

ANÁLISE DO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE PVC, PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DE TUBOS, ADITIVADO COM ESTEARATO DE CÁLCIO

Leticia Gislon, leticiagislon@hotmail.com¹

Fernando Humel Lafratta, lafratta@udesc.br¹

Jean Ricardo Labes, jean.labes@tigre.com²

¹Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Rua Paulo Malschitzki, s/n, Distrito Industrial, Joinville – SC

²Tigre S.A, Rua dos Bororós, 84, Distrito Industrial, Joinville – SC

Resumo: O poli (cloreto de vinila) é um polímero que pode ser processado por diferentes técnicas, entre elas, a extrusão. A cada parada e início de processo, é necessário utilizar o agente de purga para evitar a degradação do material e limpar o ferramental. Este agente de purga pode ser reutilizado algumas vezes, mas quando perde suas propriedades, torna-se um resíduo industrial. O artigo aborda a possibilidade de reaproveitamento desse material, na fabricação de tubos, a partir de incorporação de estearato de cálcio em sua formulação. A caracterização foi feita através de análise reológica, temperatura de amolecimento VICAT e estabilidade térmica estática. Os ensaios demonstraram que a adição de estearato de cálcio é promissora para que o resíduo possa ser utilizado na fabricação de tubos.

Palavras-chave: PVC, resíduo, estearato de cálcio, agente de purga

1. INTRODUÇÃO

O poli (cloreto de vinila) - PVC - é um polímero termoplástico que quando exposto a temperaturas elevadas apresenta uma diminuição na viscosidade e em contato com o metal dos equipamentos que o transforma, pode acumular-se em suas superfícies, dificultando o processamento. Nestes casos, e em situações de troca de materiais pigmentados, devem ser feitas limpezas a fim de evitar contaminação das próximas peças, conforme Dixit, et al (1988) e Hobson (2014). A purga é o processo de retirada do material velho ou contaminado do equipamento. O agente de purga, ou chamado “paradeira” no dia a dia industrial, é um material utilizado para a limpeza de fuso (rosca) e cilindros de máquinas de moldagem de termoplásticos, de acordo com Chem-Trend (2013). Este material pode ser moído mecanicamente e retornar em próximas limpezas de equipamento, mas o número de vezes que o agente de purga retorna depende do nível de contaminação e de degradação, sendo que ao final de sua vida útil, é descartado em aterros sanitários. Este procedimento consome tempo e material, por isto há interesse das empresas em melhorar a eficiência do agente de purga ou o seu reaproveitamento, além de atender as leis brasileiras relacionadas à gestão de resíduos.

Os agentes de purga são compostos de polímeros e aditivos como o estabilizante térmico que permite a limpeza do equipamento sem degradar o material. Os agentes de purga podem ser separados em dois grupos: os agentes de purga químicos que afetam a estrutura química da molécula do polímero e os agentes de purga físicos ou mecânicos que fazem a limpeza através de arraste. Para este estudo, o agente de purga é do tipo mecânico, constituído de um material termoplástico, um material abrasivo e altas quantidades de estabilizante térmico, quando comparado com uma formulação comumente utilizada para PVC.

Vários trabalhos (Rabello, 2000; Rodolfo Jr et al, 2006) mostram que o PVC permite a incorporação de inúmeros aditivos em suas formulações. Por exemplo, os estabilizantes são utilizados para evitar a degradação quando o material é exposto ao calor e no caso do PVC, a não incorporação deste aditivo provoca uma rápida degradação, chamada de desidrocloração, com liberação de ácido clorídrico (HCl) e mudança de cor no produto. Os principais estabilizantes são à base de cálcio/zinco, geralmente estearatos e lauratos. Já os lubrificantes, melhoram as propriedades de fluxo e diminuem a aderência com o equipamento. Podem ser do tipo interno, que facilitam o fluxo entre as cadeias poliméricas, como os ácidos graxos e estearatos metálicos ou podem ser lubrificantes externos que facilitam o movimento entre o composto e o metal das máquinas, como as ceras parafínicas. Alguns estabilizantes podem ter lubrificantes em suas formulações e é importante que ocorra um balanço entre os tipos de lubrificantes na formulação, pois eles possuem comportamentos inversos, afetando as propriedades finais do produto.

Destaca-se o estearato de cálcio ($C_{36}H_{70}CaO_4$) que é um sabão metálico alcalino-terroso que prolonga a estabilidade térmica em longo prazo no PVC e interage com suas moléculas, comportando-se como um lubrificante interno e facilitando o processo de gelificação, conforme (Rabello, 2000; Wang et al, 2006).

Portanto, procurando o reaproveitamento de agente de purga, rico em estabilizantes e lubrificantes externos, foi avaliada a possibilidade de acrescentar o aditivo estearato de cálcio, buscando o balanço entre os lubrificantes e as propriedades para o uso na fabricação de tubos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados nesse trabalho estão descritos a seguir:

- Agente de purga: constituído por resina de PVC com valor K de 67, carbonato de cálcio e estabilizante térmico a base de cálcio e zinco, em maior quantidade. Para esse trabalho, foi utilizado o agente de purga considerado resíduo, isto é, aquele que já foi utilizado para limpeza e parada das extrusoras e apresenta contaminação com outras formulações de PVC.
- Composto de PVC: material utilizado para fabricação de tubos brancos para uso em redes de esgoto, com formulação a base de resina, estabilizante térmico do tipo Ca/Zn, carbonato de cálcio e dióxido de titânio.
- Estearato de cálcio: com especificação de 2,0% (máximo) de ácido graxo livre.

As composições a serem testadas foram preparadas na empresa Tigre S.A. com proporções de resíduo variando entre 13 e 22%, conforme Tab. (1). A quantidade de estearato de cálcio foi determinada em testes anteriores.

Tab. (1): Composição das formulações

Material	1	2	3	4	5
1 Composto PVC (%)	100	87	82	79	73
2 Agente de Purga (%)	0	13	13	16	22
3 Estearato de Cálcio (%)	0	0	5	5	5

As formulações foram misturadas em misturador intensivo, nas condições de 30 rpm, a 120°C e resfriado posteriormente a 20°C. Os corpos de prova, em formato de fitas, foram obtidos em extrusômetro da marca Gutfert Extrusion Meter, com perfil de temperaturas de 175-178-180-185°C e rotação de 30 rpm. Extraíram-se como resultados o momento torsor e as pressões de massa exercidas pelo material em três regiões do fuso.

A temperatura de amolecimento VICAT foi obtida em equipamento da marca Frank, de acordo com a norma NBR NM-82. Neste ensaio é determinada a temperatura na qual uma agulha padronizada com ponta plana e área de secção transversal de 1mm² penetra na amostra. Para realização do ensaio é utilizada uma carga de 50N e rampa de aquecimento do meio líquido (onde se encontra a amostra) de 50°C/h. Foram testados três corpos de prova para cada composição e realizada a média dos resultados.

A estabilidade térmica estática foi determinada em forno Metrstat IR 700, com exposição das fitas, obtidas em extrusômetro, durante 1 hora em temperatura de 215°C. Os corpos de prova (fitas) resultantes foram analisadas através de *scanner* e *software* FluoScan 2.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Reológica

A Figura (1) apresenta as curvas reológicas para as cinco formulações com os resultados das pressões (P.M) exercidas pela massa polimérica no interior do equipamento em três regiões diferentes, bem como, o torque exigido para o processamento (M. Torsor). A avaliação dos resultados é comparativa e busca-se prever o comportamento do material em processos de grande escala.

Estas regiões indicadas como 9/D, 14/D e 20/D, correspondem aos locais onde estão os sensores de pressão de massa na rosca, sendo que os números indicam o comprimento a partir do início da rosca e a letra D, indica o diâmetro da rosca. Trata-se de uma das principais características das roscas, que é a razão L/D (L=comprimento da rosca, D=diâmetro) que especifica a capacidade de transferência de energia da rosca para o material, isto é, sua potência. Quanto maior esta razão, maior a ação da mistura (Rodolfo Jr et al, 2006).

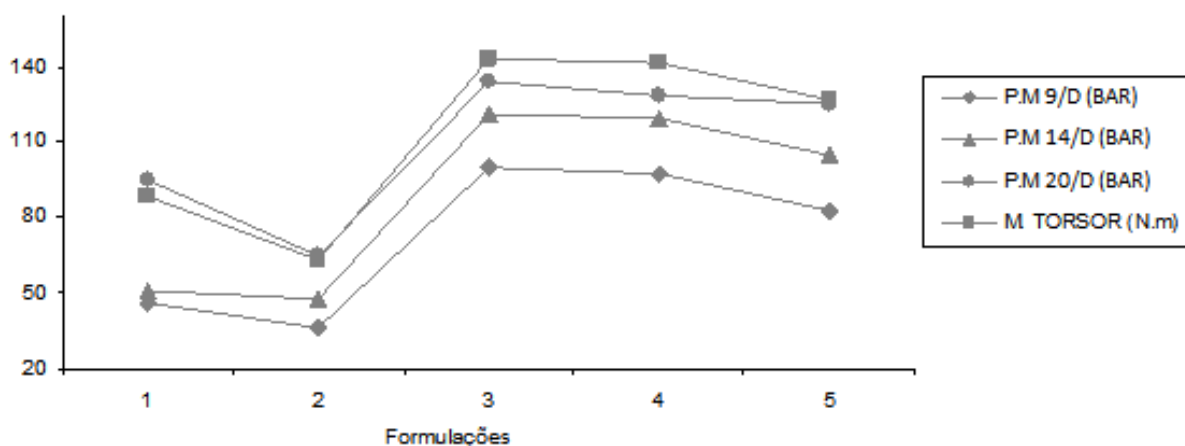


Fig. (1): Curvas de torque e pressões de massa das diferentes formulações.

É possível verificar um aumento entre os valores com a adição do estearato de cálcio (formulações 3 a 5), quando comparados com as demais formulações, mas também se observa que com maior quantidade de agente de purga na composição, os valores começam a decrescer. Por exemplo, comparando-se a formulação 1 que é o composto puro e a formulação 2 que tem agente de purga mas não tem aditivo, percebe-se a diminuição das pressões e do torque. Isto pode ser justificado porque o agente de purga possui elevada quantidade de estabilizantes térmicos e lubrificantes externos em sua formulação, o que provoca a diminuição da viscosidade, do torque e das pressões de massa, de acordo com Madaleno, et al (2009). Como o estearato de cálcio tem a função de lubrificante interno, utilizou-se desse material para buscar o balanceamento de lubrificantes da composição que facilitará a gelificação do composto de PVC, aumentando as pressões, o torque e a viscosidade, conforme Rodolfo et al (2006). Buscam-se os maiores valores para as pressões de massa e torque porque isto indica que o material tem um grau de gelificação adequado e terá boas propriedades após o processamento (MARTINS et al, 2009).

3.2 Temperatura de Amolecimento VICAT

Os resultados são apresentados na Tab. (2).

Tab. (2): Resultados dos ensaios de temperatura de amolecimento – VICAT

Material	1ª temp. (°C)	2ª temp. (°C)	3ª temp. (°C)	Média (°C)
1	81,5	81,6	80,6	81,2 ± 0,5
2	80,7	79,4	79,7	79,9 ± 0,7
3	79,8	80,0	79,2	79,7 ± 0,4
4	80,1	80,4	79,1	79,9 ± 0,7
5	79,2	80,5	79,0	79,6 ± 0,8

O aditivo estearato de cálcio apresenta pouca influência na estabilidade térmica no que se refere à temperatura de amolecimento VICAT, conforme resultados da tabela 2. Já as formulações que possuem o resíduo de agente de purga na composição, é possível verificar uma redução nessa temperatura devido ao excesso de estabilizantes e lubrificantes, de acordo com Rodolfo et al (2006).

O composto se mantém na especificação de valor mínimo 79°C, solicitada pela norma de fabricação de tubos para esgoto (NBR 5688).

3.3 Estabilidade Térmica

A Figura (2) apresenta os resultados do ensaio de estabilidade térmica estática em fitas preparadas no extrusômetro e mostra a evolução da degradação em função do tempo de exposição à temperatura. A coloração mais escura representa o material degradado e busca-se que este fenômeno ocorra mais tardiamente possível.

A presença de agente de purga na composição adia o início do processo de desidrocloreção devido ao seu excesso de estabilizante. E ao acrescentar o aditivo estearato de cálcio, esse processo parece ser prorrogado ainda mais em comparação com o composto de PVC (amostra 1). Além disto, as duas primeiras formulações não apresentaram formação de bolhas, isto pode ter acontecido porque o estearato de cálcio absorve e retém o gás clorídrico que é formado no processo de degradação do PVC, provocando uma estabilidade térmica em longo prazo, conforme Li et al (2011).

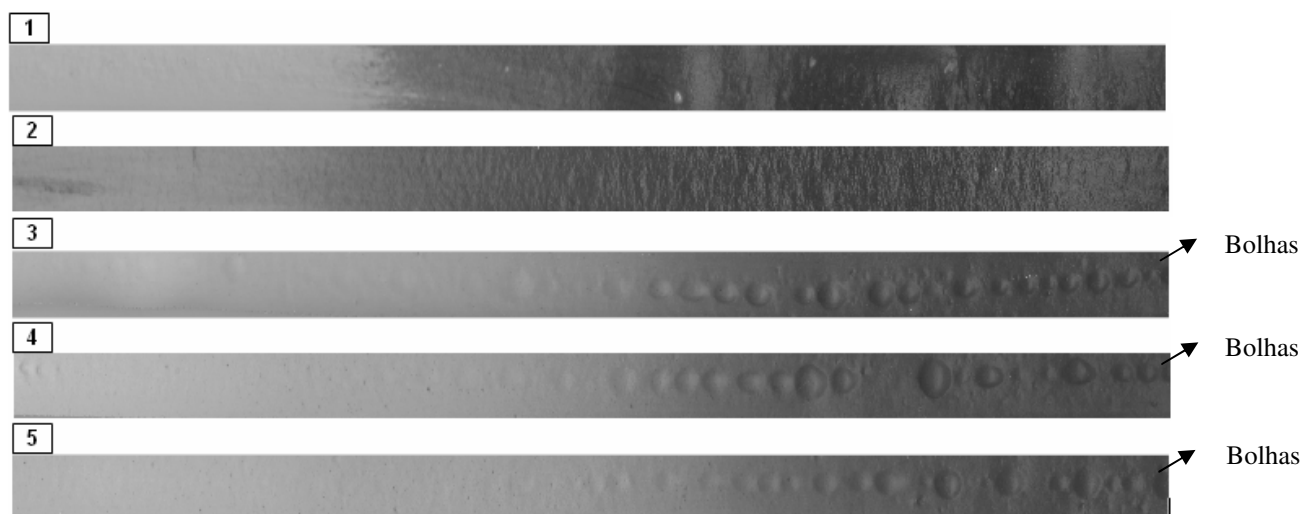


Fig. (2): Resultados visuais de estabilidade térmica estática para as formulações

4. CONCLUSÕES

O estearato de cálcio não apresentou variações significativas na temperatura de amolecimento VICAT, mas melhorou as propriedades em termos de reologia, mesmo com elevada quantidade de agente de purga na composição. Os resultados de estabilidade térmica estática mostraram um adiamento do início da degradação.

Assim, este aditivo mostra-se promissor para o reaproveitamento do resíduo de agente de purga na fabricação de tubos, sendo ainda necessárias mais análises para garantir seu uso, como a avaliação das propriedades mecânicas do composto.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes pelo auxílio financeiro e a Tigre S/A pelo suporte a este projeto de pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005, “NBR NM 82: tubos e conexões de PVC- Determinação da temperatura de amolecimento “Vicat””, Rio de Janeiro, Brasil.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010, “NBR 5688: tubos e conexões de PVC-U para sistemas prediais de água pluvial, esgoto sanitário e ventilação”, Rio de Janeiro, Brasil.
- Chem-Trend L.P, 2014, Disponível em: <<http://www.chemtrend.com/pt-br>>. Acesso em: 20 jul. 2014
- DIXIT, T. P.; DELLAR, D. V, 1988, “Composition and Method for purging polymeric residues”, patente US 4.731.126.
- HOBSON, W, 2014, “Follow these tips to clean your extrusion system – part 2: blown film”, *Plastics Technology*.
- LI, S.; YAO, Y, 2011, “Effect of thermal stabilizers composed of zinc barbiturate and calcium stearate for rigid poly(vinyl chloride)”, *Polymer Degradation and Stability*, Shenzhen, China, p. 637-641.
- MADALENO, E.; ROSA, D, 2009, “Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em Composições de PVC”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Paulo, SP, v. 19, n. 4, p. 263-270.
- MARTINS, J.; FREIRE, E.; HEMADIPOUR, H, 2009, “Applications and Market of PVC for Piping Industry”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2009, p. 58-62.
- RABELLO, M, 2000, “Aditivação de Polímeros”, 1. Ed, São Paulo, SP, Ed. Artiber.
- RODOLFO JR, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W, 2006, “Tecnologia do PVC”, 2. Ed, São Paulo, SP, Ed. Proeditores/Braskem.
- WANG, M.; XU, J.; WU, H.; GUO, S, 2006, “Effect of pentaerythritol and organic tin with calcium/zinc stearates on the stabilization of poly(vinyl chloride)”, *Polymer Degradation and Stability*, Chengdu, China, p. 2101-2109.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no trabalho.

ANALYSIS OF THE REUSE OF PVC WASTE FROM INDUSTRY PIPE WITH CALCIUM STEARATE

Letícia Gislon, leticiagislon@hotmail.com¹
Fernando Humel Lafratta, lafratta@udesc.br¹
Jean Ricardo Labes, jean.labes@tigre.com²

¹Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Rua Paulo Malschitzki, s/n, Distrito Industrial, Joinville – SC

²Tigre S.A, Rua dos Bororós, 84, Distrito Industrial, Joinville – SC

Abstract: Poly (vinyl chloride) is a polymer that can be processed by different techniques, including the extrusion. In each material exchange or process restart, it is necessary to use the purging compound for cleaning the extruder and avoid the material degradation. This purging compound may be reused many times, but when it loses its properties, becomes an industrial waste. The article discusses the possibility to reuse this material, in the manufacture of pipes, incorporation calcium stearate in its formulation. The characterization was performed by rheological analysis, VICAT softening temperature and static thermal stability. The tests demonstrated that the addition of calcium stearate in the reused purging compound is promising for tube manufacturing.

Key-words: PVC, waste, calcium stearate, purging compound.