = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado e tratado com ácido sulfúrico
- UV = Ultravioleta
- PVC = Poli(cloreto de vinila)
- VC = Cloreto de vinila
- PVA = Poli(álcool vinílico)
- PEG = Poli(etileno glicol)
- THF = Tetraidro furano
- DPVC-A = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado amostra A
- DPVC-B = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado amostra B
- DPVC-C = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado amostra C
- DPVC-D = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado amostra D
- DPVC-E = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado amostra E
- SDPVC-A = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado e sulfonado amostra A
- SDPVC-B = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado e sulfonado amostra B
- SDPVC-C = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado e sulfonado amostra C
- SDPVC-D = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado e sulfonado amostra D
- SDPVC-E = Poli(cloreto de vinila) desidroclorado e sulfonado amostra E

Capítulo I. Introdução

I.1 - Poli(cloreto de vinila) – PVC: um breve histórico

As resinas de PVC tiveram o início de seu desenvolvimento em 1835, quando foi descoberto o monômero cloreto de vinila (VC) por Justus von Liebig, uma substância gasosa nas condições ambiente. A descoberta de Liebig se fez por meio da reação do 1,2-dicloroetano com hidróxido de potássio em solução alcoólica. Porém, foi um de seus alunos, Victor Regnault, relatando a existência de um pó branco após a exposição à luz solar de ampolas seladas preenchidas com cloreto de vinila. Regnault pensava se tratar do poli(cloreto de vinila) - PVC, mas estudos posteriores indicaram tratar-se do poli (cloreto de vinilideno) [1,2].

O primeiro registro da polimerização do cloreto de vinila e da obtenção do PVC ocorreu em 1872. Baumann detalhou a mudança do monômero, induzida pela luz, para um produto sólido branco. As propriedades dessa substância, descritas por ele, coincidem com as propriedades apresentadas para o PVC [1,2].

Em 1912, Fritz Klatte descobriu na Alemanha o procedimento básico para a produção do PVC. Klatte descobriu os meios para a produção do cloreto de vinila por intermédio da chamada rota do acetileno, pela reação desse gás com o cloreto de hidrogênio. Descobriu ainda, em 1915, a polimerização do cloreto de vinila via radicais livres por meio de iniciadores do tipo peróxidos orgânicos.

Finalmente em 1926, W. Semon descobriu nos Estados Unidos que, misturando o PVC com fosfato de tricresila ou ftalato de dibutila - hoje conhecidos como plastificantes - era possível processá-lo e torná-lo altamente flexível[2].

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 35 milhões de toneladas para o ano de 2005, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 36 milhões de toneladas ao ano. Dessa demanda total, cerca de 21% são consumidos na América do Norte (principalmente nos Estados Unidos), 20% na China, 18% nos países da Europa Ocidental e 5% no Japão. O Brasil é responsável pelo consumo de cerca de 2% da demanda mundial

de resinas de PVC. Esses dados mostram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo *per capita*, na faixa de 4 kg/hab/ano, ainda é baixo se comparado com o de outros países[3].

I.2 - Polimerização do monômero cloreto de vinila

I.2.1. Processos

A polimerização via radicais livres do cloreto de vinila produz um polímero de coloração branca, com alta massa molar, rígido e quebradiço. A Figura 1 mostra esquematicamente a polimerização do cloreto de vinila.

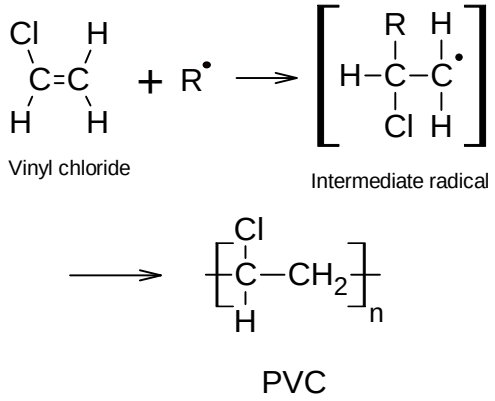

Figura - 1 Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila) (PVC) [4].

Cerca de 10 a 15% do PVC consumido mundialmente é produzido pelas técnicas de polimerização em emulsão e micro-suspensão. Por estes processos, obtêm-se os chamados látices de PVC, que são definidos como emulsões estáveis de pequenas partículas de polímero em água, contendo ainda pequenas quantidades de constituintes não poliméricos, tais como emulsificantes, na qual as partículas formadas apresentam tamanho médio da ordem de 0,1 a 0,25 μm[1].

Polimerização em massa atualmente está em desuso, é caracterizada por não se utilizar solventes, como no processo de polimerização em solução, ou água, como no processo de polimerização em suspensão, emulsão e micro-suspensão, como meio de remoção de calor. As resinas obtidas pelo processo de polimerização em massa são caracterizadas pelo alto grau de pureza e pelas boas propriedades de transparência e estabilidade térmica[1].

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila, em suspensão[5]. Nesse processo, o iniciador, que são espécies altamente energéticas, capazes de interagir com a dupla ligação presente no monômero é previamente dissolvido no monômero. À mistura adiciona-se um agente de suspensão, normalmente poli(álcool vinílico) - PVA, o qual forma uma fina membrana pericelular com espessura na faixa de 0,01 a 0,02 μm. Em seguida , inicia-se a agitação que juntamente com o aumento da temperatura , tem-se o início da polimerização. O produto final consiste de pérolas na dimensão de 50 a 200 μm que são separadas por filtração, lavadas, secas e empregadas[4,5].

I.2.2. Aspectos morfológicos relacionados ao PVC

O PVC é considerado um polímero amorfo, sendo que essa propriedade varia conforme as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, mas, em condições especiais, é possível aumentar significativamente esse valor. Polímeros obtidos a 5 ^{o}C apresentam cristalinidade da ordem de 15%, ao passo que, se a polimerização for realizada a –75 ^{o}C a cristalinidade é de cerca de 30%. Os cristalitos do PVC são pequenos, em média com 0,7 nm (3 unidades repetitivas) na direção da cadeia, e são empacotados lateralmente em dimensões relativamente maiores, da ordem de 4,1 nm[1]. A Figura 2 fornece uma idéia dessa micro-estrutura.

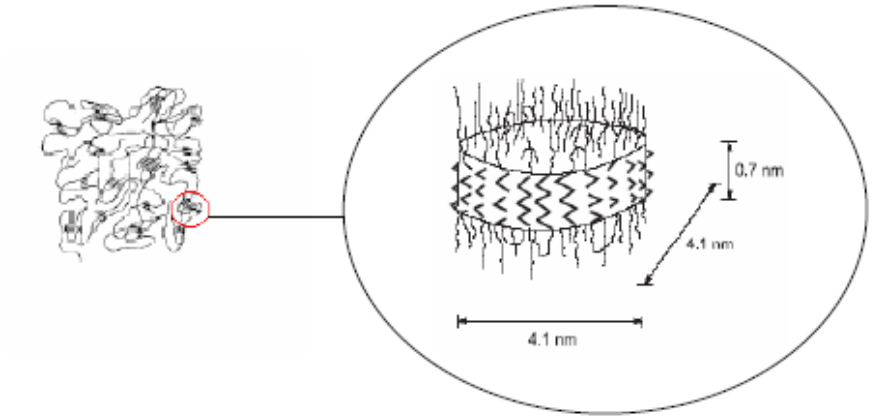

Figura - 2 Representação esquemática de um cristalito de PVC[1].

White[6] reportou a polimerização do monômero cloreto de vinila na presença de complexos de uréia, a –78 °C, este procedimento deu origem a um polímero altamente sindiotático e de cristalinidade da ordem de 65%. Porém, esse polímero mostrou-se insolúvel em todos os solventes, mesmo cicloexanona (um tradicional solvente do PVC), além de não apresentar fusão abaixo dos 400 °C.

Em função da presença do átomo de cloro, altamente eletronegativo, a molécula de PVC possui densidade de carga fortemente negativa nos átomos de cloro, ocasionando uma alta polaridade, fazendo com que estejam presentes interações do dipolo- dipolo ao longo das cadeias. Devido a essas interações, as moléculas de PVC sofrem forte atração eletrostática, resultando em um polímero rígido. A Figura 3 mostra, esquematicamente, como interagem as moléculas de PVC quando não plastificadas. Já na figura 4 temos a demonstração da atenuação das forças dipolos pela adição de ftalatos, que promovem alteração das propriedades físicas do polímero, é a redução de sua transição vítrea.

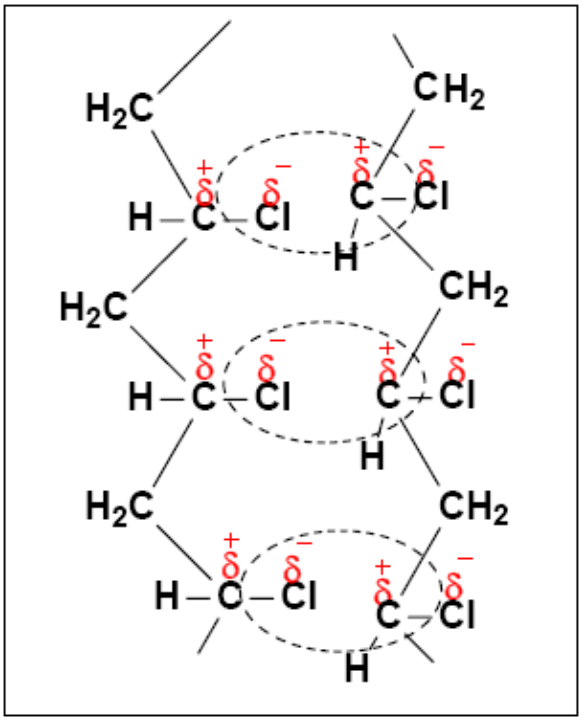

Figura - 3 Esquema do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias do PVC[1].

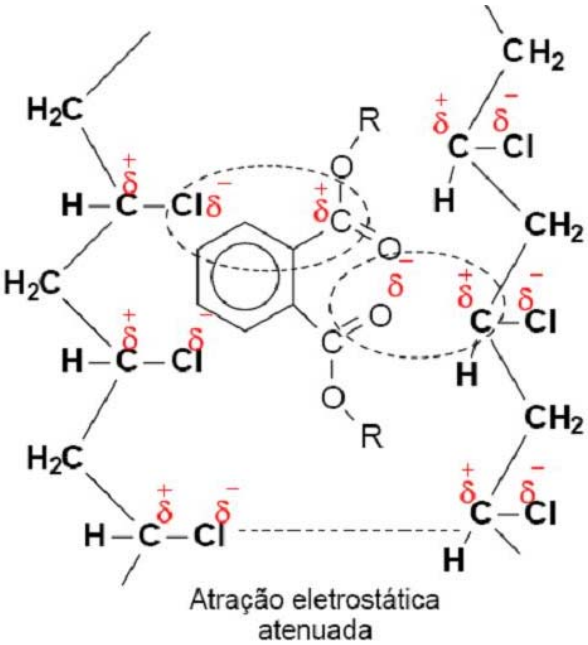

Figura - 4 Esquema do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias do PVC, após a adição do plastificante[1].

I.3. Principais aplicações

Pode-se citar como principais aplicações do PVC e de suas formulações, vários segmentos presentes no mercado, abaixo relacionados.

I.3.1. Embalagens

O uso como material de embalagem é devido ao seu excelente comportamento na formação de filme e ao fato de exibir baixo coeficiente de permeação para certos gases, o que evita ou reduz o contato do ar ou umidade com o produto que está sendo protegido.

I.3.2. Calçados

No segmento de calçados, o PVC surge como excelente opção para a confecção de solados e outros componentes, expandidos ou compactos, com os quais podem ser produzidas tanto sandálias, inteiramente moldadas em uma única etapa, quanto calçados mais sofisticados nos quais acabamentos elaborados como transparência ou brilho podem ser dosados mediante a correta formulação do material[(1)].

I.3.3. Construção civil

As aplicações diretamente ligadas à construção civil que abordam: tubos, conexões, perfis, fios e cabos somam aproximadamente 65,8% da demanda total de PVC no Brasil, para o ano de 2007. Nessas aplicações o PVC mostra excelente relação custo-benefício, confrontado com materiais concorrentes como a madeira, metais e cerâmicas, além de apresentar vantagens facilmente perceptíveis em quesitos fundamentais como comportamento anti-chama, resistência ao intemperismo, isolamento térmico e acústico, facilidade de instalação, baixa necessidade de manutenção e excelente acabamento e estética. A Figura 5 ilustra os principais mercados, os quais o PVC tem participação no Brasil.

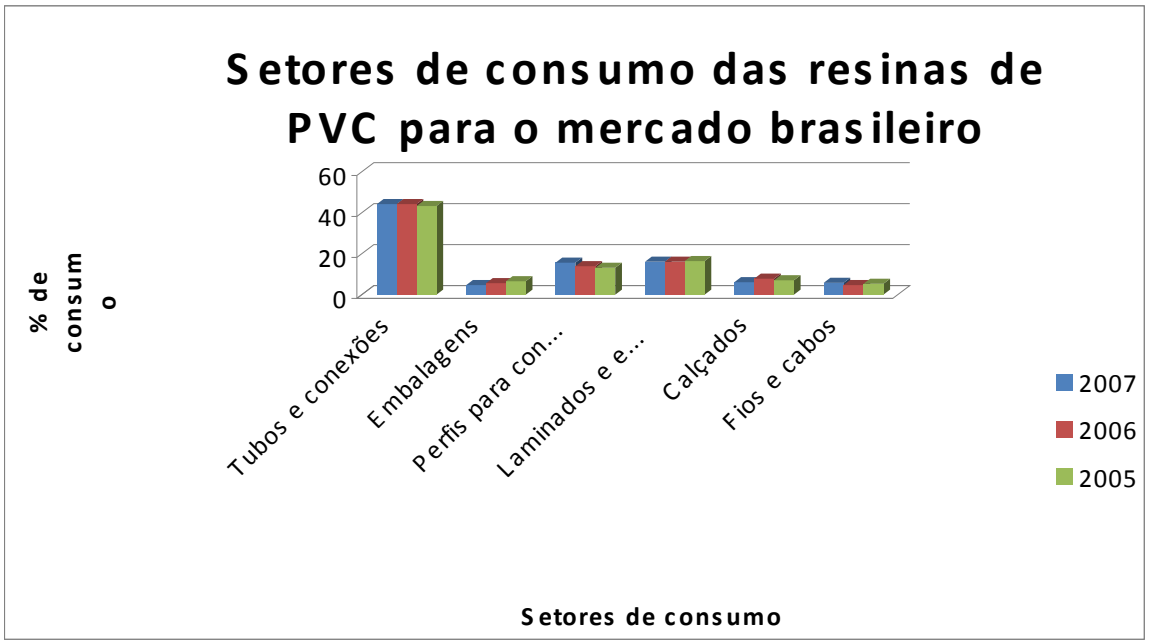

Figura - 5 Principais aplicações do PVC no Brasil [7].

I.4. Mecanismo de degradação do PVC

O ciclo de vida útil para produtos elaborados com a resina de PVC é de 2 a 100 anos para 88% da resina produzida. A exposição do PVC, sem a adição de estabilizantes ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode, dependendo da intensidade e do tempo de exposição, causar a desidrocloração do polímero, que envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica. Conseqüentemente, este processo é acompanhado pela formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração de branco para amarelo, chegando até o marrom escuro[8]. O que pode causar uma redução no tempo de vida dessa resina.

O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de ligações duplas conjugadas formadas nesse processo, como mostrado na Figura 6.

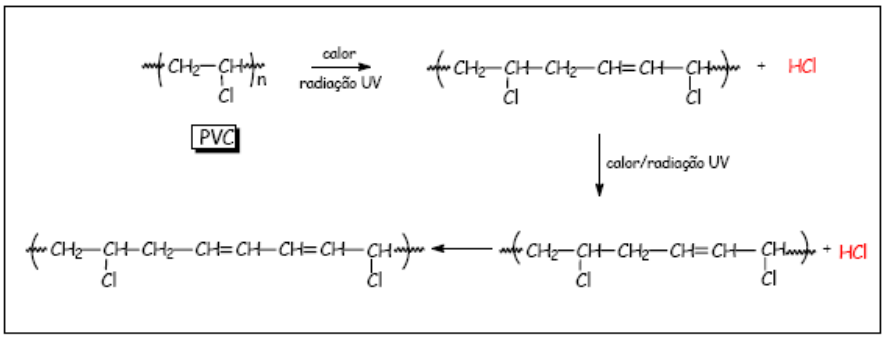

Figura - 6 Mecanismo de degradação do PVC e suas etapas [1].

I.5. Modificação do PVC

O PVC oferece grandes possibilidades de modificação química, por apresentar uma estrutura molecular polialogenada. Para modificar as propriedades específicas do polímero, várias reações podem ser feitas, o que conduz a um aumento no número de aplicações[9-12].

A modificação da superfície de um polímero pode ser alcançada por meio de vários processos químicos ou físicos, sendo que as técnicas mais comuns envolvem descarga elétrica, reações químicas, deposição de metais e tratamento térmico[13]. Foi reportado, que o PVC pode ser usado como material de membrana para a separação de gases quando o polímero é quimicamente modificado. Utilizando agentes de modificação apropriados, tanto a permeabilidade quanto a seletividade da membrana para diferentes gases, podem ser significativamente aumentadas[14].

A modificação do PVC pode ser geralmente, alcançada por reações de substituição nucleofílica dos átomos de cloro, embora a reatividade do PVC seja diferente daquela apresentada para compostos análogos de baixa massa molar, em que simples reações de substituição ocorrem. Em vez disso, a eliminação é favorecida, ocorrendo a formação de duplas ligações consecutivas, resultando em um produto de coloração escura[9,10].

Agentes de modificação apropriados são caracterizados por um forte caráter nucleofílico, embora sua basicidade deva ser baixa para evitar desidrocloração. Paralelamente a essas reações, outro tipo pode ocorrer, que é a reticulação das cadeias

poliméricas. Para evitar a reticulação, a reação de modificação deve ser feita com uma molécula bifuncional seletiva em que somente um sítio reativo reage com o polímero[10].

Uma das possibilidades de modificação do PVC consiste na sua desidrocloração, produzindo, desta forma, PVC desidroclorado (DPVC). A transformação do polímero original (PVC), no produto desidroclorado (DPVC) é interessante tanto pelo fato de ampliar a possibilidade do seu uso como produto de partida para diversos tipos de modificação química, como também por reduzir uma possível toxicidade atribuída à presença do cloro.

O DPVC pode ser obtido via térmica, fotoquimicamente por radiação ionizante ou por catálise básica em solução. Isto resulta na eliminação de HCl e ocorre mudança na coloração do polímero. Os sistemas de desidrocloração reportados necessitam de um longo tempo de reação ou de aparatos especiais. Foi reportado[9], em 2001, que o sistema KOH-polietilenoglicol(PEG/ 400g/mol)-THF foi utilizado para a desidrocloração do PVC, a 50 ^{0}C e tempo de reação de 1 hora**.** Este é um sistema simples e pode alcançar dependendo das condições experimentais 98% de desidrocloração.

I.5.1. Modificação do PVC na literatura recente

A literatura apresenta inúmeros processos para modificação química do PVC , pela substituição do seu átomo de cloro por outros grupos que possam alterar suas características e possibilitando que o polímero modificado seja empregado novamente com uma nova função.

Sob este aspecto, pela alteração estrutural pode obter-se uma nova aplicação em relação à aplicação de origem , é isto é o que determina a métodologia de reciclagem química.

Recentemente foi reportado na literatura por Fu e colaboradores a sulfonação de membranas de compósitos formados entre o PVC com poliestireno, onde investigou-se a performance da membrana sulfonada para fins de aplicação eletrolítica[15].

Vinhas, G. M. e colaboradores[16], com a intenção de estudar as propriedades de PVC quimicamente modificado, reportou a possibilidade de se obter derivados do PVC contendo grupos alquila e benzila como substituintes da cadeia principal sem que se observe reação de eliminação. Estes processos são interessantes do ponto de vista de novas aplicações no campo da reciclagem química de polímeros e podem ser empregados em trabalhos futuros envolvendo o PVC.

I.6. Reciclagem

Nos dias atuais uma das crescentes necessidades ambientais e econômicas é encontrar formas viáveis de se reciclar materiais. Grande parte dos materiais a se reciclar são polímeros. O PVC, em específico , é 100% reciclável, sendo um bom candidato do ponto de vista dos processos de reciclagem primária e secundária (reciclagem mecânica). Entretanto devido ao fato deste polímero apresentar desidrocloração térmica processos de reciclagem químicos que envolvam a remoção do cloro no meio reacional , com o produção de cloreto ao invés do gás cloro são ambientalmente mais adequados e permitem a produção de um material com novas propriedades. A reciclagem do PVC rígido cresceu de 9,1% em 2005 para 9,3% em 2007, já o flexível este crescimento foi ainda maior, partindo de 18,3%, em 2005, para 19,6 % em 2007[7]. Este fato, por si só, já seria um incentivo a programas de coleta seletiva imediata, o que permitiria a obtenção de resíduos recicláveis, como o PVC, com menor quantidade de impurezas, elevando seu valor de mercado[17].

Na Figura 7 são mostradas de forma sintetizada os processos de reciclagem comumente empregados na recuperação de polímeros, e em especial para o PVC.

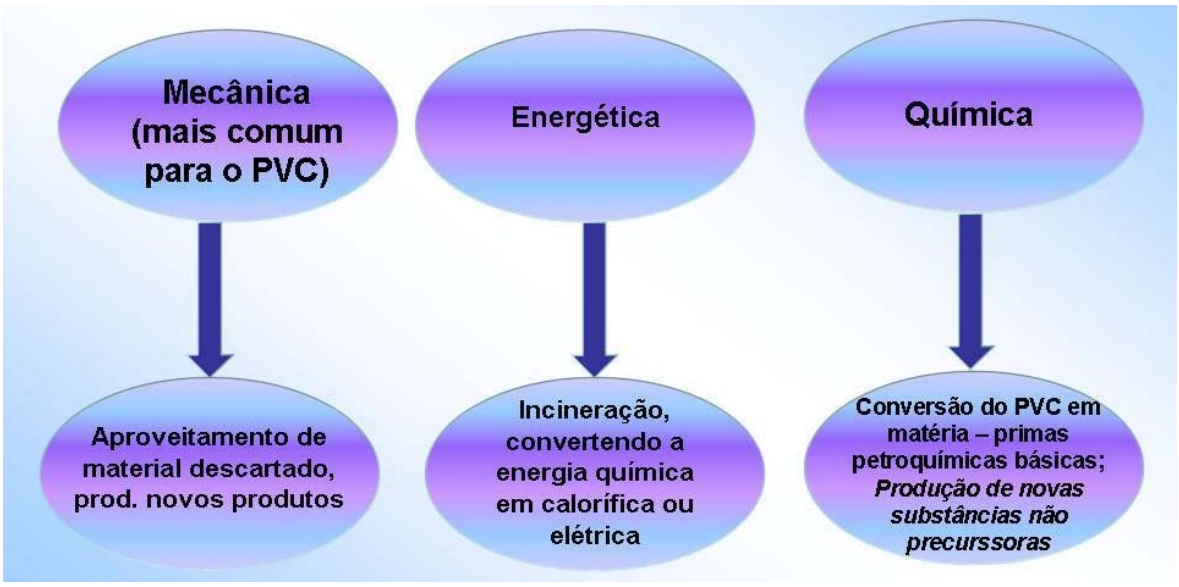

FIGURA – 7 Processos de reciclagem, mais comuns, para o PVC

Dentre as formas de reciclagem[1], destacam-se:

I.6.1. Reciclagem mecânica

Consiste na combinação de um ou mais processos operacionais, como re fusão, por exemplo, para aproveitamento do material descartado, transformando-o em material apto para a fabricação de novos produtos. Quando o material descartado é proveniente de aparas de indústrias de transformação denomina-se reciclagem primária, enquanto que, no caso de material pós-consumo retirado do resíduo sólido urbano, o processo é denominado reciclagem secundária[1].

I.6.2. Reciclagem energética

Consiste na compactação dos resíduos e subseqüente incineração, convertendo a energia química contida nos mesmos em energia calorífica ou elétrica. Os gases gerados nesse processo são tratados para reduzir o impacto sobre a atmosfera, enquanto as cinzas resultantes do processo de incineração são dispostas em aterros.

I.6.3. Reciclagem química

Consiste em processos tecnológicos de conversão do resíduo de PVC em matérias-primas petroquímicas básicas ou ainda na produção de novas substancias que não sejam as precursoras do poli(cloreto de vinila). Esta última citada é a forma que mais será abordada para o enfoque deste trabalho.

Capítulo II. Objetivo

O objetivo deste trabalho consiste:

- ⇨ Reciclar quimicamente do poli(cloreto de vinila) – PVC proveniente de tubos e conexões, descartados pela construção civil;
- ⇨ Modificar o polímero quimicamente através de reações de desidrocloração e tratamento com ácido sulfúrico;
- ⇨ Produzir a partir do polímero modificado uma resina de troca iônica catiônica.

Capítulo III. Experimental

III.1. Materiais

Policloreto de vinila (PVC), proveniente de tubos e conexões, descartados da construção civil, foram lavados em água destilada e secos, por 24 horas, a temperatura ambiente (27°C). Posteriormente ,o polímero, foi triturado obtendo-se como produto final como ilustrado na Figura 8.

FIGURA - 8 Tubo de PVC descartado pela construção civil.

Tetrahidro furano (THF), poli(etileno glicol) com massa molecular de 400 g/mol (PEG - 400) e com massa molecular de 1500 g/mol (PEG – 1500), ácido sulfúrico concentrado, álcool etílico e cloreto de sódio (NaCl). Hidróxido de potássio (KOH) 89% e etanol (C_2H_5OH). Todos os materiais foram fabricados pela Vetec. Todos os processos, como a preparação dos materiais, reações e secagem, foram feitos em recipiente aberto à temperatura ambiente.

III.2. Procedimentos experimentais

III.2.1. Reações de desidrocloração

O processo de desidrocloração foi realizado a partir de uma adaptação dos trabalhos de Guo e colaboradores[8,9].

O processo de desidrocloração foi realizado com o uso do polietileno glicol (PEG) como um catalisador de transferência de fase, com a intenção de verificar a atuação dos catalisadores, PEG massas molares 400 e 1500 g/mol foram usados nos ensaios iniciais. O procedimento para a preparação dos meios reacionais foi o mesmo independente da amostra de PEG usada. A solução foi produzida empregando-se THF, PVC e PEG em uma proporção de 20:1:2 (m/m). Esta solução foi lentamente adicionada sob a superfície de uma solução aquosa de KOH (40%, m/m) sendo este sistema mantido em repouso por 24 horas.

Após este período, um filme marrom escuro foi formado sob a fase aquosa. Este filme foi posteriormente lavado com água destilada até que o pH do filtrado atingir 5 e com última lavada com etanol, e seco.

Como será observado no tópico de resultados e discussão, o melhor desempenho quanto a desidrocloração foi observado quando o PEG 400 foi empregado como catalisador. Por isso este passou a ser empregado em todos os outros processos avaliados nesta dissertação.

Assim, duas outras amostras foram produzidas com PEG – 400, usado como agente de transferência de fase, preparados com mesma composição do produto DPVC – A. Entretanto, duas destas, tiveram uma diferença quanto a produção, ambas foram produzidas sob agitação magnética (DPVC – C), empregando um agitador magnético Macro Q – 241 Quimis. Para a amostra (DPVC – D), o tempo de reação foi reduzido para 15 minutos.

A Figura 9 apresenta de forma resumida o fluxograma do processo de desidrocloração.

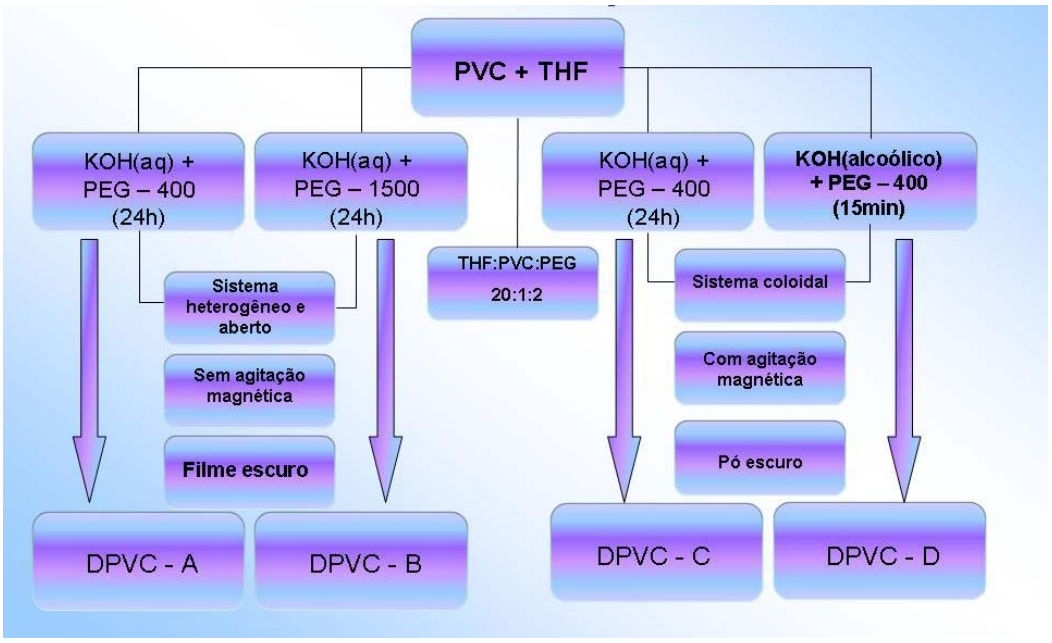

FIGURA – 9 Processos para desidrocloração do PVC produzindo os materiais DPVC – A, DPVC – B, DPVC – C e DPVC – D.

Uma quinta amostra foi preparada e identificada como DPVC – E. Esta foi preparada, adaptado pelo trabalho de Lin Guo e colaboradores[9]. Este material foi preparado pela adição a PVC/THF (1:20 m/m) a uma solução alcoólica de KOH (1:1 mol/mol), como mostrado no Figura 10.

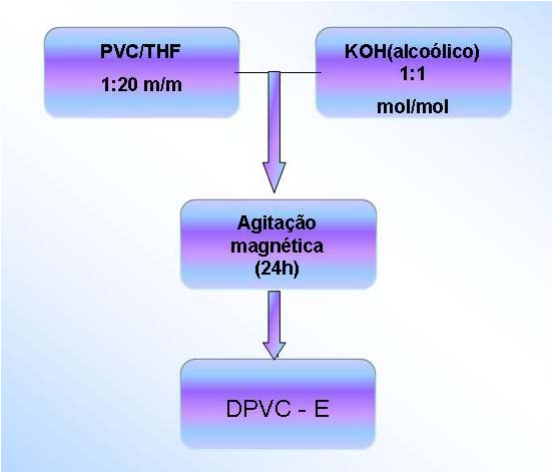

FIGURA – 10 Processo para desidrocloração do PVC produzindo o material DPVC – E.

Este sistema foi deixado sob agitação por 24 horas. Após este período, o produto foi lavado com água destilada e etanol para remoção do KOH residual e seco.

III.2.2. Tratamento com ácido sulfúrico

As amostras DPVC – A, DPVC – B, DPVC – C, DPVC – D e DPVC – E foram tratadas em ácido sulfúrico concentrado por 24 horas. Após este período o material foi lavado com água destilada até que o filtrado chegasse a pH 5. Atingido este pH o material foi lavado com etanol anidro para a retirada de solventes e ácido sulfúrico adsorvido na estrutura das resinas que assim passaram a ser identificadas como SDPVC – A, SDPVC – B, SDPVC – C, e SDPVC – E, respectivamente, como mostrado no Figura 11.

A amostra D foi produzida através do tratamento de uma suspensão produzida durante a desidrocloração DPVC-D, assim o material foi mantido sob agitação com ácido sulfúrico durante 24 horas, como mostrado na figura 11. Após este período, este material, (DPVC – D), foi filtrado e lavado com água destilada, e seco.

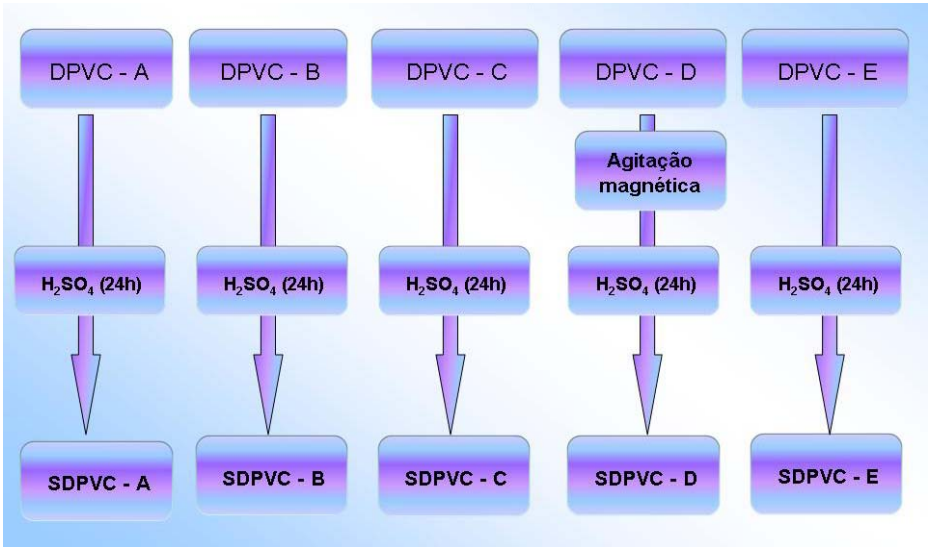

FIGURA – 11 Tratamento com ácido sulfúrico dos materiais DPVC – A, DPVC – B, DPVC – C, DPVC – D e DPVC – E, produzindo os materiais assim identificados como SDPVC – A, SDPVC – B, SDPVC – C, SDPVC – D e SDPVC – E.

III.3. Caracterização das amostras

III.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

As amostras desidrocloradas de PVCs (DPVC) e as sulfonadas (SDPVC) foram todas caracterizadas pelo método de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier, usando um equipamento Perkin Elmer Spectrum 1000, objetivando a observação da evolução das modificações química dos polímeros.

O material produzido foi macerado com KBr em uma mistura de 1:100 (m/m). Os espectros na região do infravermelho foram registrados com uma resolução de 4 cm^{-1} e 28 varreduras. O material não modificado, provenientes de tubos e conexões, foi analisado na forma de membrana. Estas membranas foram preparadas pela solubilização do PVC em THF e posteriormente evaporadas em uma superfície plana. Tudo feito à temperatura ambiente (25°C).

III.3.2. Espectrofotometria UV/ visível

Determinou-se a reflectância difusa para a amostra SDPVC com diferentes tempos de desidrocloração e diferentes solventes para o meio (aquoso e alcoólico), todas obtidas em um equipamento UV 2501PC, Shimadzu. Usou-se como referência Brometo de Potássio (KBr). Todas as amostras foram prensadas como pastilhas circulares. O intervalo de leitura compreendeu a faixa de 200 a 800 nm. Todos os dados foram transformados segundo a função de KubelKa Munk.

III.3.3. Análise termogravimétrica TGA

A curva de TGA para a amostra SDPVC - D foi obtidas pela análise das amostra em uma termobalança da TA instruments SDT cell, usando cadinhos de alumínio. Para as amostra SDPVC - D, foi analisada na forma de pó, o experimento foi

realizado usando uma taxa de 10ºC.min^{-1} sobre fluxo continuo de 70 mL.min^{-1} de nitrogênio. A perda de massa foi registrada a partir da temperatura ambiente até 600 ºC. Os experimentos de Análise Termogravimétrica foram realizados no Departamento de Química da UNESP de Araraquara -São Paulo, sob a supervisão do professor Dr. Sidney Ribeiro.

III.3.4. Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica (CTI) tem como objetivo estimar o valor de grupos ionizáveis da amostra, a qual foi expressa com o valor dos grupos por unidade de massa do material. O método de titulação foi usado para mensurar a capacidade de troca iônica[18]. As amostras desidrocloradas e tratadas com ácido sulfúrico (SDPVC – A e SDPVC – D) foram adicionados em 20 mL de solução de cloreto de sódio com concentração de 0,05 mol.L^{-1}. O sistema foi mantido sob agitação em um período de 24 horas, como apresentado na Figura 12.

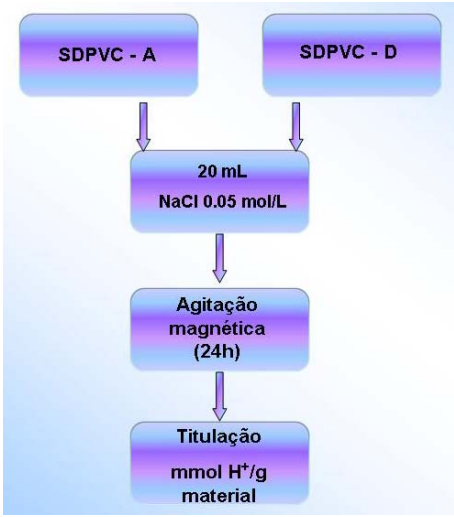

FIGURA – 12 Etapas para verificação da capacidade de troca iônica para os materiais SDPVC – A e SDPVC - D

Em seguida, ambos os sistemas foram titulados com uma solução de NaOH, padronizada com biftalato de potássio a uma concentração de 0,05 mol. L^{-1}. A capacidade de troca iônica foi calculada pelo numero de mols de H^+ trocados.

Capítulo IV. Resultados e discussão

IV. FTIR para PVC proveniente de tubos e conexões, não modificado

Para a análise dos principais grupos funcionais e da presença ou não de aditivos no PVC foi usada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Filmes de PVC obtidos a partir de tubos de conexões descartados foram produzidos e analisados. O resultado pode ser observado na Figura 13. As principais bandas observadas foram atribuídas de forma mais completa na Tabela 1.

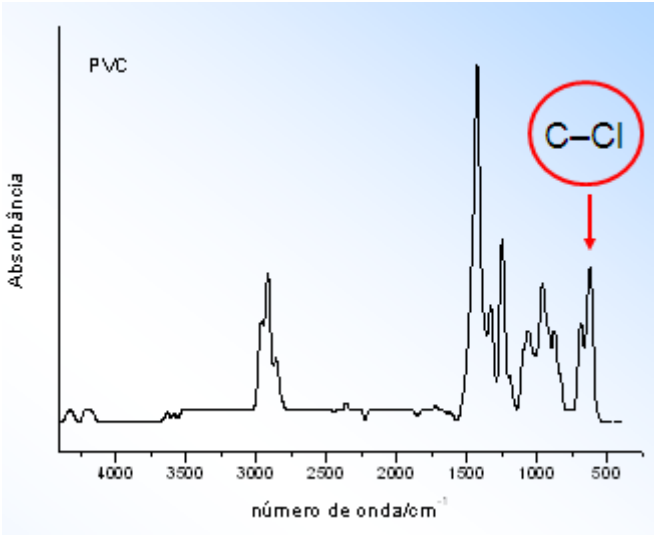

Figura - 13 Espectro para o PVC não modificado

Tabela 1. Atribuição das principais bandas de absorção na região do infravermelho para o PVC não modificado.

Número de onda/cm^{-1}	Atribuição
2915	Estiramento da ligação C – H
1421	Deformação CH_2
1247	Deformação angular fora do plano HC – Cl
688	Estiramento da ligação C – Cl
624	Estiramento da ligação C – Cl

A presença das bandas atribuídas na Tabela 1 confirma a estrutura química do PVC, além disto, a ausência de bandas na região entre 1800 a 1600 que podem ser atribuídas ao grupo carbonila (C = O) de ftalatos (ftalato de butila), por exemplo, indicam que o PVC dos tubos de conexão é rígido e não há a presença de plastificantes.

Esta região em particular e a região entre 1200 a 1000 cm^{-1} são importantes neste trabalho, pois a modificação química do PVC promoverá o aparecimento de novos grupos funcionais que modificaram o perfil dos espectros na região do infravermelho.

IV.1 Processo de desidrocloração

Embora ambas as condições (aquosa e alcoólica) favoreçam a formação dos materiais desidroclorados por eliminação, o meio alcoólico, favorece a retirada do próton simultaneamente ao outro grupo que no caso é o átomo de cloro. Isso ocorre por que a base forte estando em meio alcoólico tende a formar um alcóxido de potássio (neste caso). A reação inicia-se pelo ataque do íon alcóxido ao carbono β (beta) usando seu par de elétrons para formar uma ligação com ele. Ao mesmo tempo, o par de elétrons da ligação C-H β começa a se mover para se transformar na ligação π de uma dupla, e o cloro começa a sair com os elétrons que o ligavam ao carbono α. No final da reação, a dupla ligação está totalmente formada. Os outros produtos serão água e o íon cloreto[20], como mostrado na Figura 14.

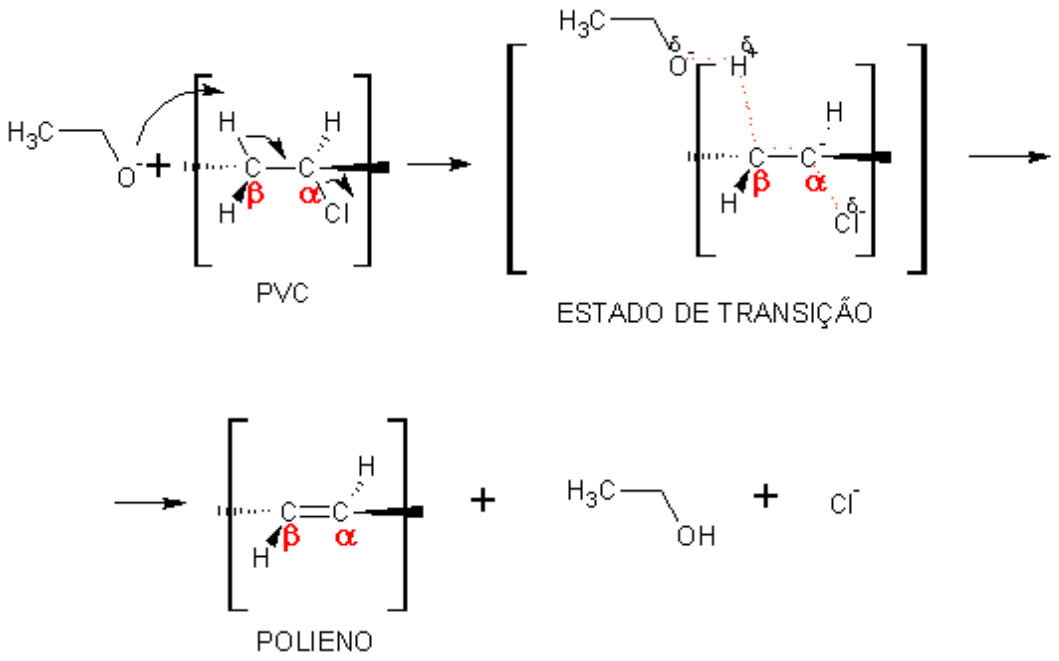

Figura - 14 Processo de desidrocloração por eliminação[20].

Usualmente, as reações de eliminação e reações nucleofílicas competem uma com a outra. Mas nas condições mencionadas, (meio alcoólico), a eliminação é predominante. Apesar de polímeros halogenados, como poli(cloreto de vinila), mostrar uma estrutura semelhante ao haletos de baixa massa molecular, alguns fatores importantes influenciam na competição entre as reações de substituição nucleofílicas, apresentada esquematicamente na Figura 15 e de eliminação, apresentada na Figura 14: diferenças físicas tais como massa molecular, a força das interações entre as macromoléculas em solução, o uso de diferentes solventes nucleofílicos e as diferenças das polaridades dos polímeros.

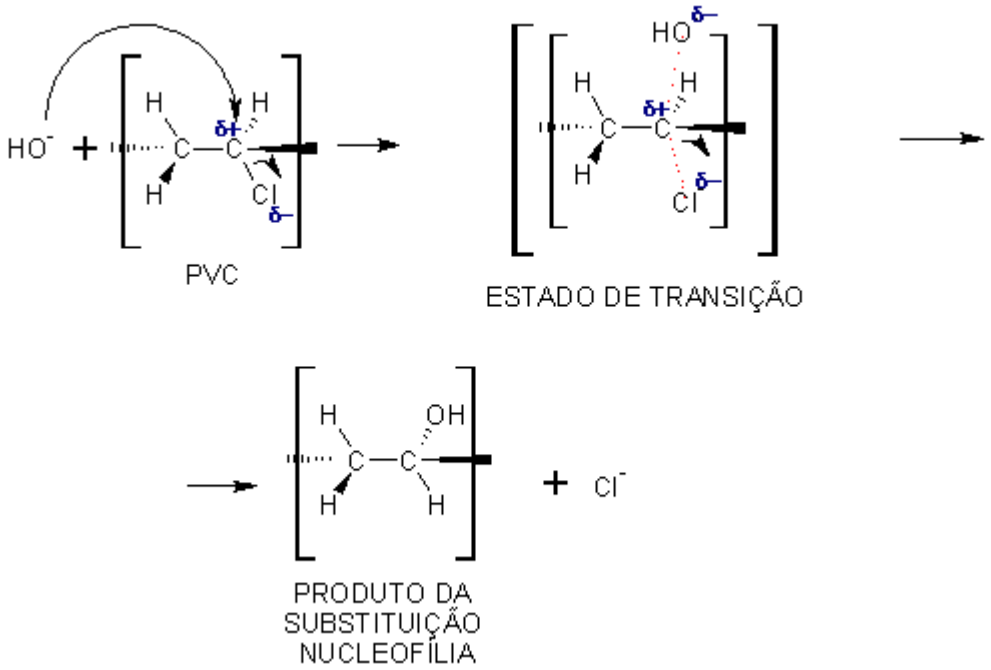

FIGURA – 15 Reação de substituição em meio aquoso, para o PVC[20].

A metodologia de desidrocloração foi estudada para produzir um intermediário adequado para o PVC modificado. O FTIR para as amostras de PVC desidroclorado (DPVC) são apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18.

A Figura 16 apresenta o espectro de infravermelho para as amostras DPVC-A e DPVC – B. A amostra DPVC – A apresenta uma redução na intensidade das bandas 692 cm^{-1} e 624 cm^{-1}, quando comparadas ao espectro do PVC não modificado apresentado na na Figura 13. Esta diminuição na intensidade e mudança no perfil está relacionada a remoção parcial de cloros**.** Um fato que confirma de forma significativa a reação de desidrocloração é o aparecimento de novas bandas em 1617 e 1005 cm^{-1}. Estas bandas estão relacionadas ao aparecimento de duplas ligações na estrutura da molécula e são atribuídas a formação de um polieno[8,21]. Outro importante aspecto para a caracterização deste produto é a cor apresentada durante e após o processo de desidrocloração que mudam de amarelo para marrom avermelhado até apresentarem uma coloração escura. Estas cores

indicam o progresso da reação fato reportado por Guo e colaboradores, em trabalho semelhante [8,9].

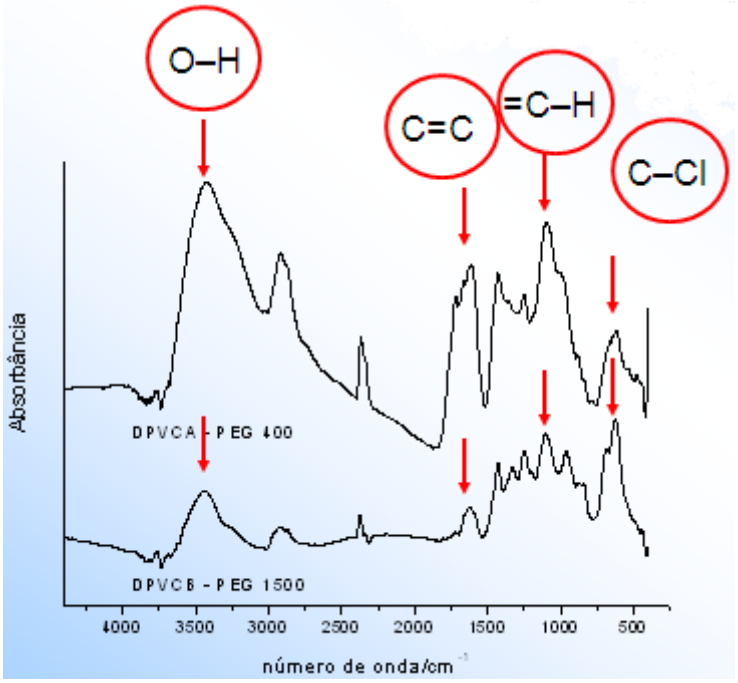

Figura - 16 FTIR espectro do PVC desidroclorado DPVC – A e DPVC – B

Na Tabela 2 são apresentadas a atribuição das principais bandas na região do infravermelho observadas para as amostras de PVC desidrocloradas.

Acompanhada a formação de duplas ligações, observa-se o aparecimento de outras bandas em 1717 cm^{-1} associada a presença de grupos carbonila devido a possível oxidação parcial do produto e em 3400 cm^{-1} a qual é atribuída ao estiramento da ligação O–H devido, provavelmente, a ocorrência de reação de substituição. Isto indica a existência da competitividade entre o processo de eliminação e de substituição nucleofílica. Isto mostra que o produto apresenta uma estrutura química heterogênea.

Tabela 2. Principais bandas de absorção na região do infravermelho observadas para as amostras de PVC após modificação durante o processo de desidrocloração.

Numero de onda/cm^{-1}	Atribuição
3500 – 3400	Estiramento O – H
1760 – 1700	Estiramento C = O
1640 – 1550	Estiramento C = C
1010 - 950	Deformação fora do plano do grupo =C – H

A amostra DPVC – B apresenta algumas das bandas de absorção observadas para a amostra DPVC – A, como pode ser observado na Figura 16. Entretanto tanto a intensidade como o perfil é diferente. Este fato pode ser confirmado na análise das bandas em 692 e 624 cm^{-1} onde a maior intensidade destas em comparação a amostra DPVC – A é um indicio de que o processo de desidrocloração na amostra DPVC – B é menos efetivo. Entretanto, a presença das bandas em 1624 e 982 cm^{-1} é uma prova da formação de duplas ligações e mostram que o processo ocorre mesmo que de forma menos efetiva . A presença da banda em torno de 3400 cm^{-1}, atribuída a presença do grupo hidroxila indica também a formação de produtos de substituição. Um aspecto marcante nesta amostra (DPVC – B) é a menor extensão das reações de oxidação o que pode ser observado pela ausência da banda referente a presença do grupo carbonila C = O atribuída na Tabela 2. O fato de que a amostra DPVC – A apresenta maior conversão para a reação de desidrocloração mostra que o uso do PEG 400 como catalisador de transferência de fase é mais eficiente e por isso este foi empregado nos outros processos avaliados durante este trabalho.

A formação de filme durante o processo de desidrocloração é interessante do ponto de vista da aplicação considerando a possibilidade de se empregar o polieno devido sua possível atividade eletroquímica, na produção, por exemplo, de baterias recarregáveis[8]. Para o uso deste material como intermediário, no entanto a formação de filme não é importante e por isso o procedimento de desidrocloração foi realizado em recipiente fechado, para prevenir a rápida evaporação do solvente, esta foi uma adaptação do processo de Guo , já que o intuito do trabalho não seria trabalhar com o desidroclorado.

Após 24 horas, a fase orgânica mostrou uma coloração vermelho amarronzada devido a desidrocloração do PVC em uma solução de THF viscosa, esta amostra foi denominada DPVC - C.

Um aspecto similar foi observado para as amostras tratadas por 15 minutos (DPVC – D) com a apresentação de uma coloração mais intensa que aquela observada para a amostra tratada por 24 horas (DPVC – C), o que deve estar associado ao fato que a amostra DPVC – D apresentar maior conversão para a reação de desidrocloração. Comprovando que o meio alcoólico, onde a amostra DPVC – D for preparada, contribuiu mais para a eliminação do que o meio aquoso, meio no qual a amostra C foi preparada.

Este fato pode ser confirmado através dos espectros na região do infravermelho para as amostras apresentados na Figura 17. A amostra DPVC – C apresenta as bandas em 3400, 1720, 1640, 1564 e 1010 cm^{-1}. Como já citado anteriormente a presença destas absorções indica a formação de um intermediário de natureza heterogênea fragmentos substituídos (banda O – H) e com a formação de produtos de eliminação (bandas em 1640, 1564 e 1010 cm^{-1}). É importante salientar que a presença de bandas intensas em 1564 e 1010 cm^{-1} indica o aumento na conversão do processo de desidrocloração, além disto, o deslocamento destas bandas é uma indicação da presença de conjugações com o aumento no número de duplas ligações, uma vez que a banda associada ao estiramento da ligação C=C em um sistema conjugado tende a aparecer em baixas freqüências, e o comportamento oposto é esperado para a banda associada à deformação da ligação = C – H que tende a deslocar para freqüências superiores[10]. Embora o processo de desidrocloração tenha sido efetivo a amostra apresenta oxidação que pode ser observada pela presença de uma banda de média intensidade em 1750 cm^{-1}.

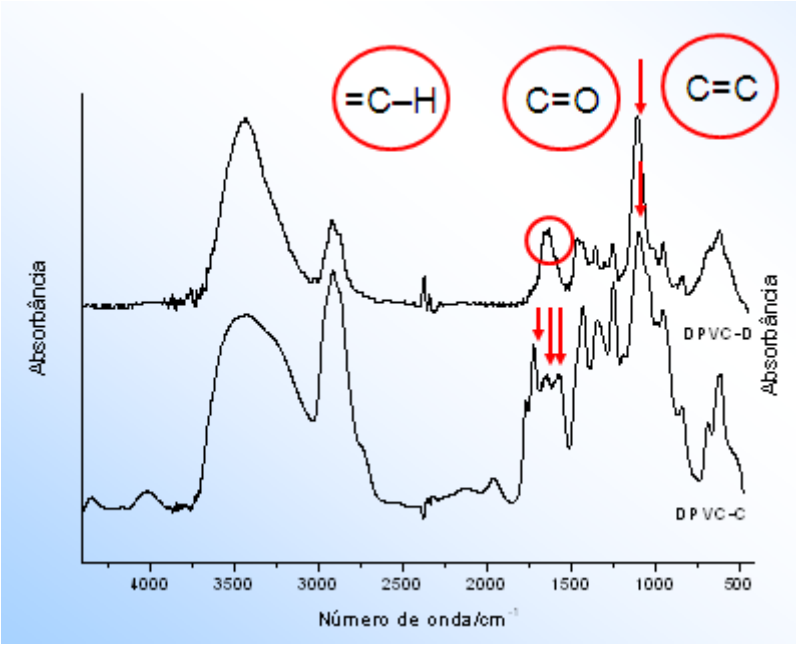

Figura – 17 Espectro FTIR do PVC desidroclorado com PEG 400: DPVC – C (24h , com agitação) e DPVC – D (15 minutos, com agitação)

O padrão do espectro FTIR da amostra DPVC – D é similar ao visto para a amostra DPVC – C, exceto pela região de 2000 cm^{-1} a 1500 cm^{-1}, onde apenas um pico de média intensidade é observado para a amostra DPVC – D. O processo de desidrocloração é confirmado pela presença das bandas em 1634, 1105 e 1012 cm^{-1}. Entretanto, em comparação a amostras DPVC – C a conversão do processo de desidrocloração é menor, uma vez que esta amostra não apresenta a banda em 1564 e a banda em 1010 cm^{-1} se apresenta apenas como um ombro. Um aspecto importante é a ausência da banda associada ao estiramento da ligação C=O que indica uma baixa oxidação da amostra.

O hidróxido de potássio é um forte nucleófilo que tem sua solubilidade limitada em solventes orgânicos. O uso do PEG como catalisador permite que a reação de eliminação ocorra e simultaneamente a esta, observam – se reações de substituição nucleofílica e oxidação. Tendo como objetivo a evolução do processo de desidrocloração sem PEG, o nucleófilo foi solubilizado em etanol. Apesar de o etanol ser um solvente prótico, sua constante dielétrica é menor que a da água o que tende a melhorar a interação entre a fase

PVC/THF e o sistema KOH/ etanol. O espectro FTIR para o material desidroclorado DPVC – E é mostrado na Figura 18.

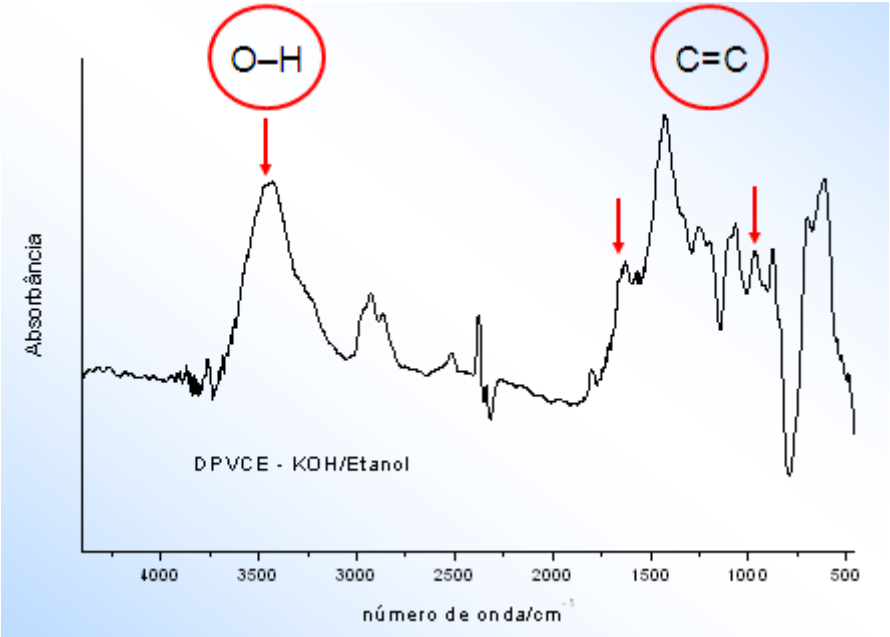

Figura – 18 Espectro FTIR da amostra DPVC – E (KOH/ etanol).

A amostra DPVC – E apresentou uma coloração amarelo amarronzada com 24 horas de reação. A reação de eliminação é evidenciada pela presença das bandas em 1628 e 970 cm^{-1}. Entretanto, o espectro FTIR para estas amostras mostrou uma baixa resolução, alguns picos não bem definidos criando algumas bandas largas com baixa definição. Este aspecto é diferente frente aos espectros FTIR observado para as amostras desidrocloradas com a presença do PEG- 400, a presença da banda associada ao estiramento da ligação O–H indicando uma possível reação de substituição nucleofílica. Isto pode ser enfatizado devido a presença da banda 1066 cm^{-1}, atribuída para a deformação da ligação C-O. Outra importante informação obtida pela análise do espectro FTIR é a ausência da absorção para a banda relatada para os grupos carbonila, a qual são provavelmente devido a menor oxidação da amostra.

IV.2 Tratamento com ácido sulfúrico

A reação com alcenos de baixa massa molar é regiosseletiva, seguindo a regra de Markovnikov. Esta reação envolve o ataque de um próton, agente eletrófilo da reação, a ligação dupla do polieno, gerando um íon carbônio intermediário. A seguir o íon carbônio reage rapidamente com o nucleófilo disponível que é o grupo (-OSO_3H), como mostrado na Figura 19.

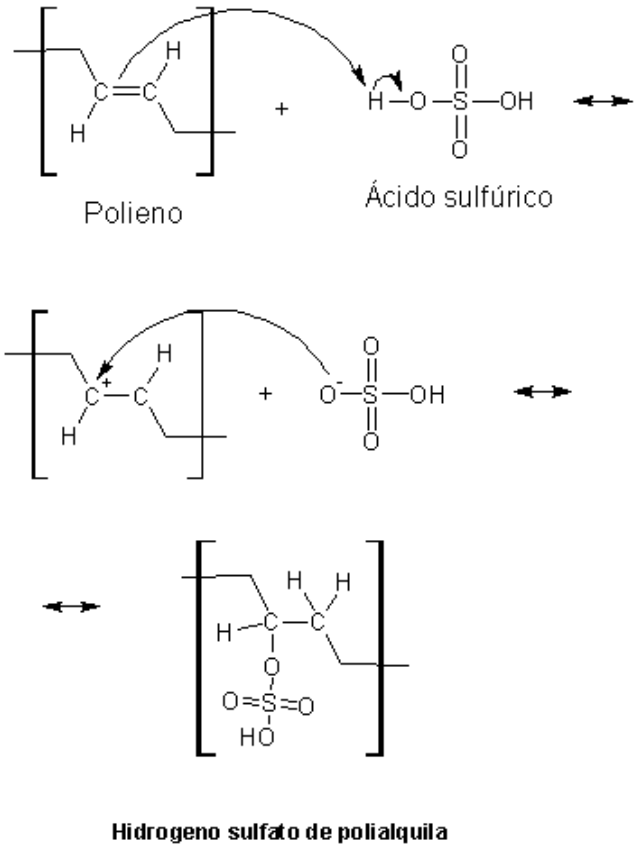

Figura – 19 Tratamento do polieno com ácido sulfúrico[20].

Para PVC desidroclorado, esta reação pode ser mais complicada. Isto foi observado nos itens anteriores, amostras desidroclorada apresentam duplas ligações, a qual dependendo do processo apresenta longas seqüências de conjugações como observado para a amostra DPVC – C. Ainda em relação aos espectros FTIR, para as amostras

desidrocloradas DPVC, mostrou a presença de grupos hidroxila, cloro e grupos carbonila. O polieno pode sofrer uma adição eletrofílica, a qual permite a formação de derivados sulfonados do PVC. A reação com ácido sulfúrico foi avaliada a partir das modificações dos espectros de infravermelho apresentados na Figuras 20 e 22.

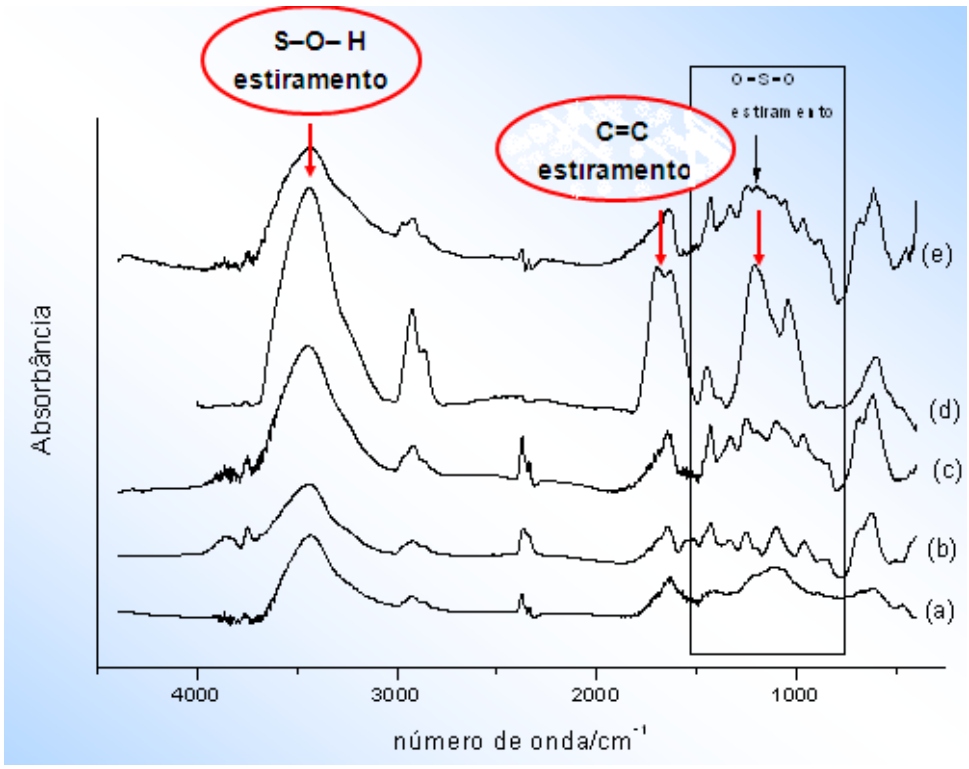

FIGURA – 20 Espectro de FTIR para as amostras desidrocloradas DPVC sulfonadas (a) SDPVC – A, (b) SDPVC – B, (c) SDPVC – C, (d) SDPVC – D e (e) SDPVC – E.

O processo de modificação química com ácido sulfúrico pode ser avaliado através da presença dos picos na região entre 1280 e 1080 cm^{-1}. A Figura 20 apresenta os espectros na região do infravermelho para as amostras tratadas com ácido sulfúrico após o processo de desidrocloração. Todos os espectros apresentam bandas na região citada, entretanto o perfil esperado nesta região para a amostra modificada com grupos sulfônicos ou sulfatos é

a presença de um conjunto de bandas sobrepostas e de elevada intensidade particularmente a banda associada ao estiramento do grupo $-SO_2$ em aproximadamente 1180 cm^{-1} [22]. Nesta região para a amostra SDPVC – A, Figs. 20(a) e 22(a), observa-se a presença das bandas em 1260, 1230 e 1180 cm^{-1} que não são bem definidas e aparecem sobrepostas. Outra característica é o fato que estas são relativamente intensas quando comparadas a outras bandas de absorção no mesmo espectro, estas características evidenciam a presença de grupos O=S=O na estrutura do PVC modificado. A presença de outras absorções em 3442 cm^{-1} e em 1630 cm^{-1} indica que o material além de sulfonado apresenta duplas ligações. Pela intensidade estas podem ter sido produzidas também a partir do tratamento com ácido sulfúrico em um processo competitivo entre a sulfonação, como proposto na figura 21 e a formação de novas duplas ligações durante o processo.

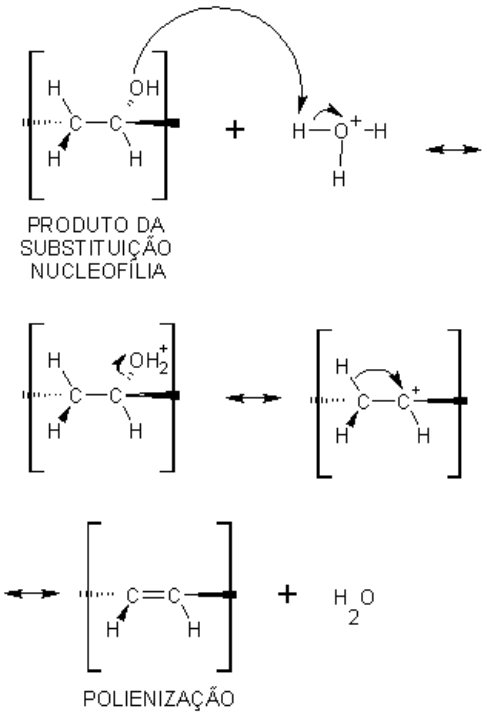

Figura – 21 Formação do polieno com o tratamento com ácido

Para a amostra SDPVC – B, a reação com ácido sulfúrico não foi efetiva, não se observa o mesmo conjunto observado para a amostra SDPVC – A. No espectro apresentado na Figura 20(b), observou-se um aumento na intensidade da banda em 1644 cm^{-1} e o aparecimento da banda em 1514 cm^{-1}. A presença da banda em 1514 cm^{-1} pode ser atribuída a formação de novas duplas ligações após o tratamento com o ácido sulfúrico e o deslocamento para menor número de onda (freqüência) pode indicar o aumento no número insaturações fazendo parte de um sistema conjugado (estrutura carotenóides). Esta banda não aparece para a amostra desidroclorada (DPVC – B) um claro indicio da formação destas ligações durante o tratamento com ácido sulfúrico.

A amostra SDPVC – C apresenta um espectro semelhante ao observado para a amostra B, entretanto, observa-se neste caso a presença de uma banda de média a baixa intensidade em 1178 cm^{-1} (Fig.22 (c)), a qual pode estar associada a presença do grupo $–SO_2$. Esta banda aparece como um ombro de intensidade mediana e pode indicar que o processo de sulfonação foi pouco efetivo.

A amostra desidroclorada por 15 minutos seguidos do tratamento com ácido sulfúrico (SDPVC – D) apresentou no espectro FTIR (Fig 20(d) e Fig. 22(d)) duas bandas de elevada intensidade em 1700 cm^{-1} referente a presença de grupos carbonila e em 1627 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C = C. Na região entre 1200 e 1100 cm^{-1} observa-se um conjunto intenso de bandas que podem ser separados em dois picos sendo que um deles está centrado em 1190 cm^{-1} Figura 22 (d). A presença desta banda pode estar associada a sulfonação. Este material além da sulfonação apresenta um novo conjunto de duplas ligações.

O espectro FTIR da amostra SDPVC – E apresentou um largo arranjo de bandas de 1280 cm^{-1} para 1080 cm^{-1} com ênfase para a banda em 1186 cm^{-1}, a qual evidencia a sulfonação do polímero.

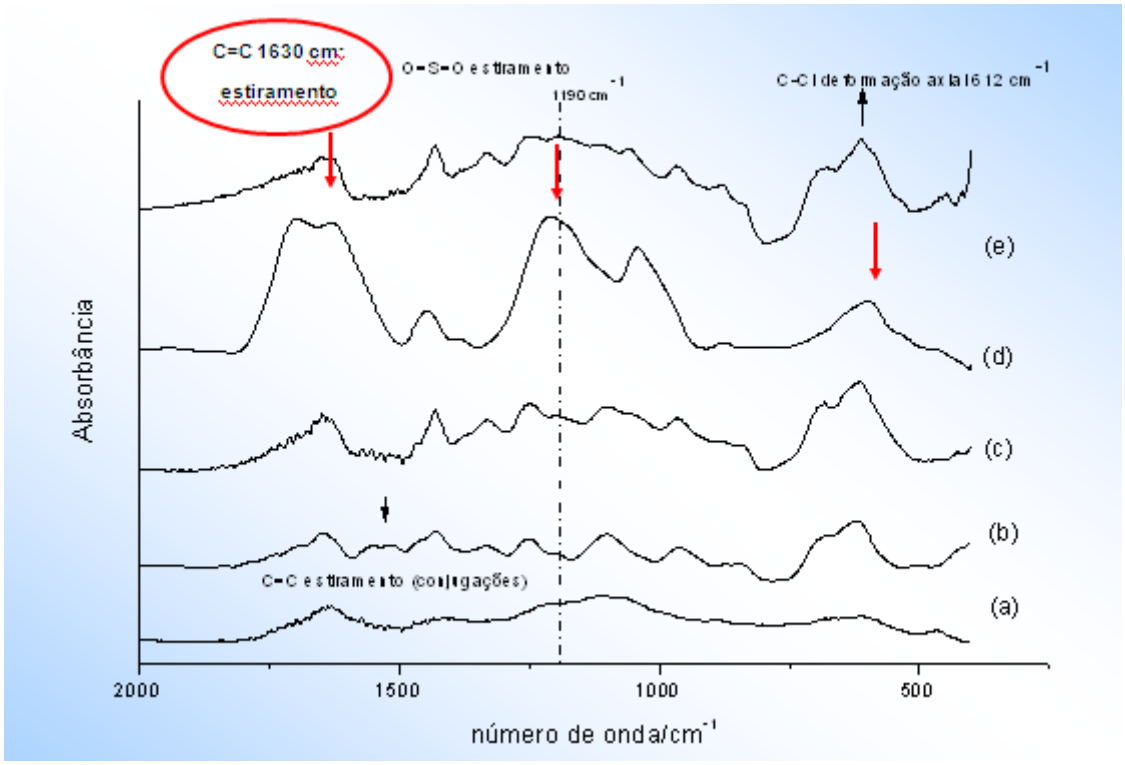

Figura – 22 Espectro do PVC sulfonado DPVC para a região entre 2000 e 400 cm^{-1}: (a) SDPVC – A, (b) SDPVC – B, (c) SDPVC – C, (d) SDPVC – D e (e) SDPVC – E.

Uma importante informação em relação aos espectros na Figuras 20 e 22 (a), (b), (c) e (e) é a presença da banda em 3440 cm^{-1} e 1640 cm^{-1}, a qual indica a presença de grupos hidroxilas e de duplas ligações, respectivamente.

IV.3 Mecanismo para o tratamento com ácido sulfúrico

As amostras de PVC mais efetivamente sulfonadas apresentaram uma estrutura inicial heterogênea com um compromisso entre formação de duplas ligações reativas, reações de substituição e oxidação, os principais exemplos são as amostras A e B. A amostra SDPVC – D após a reação com ácido sulfúrico, apresenta um grau intermediário de desidrocloração, sulfonação e oxidação, considerando que o tratamento com ácido sulfúrico pode levar a diferentes produtos sulfonados, de acordo com o meio que houve a

desidrocloração como mostrados anteriormente. Através da ocorrência de sulfonação, foi observada pela manutenção da banda associada ao estiramento da ligação C=C. Isto evidencia uma competitividade entre o processo de sulfonação e um novo processo de polienização do PVC modificado. Este processo mostrou ocorrer dependendo da presença de outros grupos funcionais, como o cloro que não foi totalmente removido da estrutura do polímero e os grupos hidroxilas que entram na estrutura por substituição nucleofílica. A explicação para a diferença na reatividade das amostras desidrocloradas em relação a sulfonação esta associada a conversão das reações de eliminação e substituição nucleofílica.

Indicações para esta proposta aparecem na literatura para outros polímero vinílicos com o álcool poli(vinílico) (PVA) polienizado. Os grupos de éster sulfônicos são introduzidos por uma reação de sulfonação com grupos hidroxilas remanescentes das unidades do álcool vinílico. O material produzido apresenta propriedades similares aquelas observadas neste trabalho[23].

IV.4 Análise dos espectros na região do UV/visível.

O aumento de conjugações no sistema pode ser observado na análise dos espectros na região do visível para a amostra SDPVC-D (desidroclorada por 15, 30 e 1440 minutos) e SDPVC-A após o tratamento com ácido sulfúrico por 24 horas. Os espectros estão apresentados na Figura 23.

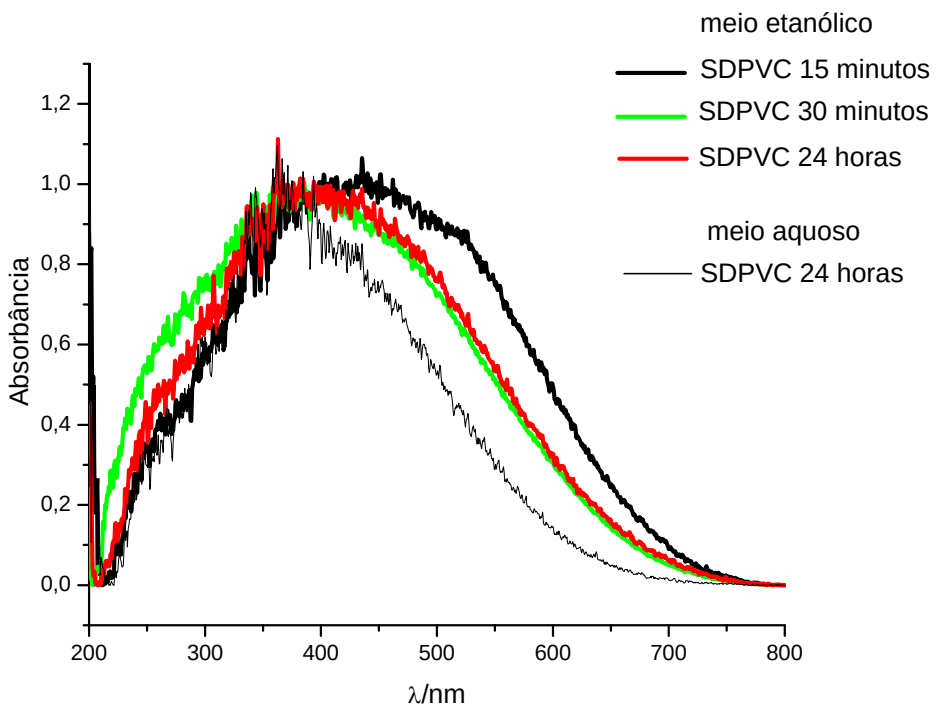

Figura - 23 Espectro na região do UV/visível para as amostras de PVC desidrocloradas em diferentes tempos e tratados com ácido sulfúrico por 24 horas.

Todas as amostras absorvem fortemente na região do visível, este fato mostra que o processo de desidrocloração anterior é eficiente na formação de estruturas poliênicas como confirmado através da análise dos espectros na região do infravermelho. Um aspecto importante é o fato de que a reação posterior com ácido sulfúrico aumenta a produção de duplas ligações e leva a formação de estruturas carotenóides. O indicio deste fato é o deslocamento da banda na região do visível em direção ao comprimento de onda de 500 nm associado à absorção de estruturas carotenóides $(-CH - CH-)_n$, onde n varia de 10 a 12 unidades[24]. Este processo, com o ácido sulfúrico, é mais eficiente para a amostra SDPVC – D 15 minutos, uma vez que como mostrado através da análise dos espectros de infravermelho esta amostra apresenta um grau de desidrocloração mediano quando comparado a outras amostras após o processo de desidrocloração. A mesma amostra

tratada por 24 horas (SDPVC- C) não apresenta o mesmo deslocamento em direção a banda em 500 nm. O balanço entre a produção de duplas ligações e da formação de um produto de substituição hidroxilado parece favorecer a reação posterior com o ácido sulfúrico na produção de um material sulfonado e polienizado, confirmando os resultados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho.

IV.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite acompanhar eventos térmicos associados a perda de solvente e decomposição térmica. No caso do PVC, o processo de desidrocloração térmica é acompanhado por remoção do cloro que é detectado pela perda de massa em função da temperatura durante o experimento. O processo leva a formação de HCl que é liberado e a produção de uma estrutura polienica. Este primeiro evento térmico ocorre por volta de 200 ^{0}C. Uma segunda etapa pode ser observada entre 350 a 450 ^{0}C onde processos de condensação, e reações de rearranjo da cadeia tem lugar levando ruptura das cadeias e formação de produtos de decomposição[25]. Isso pode ser observado na Figura 24.

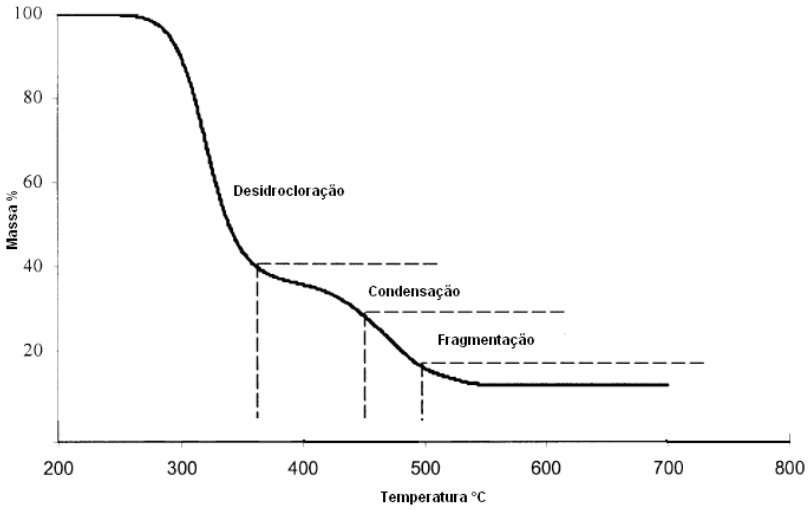

Figura – 24 Termograma para o PVC não modificado[25].

Para o PVC após a reação com ácido sulfúrico, devido a natureza heterogênea do produto observa-se perda de massa em todos os estágios e as regiões descritas para o PVC não modificado não aparecem de forma distinta, conforme pode ser observado na Figura 23 que apresenta a curva termogravimétrica para o PVC modificado (SDPVC – D). Este fato pode ser associado à estrutura heterogênea do produto uma vez que vários grupos funcionais estão presentes e existe ainda a possibilidade de formação de ligações cruzadas, que são observadas em sistemas desidroclorados termicamente.

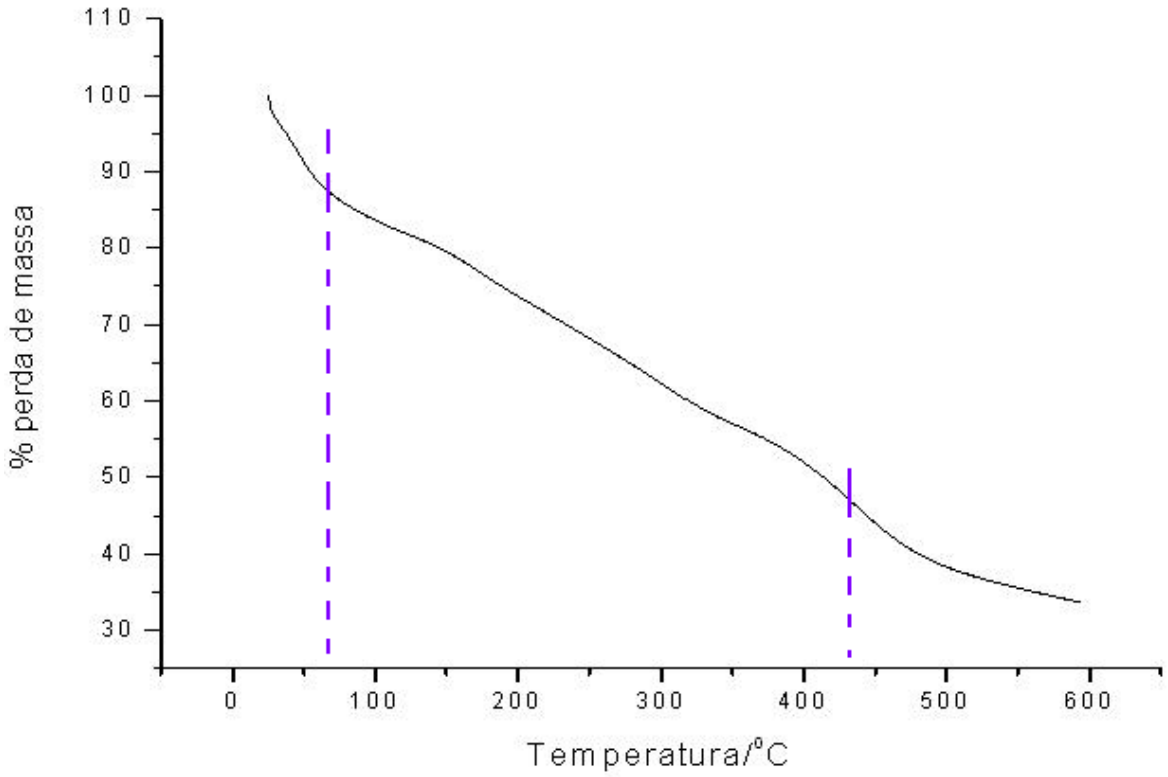

Figura - 25 Termograma para o PVC modificado.

Na Figura 23, observa-se um processo contínuo de perda de massa com o aumento da temperatura. Na fase inicial apenas 15% da massa é perdida e pode estar relacionada a saída de solvente pois ocorre em uma faixa de temperatura abaixo de 100^0C. Para temperatura acima de 150^0C o processo leva a eliminação do cloro remanescente na estrutura. Acima a 450°C, processos de rearranjo das cadeias podem ocorrer, levando a fragmentação do material com perda de massa associada ao processo de decomposição. Na temperatura de 600^0C observa-se um resíduo de cerca de 30% da massa que pode estar associado a produtos de decomposição e a presença de produtos com ligações cruzadas.

No próprio processo de desidrocloração químico é possível a ocorrência de ligações cruzadas. Este aspecto é ainda mais acentuado na desidrocloração térmica. Segundo Marongiu[25] e colaboradores as reações de Diels-Alder respondem por 60-70% da formação de ligações cruzadas durante o processo de desidrocloração do PVC. A possível formação de ligações cruzadas durante a desidrocloração e tratamento ácido do PVC pode estar associada a baixa solubilidade do material produzido e é um aspecto interessante na aplicação deste como um trocador iônico onde sua baixa solubilidade no meio é um requisito importante.

IV.6 Capacidade de troca iônica

A Tabela 3 mostrou os resultados para a capacidade de troca iônica, após a sulfonação. Foram avaliados os materiais SDPVC – A e SDPVC – D. Estes materiais mostraram uma maior modificação do espectro FTIR após a sulfonação. Ambas as amostras mostraram propriedades de troca iônica; entretanto, a amostra produzida SDPVC – D apresenta uma capacidade de troca iônica 64% maior que o material SDPVC – A, o que pode ser explicado pela existência de grupos carbonílicos e sulfônicos, dois sítios ativos para as propriedades de troca iônica.

Tabela – 3 Capacidade de troca iônica das amostras de PVC modificado.

Amostras	Capacidade de troca iônica (mmol/g)
SDPVC-A	0.401 ± 0.110
SDPVC-D	1.125 ± 0.021

Capítulo V. Conclusão

➔ Foi possível modificar quimicamente o PVC através da rota proposta;

➔ Os espectros na região do infravermelho mostraram, a evolução do processo do ponto de vista qualitativo, pois não deram dúvidas quanto ao fato que os produtos apresentaram propriedades distintas aos materiais originais como por exemplo a baixa solubilidade em THF;

➔ O material apresenta CTI promissor para a aplicação deste como uma resina de troca iônica.

Capítulo VI. Referências bibliográficas

1 - NUNES, L. R.; RODOLFO, A. Jr.; ORMANJI, W***, Tecnologia do PVC.*** São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002.

2 - NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A**. *Encyclopedia of PVC.*** V. 1, p. 271, New York: Marcel Dekker, 1976.

3 – SOUZAI, M. A.; PESSANI, L. A.; RODOLFO JR. A**.; *Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/argilas organofílicas,* Polímeros;**vol 16 n°4. São Carlos, 2006

4 - SCHWARZ, L. B.***, Reciclagem: Vida Longa Para Plásticos,*** Polímeros - Ciência e Tecnologia, out/dez, 1995.

5 - AGNELLI, J. A. M.; WIEBECK, H.; GUNTER, W.R.; SCHWARZ, L. ***Reciclagem de polímeros.*** Polímeros Ciência e Tecnologia, p 9-18, 1996'

6 – WHITE, D.M. ***Stereospecific Polymerization in Urea***., Journal of American Chemical Society, v. 82 (21), p. 5678-5685, 1960

7- www.institutodopvc.org, acesso 25/03/2009

8 - LIN GUO et at. ***High-quality polyene films prepared by poly (ethylene glycol)s catalyzed dehydrochlorination of poly (vinyl chloride) with potassium hydroxide*** European PolymerJournal, v. 35, p 215-220, 1999

9 - GUO, L.; SHI, G.; LIANG, Y. ***Poly(ethylene glycol)s Catalyzed Homogeneous Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) with Potassium Hydroxide. Polymer,*** v. 42, p. 5581- 5587, 2001.

10 - HIDALGO, M.; REINECKE, H.; MIJANGOS, C.; ***PVC containing Hydroxyl Groups ll.Characterization and Properties of Crosslinked Polymers.*** Polymer, v. 40, p. 3535-3543, 1999

11 - MACHADO,H. M.A.M.M.S., SOARES,H.M; CAMGÂNI A. P. M., RODRIGUES. G, ASSUNÇÃO, R.M.N.,CERQUEIRA, D. A., ***Sulfonation of recycled poly (vinil choride) for producing an ion exchange resin,*** COMAT, Rio de Janeiro, 2007

12 - ASSUNÇÃO, R. M. N. ; RODRIGUES FILHO, Guimes ; CÂNGANI, A. P. M. . ***Reciclagem de polímeros para a recuperação de óleo.*** In: 7o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003, Belo Horizonte.

13 - ROUDMAN, A. R.; KUSY, R. P. **UV-visible** ***Spectroscopic Study of the Reaction Kinetics of Methylpiperazine-Modified Poly(vinyl chloride) for use as Fixed-State Proton Carrier Membranes***. Polymer, v. 39, p. 3641-3649,1998.

14 - SACRISTÁN, H. R.; MIJANGOS, C. ***Surface Modification of PVC Films in Solvent-Non- Solvent Mixtures.*** Polymer, v. 41, p. 5577-5582, 2000.

15 - FU. R.Q.; WOO. J.J.; SEO. S.J.; LEE. J.S.; MOON S.H.; ***Sulfonated polystyrene/polyvinyl chloride composite membranes for PEMFC applications,*** Journal of Membrane Science ,309 pags 156-164 (2008).

16 - VINHAS,G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; ALMEIDA, Y. M. B.; ***Estudo de Propriedades de PVC Modificado com Grupos Alquila e Benzila***; Ciência e Tecnologia, vol. 15, n° 3, p. 207-211, 20

17 - MILLAN, J.; MARTINEZ, G. ***Nucleophilic Substitution in PVC. Additional NMR Proof of the conformational mechanism.*** European Polymer Journal, v. 27, p. 483-486, 1991.

18 - BRANDÃO,L. R.; MEIRELES, C.S.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; RODRIGUES FILHO, *G.* ***Diffusion of Water through Poly(styrenesulfonate) membranes produced from the sulfonation of wasted PS plastic cups***., Polymer Bulletin, 269 – 275, 2005.

19 - Bae, B.; Kim, D.J., ***Sulfonated polystyrene grafted polypropylene composite electrolyte membranes for direct methanol fuel cells,*** 220, 75 – 87, 2003.

20 - Solomons, T.W.G. **In *Organic Chemistry*;** Wiley: New York,; chapter 6 , pp. 206 – 271, 1996.

21 - SHIN, S.M.; YOSHIOKA,T.; OKUWAKI, A. ***Dehydrochlorination behavior of rigid PVC pellet in NaOH solutions at elevated temperature.*** Polymer Degradation And Stability, v. 61, p. 349-353, 1998.

22 - KANEKO, M.; SATO, H. **Macromol Chem Phys,** 206, 456-0463, 2005.

23 – Uzumaki, M; Takashio, M; Utsumi, T ***Tritration methd was use to measure the ion exchange capacity.*** U.S. Patent 4, 125, 486, November 14 1978.

24 - ANTON – PRINET, C. ***Photoageing of rigid PVC-I. Films containing Ca/Zn thermal stabiliser*** Polymer degradation and stability 60, 265,(1998).

25 – MARONGIU, A,; FAVARELLI. T.; BOZZANO, G; DENTE, M.; RANZI, E.***;Termal degradation of poly(vinyl chloride.*** Journal of Analytical and Applied Pirolysis, v.70, p.519-553, 2003.

Capítulo VII. Trabalhos oriundos desta pesquisa

1 - MACHADO,H. M.A.M.M.S., SOARES,H.M; CAMGÂNI A. P. M., RODRIGUES FILHO. G, ASSUNÇÃO, R.M.N.,CERQUEIRA, D. A***., Sulfonation of recycled poly (vinil choride) for producing an ion exchange resin,*** COMAT, Rio de Janeiro, 2007

2 - MACHADO,H. M.A.M.M.S., RODRIGUES FILHO. G, ASSUNÇÃO, R.M.N., SOARES,H.M; CAMGÂNI A. P. M., CERQUEIRA, D. A., MEIRELES, C.S.; ***Chemical recycling of poly(vinyl chloride): Application of partially dehydrochlorinated PVC for producing a chemically modified polymer used as ion exchanger.,*** Journal of Applied Polymer Science, **(aceito para publicação em 2009)**

Capítulo VIII. Perspectivas futuras

➔ Melhoramento dos níveis de capacidade de troca iônica

➔ Caracterização dos mecanismos reacionais

➔ Quantificação do balanço de cloro

➔ Utilizar RMN, para caracterizar os produtos

➔ Estudar mais profundamente o sistema de troca iônica, estabelecendo o comportamento do sistema com efeito do pH