

Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Sabrina Moretto Darbello

ESTUDO DA RECICLAGEM MECÂNICA DE POLI (CLORETO DE VINILA) – PVC
- PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL

SOROCABA
2008

Sabrina Moretto Darbello

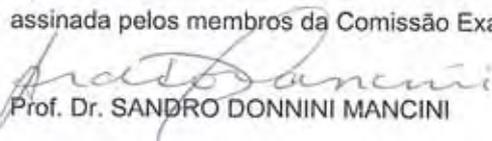
TÍTULO: ESTUDO DA RECICLAGEM MECÂNICA DE POLI (CLORETO DE VINILA) – PVC- PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL

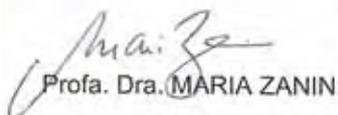
Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Materiais Poliméricos, Cerâmicos, Híbridos e Nano Estruturais, sob a orientação do Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini.

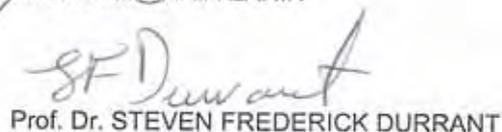
**SOROCABA
2008**

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SABRINA MORETTO DARBELLO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 16 dias do mês de dezembro do ano de 2008, às 09:30 horas, no(a) Unesp / Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI do(a) Campus Experimental / UNESP - Sorocaba, Profa. Dra. MARIA ZANIN do(a) Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar, Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT do(a) Campus Experimental / UNESP - Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de SABRINA MORETTO DARBELLO, intitulada "ESTUDO DA RECICLAGEM MECANICA DE POLI (CLORETO DE VINILA) - PVC - PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: --- aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI


Profa. Dra. MARIA ZANIN


Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT

Dedico este trabalho ao meu avô Romeu Benedicto Darbello.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini pela orientação nesta pesquisa, pelo apoio e amizade e pelos conhecimentos compartilhados durante todo este estudo.

A minha família e ao Luiz pelo apoio e compreensão em todos os momentos e aos amigos que conquistei durante esta etapa que muito me ajudaram sempre que precisei.

Aos professores da POSMAT e do LAPTEC: Nilson Cristino da Cruz, Elidiane Cipriano Rangel, José Roberto Bortoleto e Steven Durrant pelo apoio em muitas etapas deste trabalho e pelas opiniões valiosas.

À minha amiga Rita de Cássia Cipriano Rangel pela amizade e pelo apoio nas etapas de tratamento a plasma e nas medidas de ângulo de contato, energia de superfície e infravermelho.

Aos engenheiros Antônio Rodolfo Júnior e Ricardo Magnani da Unidade Vinílicos da Braskem S. A pela grande contribuição nas etapas experimentais deste trabalho.

Ao professores Fernando Pinhabel Marafão da Unesp - Sorocaba pelo auxílio na revisão sobre isolantes e ao professor Hélio Wiebeck da USP – São Paulo pelo apoio na concepção deste projeto.

Ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner do Laboratório de Superfícies da UFPR pelas análises de XPS.

A Prefeitura Municipal de Sorocaba pela oportunidade de realizarmos parte desta pesquisa no Aterro Municipal de Inertes de Sorocaba.

Aos catadores da Cooperent que contribuíram para avaliação da situação dos resíduos da construção civil no município de Sorocaba.

Ao Laboratório de Engenharia da Schaeffler Brazil Ltda. e aos alunos da POSMAT Antídio de Oliveira Santos Neto e José Fernando Martinatti pelo apoio na realização das medidas de desgaste e dureza.

A FAPESP, mantenedora dos recursos e auxílios para a realização deste trabalho.

DARBELLO, S. M. **A Reciclagem Mecânica do Poli (cloreto de vinila) – PVC – proveniente dos resíduos da Construção Civil.** 2008. 144f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Campus Experimental de Sorocaba, Sorocaba, 2008.

RESUMO

Em estudo realizado no Aterro Municipal de Inertes de Sorocaba determinou-se que a cidade envia ao aterro diariamente cerca de 500 toneladas de entulho, separando mensalmente 160 toneladas de recicláveis, sendo 1,4 toneladas resíduos de PVC rígido, principalmente tubos. Amostras desses tubos foram coletadas, moídas em duas granulometrias diferentes, lavadas, secas e caracterizados seus efluentes. Obteve-se 8,5% de teor de cinzas para os tubos moídos, o que serviu de base para a determinação da formulação do composto baseado em resina virgem: 84% de resina, 13,4% de CaCO_3 , 1,9% de estabilizante e 0,7% de TiO_2 . Assim, três conjuntos de amostras (baseada em resina virgem e em resíduos de tubos moídos em duas granulometrias diferentes) foram submetidos a ensaios de tração, impacto, cor e de propriedades superficiais (resistividade, rugosidade, desgaste, dureza, XPS, infravermelho), sendo estes realizados antes e após tratamento a plasma com SF_6 otimizado (80W, 2 minutos e 100 mTorr), visando tornar e manter a amostra hidrofóbica. Os resultados de tração, impacto e dureza indicaram que a reciclagem não provocou alterações significativas. Já os resultados das propriedades superficiais apontam que os tratamentos realizados no material reciclado tendem a aproximar seus valores dos obtidos para o material virgem sem tratamento. Neste sentido, o material de granulometria grossa fornece resultados geralmente melhores. Isso indica que uma moagem menos demorada, além de gerar menos sólidos nos efluentes, origina um material menos susceptível a degradação durante o processamento.

Palavras-chave: Reciclagem mecânica, PVC, resíduos da construção civil, plasma, granulometria.

ABSTRACT

A study carried out at the Municipal Inert Landfill's Sorocaba, it was determined that the city sends to the landfill around 500 tons of rubble daily, separating 160 tons of recyclable material monthly, of which 1.4 tons are rigid PVC residues, mainly in the form of tubes. Samples of these tubes were collected, ground in two different mesh sizes, washed, dried and its effluent characterized. The ground tubes contained 8.5 % ash, which formed the basis to determine the formulation of the compound based on virgin resin: 84 % of resin, 13.4 % of CaCO_3 , 1.9 % of stabilizes and 0.7 % of TiO_2 . So, three sets of samples (based on virgin resin and based on tubes ground in two different sizes) were submitted to tests of tensile, impact, color and tests of surface properties (resistivity, roughness, wear, hardness, XPS, infrared), the last ones being carried out before and after the SF_6 plasma treatment optimized (80W, 2 minutes and 100 mTorr) to make and maintain the sample hydrophobic. The results of tensile, impact and hardness tests indicated that recycling did not cause significant changes. The results of surface property measurements show that the surface treatments carried on in the recycled material draw their values towards those obtained for the virgin material without treatment. In this sense, the material originating from tubes ground to a coarse grain size generally offer better results. This indicates that a short grinding, produces less solid effluent washing and gives rise to material a less susceptible to degradation during the processing.

Key words: Mechanical recycling, PVC, residues from civil construction, plasma, granulometry.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 O PVC	13
2.2 A Reciclagem do PVC.....	14
2.2.1 A Busca pela Matéria-Prima	15
2.2.2 O Mercado da Reciclagem de PVC.....	16
2.2.3 Estudos Recentes Sobre Reciclagem de PVC.....	18
2.3 A Resina e os Aditivos	20
2.4 A Degradabilidade Térmica do PVC.....	21
2.5 Modificações Superficiais Através de Tratamentos a Plasma	28
2.6 Condutividade, Resistência, Resistividade e Materiais Isolantes	32
3 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO	37
4 METODOLOGIA	38
4.1 Caracterização dos resíduos da construção civil e quantificação do PVC presente nos resíduos plásticos em Sorocaba	38
4.2 Realização do processo de reciclagem do resíduo e processamento do material virgem	40
4.2.1 Coleta e moagem do resíduo de PVC.....	40
4.2.2 Lavagem e caracterização do efluente gerado pelo resíduo de PVC	41
4.2.3 Determinação da formulação do material coletado.....	42
4.2.4 Moldagem das placas para confecção dos corpos de prova.....	47
4.3 Presença de PET nos resíduos de PVC	49
4.4 Espectrofotometria na Região do Visível.....	52
4.5 Ensaio de tração e impacto.....	53
4.5.1 Corte dos corpos de prova	54
4.5.2 Resistência à Tração.....	55
4.5.3 Resistência ao Impacto	58
4.6 Determinação das condições ideais para o tratamento a plasma das amostras.....	61
4.6.1 Preparo das Amostras	61

4.6.2 Tratamento Superficial a Plasma	62
4.7 Resistência e Resistividade Elétrica.....	66
4.8 Rugosidade Superficial.....	69
4.9 Espectroscopia na Região do Infravermelho	71
4.10 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).....	71
4.11 Dureza.....	72
4.12 Desgaste.....	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
5.1 Caracterização dos resíduos da construção civil em Sorocaba.....	75
5.2 Presença de PET nos resíduos de PVC	82
5.3 Análise do efluente de lavagem do resíduo de PVC	86
5.4 Análise do teor de cinzas do PVC.....	89
5.5 Diferenças de coloração das placas moldadas	92
5.6 Ensaio de tração	94
5.7 Resistência ao impacto	99
5.8 Tratamento a plasma	102
5.8.1 Otimização das Condições do tratamento a plasma	102
5.8.2 Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento do tratamento.....	108
5.9 Resistividade e Resistência Elétrica Superficial do PVC.....	110
5.9.1 Resistividade Elétrica Superficial	110
5.9.2 Resistência Elétrica	113
5.10 Rugosidade Superficial.....	114
5.11 Análise da composição por Espectroscopia na Região do Infravermelho	117
5.12 Análise da Composição Química por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X....	119
5.13 Dureza.....	122
6 CONCLUSÕES.....	129
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	134
8 DIVULGAÇÕES.....	135
9 REFERÊNCIAS.....	138

1 INTRODUÇÃO

A Figura 1 apresenta a evolução do consumo aparente (produção + importação – exportação) de cada um e da soma dos principais plásticos utilizados e com maior presença nos resíduos urbanos no Brasil, no período de 1995 a 2006 (ABIQUIM, 1999; ABIQUIM, 2007): 1) poli (tereftalato de etileno) - *PET*, das garrafas de refrigerante; 2) polietileno de alta densidade - *PEAD* ou *HDPE*, material de que podem ser feitos sacos e sacolas, frascos, embalagens etc; 3) poli (cloreto de vinila) – *PVC*, de tubos e conexões, pisos, forros e embalagens; 4) polietileno de baixa densidade – *PEBD* ou *LDPE*, muito utilizados como filmes; 5) polipropileno – *PP*, de filmes e embalagens e 6) poliestireno – *PS*, utilizado em descartáveis (copos, garfos, etc).

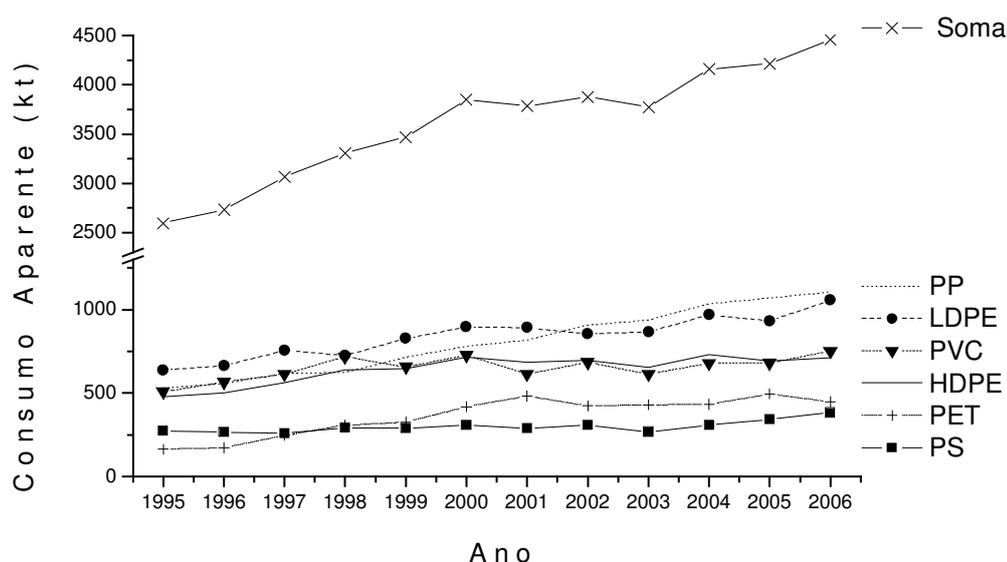


Figura 1 – Consumo aparente dos principais termoplásticos no Brasil no período de 1995 a 2006 (ABIQUIM, 1999; ABIQUIM, 2007).

Nos doze anos do levantamento, a indústria brasileira dos seis principais plásticos cresceu cerca de 85% em termos de produção, 72% em consumo, 76% em termos de importações e 144% com relação às exportações. De acordo com a Figura 1, isto resultou um consumo aparente de quase 4,5 milhões de toneladas em 2006 (ABIQUIM, 1999; ABIQUIM, 2007). Assim, o país firmou-se como exportador, embora tenha no mercado interno seu principal atrativo, motivando a importação.

Intermediário entre dois blocos de polímeros mais e menos consumidos encontra-se o PVC. Foram produzidas, em 2006, cerca de 676 mil toneladas (kt) deste material, para um consumo aparente pouco superior a 750 kt, importações em torno de 126 kt e exportações pouco abaixo das 50 kt (ABIQUIM, 1999; ABIQUIM, 2007). Segundo informações das indústrias, em 2006, 63,3% do consumo de todo o PVC disponível no país, ou seja, 476.042 toneladas do polímero foi direcionada à construção civil, para a fabricação de tubos, conexões, perfis, pisos fios e cabos (ABIQUIM, 2007). Em 2005 esse percentual foi de 65,5% (PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2006).

A indústria da construção civil brasileira apresenta um índice de perdas médias para o PVC de 15%, segundo estudo realizado em 85 canteiros de obras em 12 estados (SOUZA, AGOPYAN & PALIARI, J.C, 1995). Assim, calcula-se que mais de 71 kt anuais são descartadas, sendo 50 kt só de tubos e conexões (ABIQUIM, 2007; PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2006; SOUZA, AGOPYAN & PALIARI, J.C, 1995). De acordo com estudos realizados em 5 cidades brasileiras, entre 0 a 4% dos resíduos da construção civil são plásticos não tendo sido reportados dados específicos para o PVC (VIEIRA, G. L, 2003).

Embora sejam considerados inertes, os resíduos da construção civil representam um problema para sua disposição adequada e um claro desperdício de materiais reutilizáveis e recicláveis. Nesse sentido, o CONAMA (2002) estabeleceu a Resolução nº 307, que determinou que os municípios implantem Planos Integrados de Gerenciamento dos Resíduos

da Construção Civil, abrangendo o incentivo a reinserção dos resíduos recicláveis e reutilizáveis no ciclo produtivo.

O governador de São Paulo sancionou a Lei 12.300 (2006) que institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos, na tentativa de disciplinar a geração, descarte, disposição final e reciclagem de resíduos no estado, forçando os geradores a aderirem com mais urgência ao gerenciamento proposto pelo CONAMA (2002).

Apesar da grande quantidade de PVC descartado, estima-se que pouco mais de 5% seja efetivamente reciclada no Brasil (PLASTIVIDA, 2006). Isso impõe a necessidade de aumento deste índice, buscando o atendimento das Legislações e diminuição dos impactos ambientais relacionados ao descarte da fração não reciclada. Uma das maneiras de se fazer isto é a realização de pesquisas que contribuam para diagnosticar a real situação deste tipo de resíduo e que melhorem a qualidade do reciclado, aproximando-o da resina virgem.

Ao longo da revisão bibliográfica realizada para esta dissertação observou-se vários estudos sobre reciclagem de PVC, sendo poucos os relacionados a resíduos rígidos e nenhum sobre tubos e conexões, que representam 70% do descarte dos resíduos de PVC da construção civil (ABIQUIM, 2007; PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2006; SOUZA, AGOPYAN & PALIARI, J.C, 1995). Observou-se ainda que, atualmente no Brasil, um dos maiores segmentos para utilização do PVC reciclado é o de eletrodutos (conduítes) (INSTITUTO DO PVC, 2008; WIEBECK & PIVA, 1999).

O objetivo deste estudo de mestrado foi estimar a presença de resíduos de PVC descartados pela construção civil no município de Sorocaba e avaliar os efeitos da reciclagem mecânica de tubos do polímero. Para esta avaliação foram estudadas propriedades de tração e resistência ao impacto, bem como uma série de medidas relativas à superfície do material com e sem tratamento a plasma de SF₆, o que objetivou a melhora das propriedades dielétricas em função de sua aplicação no segmento de eletrodutos: resistividade superficial, resistência

elétrica, rugosidade, dureza, desgaste, molhabilidade, energia de superfície, cor e composição química. Também foi caracterizado o efluente de lavagem dos resíduos posteriormente reciclados. Esta caracterização pode ser utilizada para uma melhor definição de um possível tratamento a ser adotado por uma recicladora.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O PVC

O PVC, denominado poli (cloreto de vinila), é um polímero obtido a partir do cloreto de vinila, um monômero formado pela reação dos gases cloro e eteno. Estes gases são originários de duas matérias-primas naturais: o cloreto de sódio (NaCl) e o petróleo, respectivamente. O cloro representa 57% em peso do polímero, enquanto que o eteno representa 43% (WIEBECK & PIVA, 1999; MANO, 1991).

O PVC é um material leve, relativamente impermeável, resistente à ação de agentes biológicos e químicos, bom isolante e possui boas propriedades mecânicas, entre outras propriedades. Possui ainda diversas possibilidades de reciclagem e reaproveitamento (WIEBECK & PIVA, 1999; MANO, 1991; RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006).

As aplicações do PVC são ditadas pela possibilidade de se fabricar dois tipos, o rígido e o flexível. A grande diferença dos tipos se dá pela presença, no PVC flexível, de quantidades relativamente grandes (10-50% em massa) de plastificantes, normalmente ésteres como o dioctilftalato ou o butilbenzilftalto. O plastificante pode ser considerado um solvente para materiais de alta massa molar, auxiliando o processamento ao permitir um fluxo mais uniforme da massa fundida no equipamento (extrusora, por exemplo), por diminuir a viscosidade do fundido. Em última análise, a plastificação pode significar um processamento em temperaturas menores que as da fusão do polímero puro, o que diminui a possibilidade de degradação térmica. Outra função do plastificante, principalmente quando em grandes quantidades, é alterar as propriedades mecânicas do produto final. O plastificante pode diminuir a temperatura de transição vítrea (Tg), que define a fronteira entre os

comportamentos: 1) vítreo ($T_{uso} < T_g$), típico de produtos rígidos como tubos, conexões e perfis, e 2) borrachoso ($T_{uso} > T_g$), característico de produtos flexíveis como fios, cabos, chinelos e sandálias. Para diferenciação mais precisa, é considerado flexível o material com Dureza Shore A inferior a 90, enquanto o PVC rígido apresenta dureza superior (WIEBECK & PIVA, 1999; MANO, 1991; RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006).

2.2 A Reciclagem do PVC

O PVC pode ser reciclado de três maneiras distintas, dependendo do objetivo a ser alcançado, sendo a forma mais comum a reciclagem mecânica:

- Reciclagem Mecânica: Uma série de processos de seleção-moagem-lavagem-secagem-reprocessamento normalmente adotados para que produtos descartados feitos de plásticos dêem origem a polímeros reciclados (WIEBECK & PIVA, 1999; MANO, 1991; RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006; ZANIN & MANCINI, 2004).
- Reciclagem Química: Consiste em um processo tecnológico onde se realiza a conversão do resíduo em matérias petroquímicas básicas ou gases de interesse industrial. Ocorre a despolimerização, visando a destruição da estrutura, inclusive da cadeia principal (WIEBECK & PIVA, 1999; ZANIN & MANCINI, 2004).
- Reciclagem Energética: Consiste em um processo tecnológico para recuperação da energia contida nos resíduos, a partir da queima dos mesmos a

altas temperaturas. Ocorre também a despolimerização, mas com foco na energia desprendida durante o processo (WIEBECK & PIVA, 1999; ZANIN & MANCINI, 2004).

Um dos primeiros procedimentos na reciclagem de PVC é a separação da matéria-prima em rígido e flexível. A mistura dos dois tipos não necessariamente inviabiliza o produto final, mas separados poderão gerar produtos reciclados com maior valor agregado.

2.2.1 A Busca pela Matéria-Prima

Um dos maiores desafios da reciclagem do PVC é a obtenção de fonte segura de matéria-prima. Segundo estudo realizado no aterro de resíduos domiciliares em Indaiatuba-SP entre 2004 e 2005, a participação do PVC nestes resíduos é de 0,71%. Considerando-se somente os plásticos rígidos presentes nos resíduos sólidos domésticos, a fração de PVC é de 13,7%. Além da pequena quantidade, tem-se uma impregnação relativamente grande da matéria-prima, em especial, com restos de comida, devido ao fato de que os resíduos encaminhados ao aterro serem provenientes de sistema de coleta misturada, o que torna o resíduo doméstico pouco atraente (MANCINI *et al*, 2007). Infelizmente a coleta seletiva só é realidade em 405 dos mais de 5.500 municípios brasileiros (CEMPRE, 2008). Em muitos dos municípios que operam programas de coleta seletiva, somente uma pequena parte da população é atendida.

Uma caracterização de plásticos rígidos realizada no município de São Carlos-SP, apontou que o PVC corresponde a 3,8% dos plásticos rígidos descartados em sistema de

coleta misturada, como em Indaiatuba. A pesquisa também apresentou uma caracterização de plásticos rígidos num sistema de coleta seletiva existente na cidade, que determinou que a participação do PVC nestes resíduos é de 1,1% (MATOS & SCHALCH, 2007).

Diferentemente do resíduo de coleta domiciliar (seletiva ou misturada), o resíduo industrial (de procedência e composição conhecidas e sem impregnações) é bastante disputado e alcança preços relativamente altos quando comparados com os outros plásticos, tornando seus preços bastante variáveis (BURNETT, 1995; EHRIG, 1992).

Os resíduos de construção civil surgem então como uma boa fonte de matéria-prima e, nesses casos, o grande tipo de PVC utilizado (e descartado) é o rígido. Porém, no caso de desejar-se a produção do tipo flexível, a incorporação de plastificante pode garantir a venda.

2.2.2 O Mercado da Reciclagem de PVC

Segundo o Instituto Sócio-ambiental dos Plásticos, Plastivida, pertencente à Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM (2007), foram gerados em 2005, no Brasil, 2,3 milhões de toneladas de plásticos pós-consumo, ou seja, quase 55% do consumo aparente registrado no mesmo ano. O PVC representou, do total de resíduos, 6,5%, o que perfaz quase 150 kt. A baixa presença do plástico nos resíduos em comparação com seu percentual de consumo aparente (16,2%, de acordo com os dados que originaram a Figura 1) evidencia a característica de aplicações majoritariamente duráveis do polímero (ABIQUIM, 2007; SOUZA, AGOPYAN & PALIARI, J.C, 1995). Dos resíduos plásticos gerados no Brasil, 455 kt foram recicladas (19,8% do total consumido), sendo a quantidade de PVC pós-

consumo reciclada pouco maior que 8 kt. Dessa forma, o PVC reciclado representa 1,7% dos plásticos pós-consumo reciclados no país, sendo possível estimar em 142 kt a quantidade de PVC pós-consumo sem reciclar. Aplicando-se o mesmo índice do consumo aparente para os resíduos, não são reciclados 53 kt de tubos, 19,9 kt de perfis, 9,6 kt de conexões, 0,6 kt de pisos e 6,7 kt de fios e cabos (ABIQUIM, 2007; BURNETT, 1995).

De todo PVC disponível para reciclagem, somente 5,3% são efetivamente reciclados. Este índice pode ser considerado pequeno, principalmente quando comparado com o índice de todos os plásticos juntos, 19,8% em 2005, o que torna o Brasil um dos países que mais recicla plásticos no mundo (6º lugar), comparativamente inclusive a países desenvolvidos. Por exemplo, o índice de reciclagem de plásticos da França e Inglaterra em 2005 foi de 14% (INSTITUTO DO PVC, 2008; PLASTIVIDA, 2006; MENKE, FIELDER & ZWAHR, 2003).

O PVC reciclado tem diversas aplicações como tubos de esgoto e eletrodutos, em reforços para calçados, perfis, solados, laminados flexíveis, mangueiras para jardim etc (INSTITUTO DO PVC, 2008). A norma NBR 5888 (1999), que estabelece requisitos do composto de PVC para fabricação de tubos e conexões, permite o uso de material reprocessado somente quando o mesmo é gerado pelo próprio fabricante. Material reciclado obtido de fontes externas, como resíduos urbanos, não deve ser utilizado na fabricação de tubos e conexões de água tratada, água pluvial e esgoto. Dessa maneira, o PVC reciclado a partir de resíduos urbanos tem como aplicações mais recomendadas e utilizadas, os eletrodutos (WIEBECK & PIVA, 1999).

Além de diminuir problemas relativos à coleta e ao confinamento de resíduos, bem como a necessidade de extração de recursos naturais para a fabricação de novos tubos e conexões, a reciclagem destes resíduos poderia contribuir para a diminuição das importações e o incremento das exportações, ao colocar no mercado mais matéria-prima.

2.2.3 Estudos Recentes Sobre Reciclagem de PVC

Pesquisas bibliográficas realizadas em bases de dados com as palavras-chave PVC e reciclagem revelaram quatro classes de publicações. A primeira delas diz respeito a novas polimerizações para obtenção de PVC mais adequado a reciclagem. Uma segunda classe de publicações refere-se à reciclagem de PVC rígido, a terceira à reciclagem de PVC flexível e a última diz respeito a estudos sobre a queima do polímero e o controle de suas emissões.

Referente às rotas de polimerização para obtenção de PVC mais adequados à reciclagem destaca-se a pesquisa de Ponce-Ibarra *et al* (2006), que propuseram uma síntese do polímero utilizando catalisador metalocênico (tricloroindeniltitânio-metilaluminoxano). O PVC produzido por esta rota apresentou, em relação ao PVC comercial, melhor resistência à degradação térmica (detalhes no item 2.4). O polímero não foi reciclado, mas afirmou-se que num novo processamento, que ocorre em condições similares aos ensaios termogravimétricos realizados, a geração de ácido clorídrico será menor se utilizado um resíduo cujo PVC advenha de uma síntese metalocênica.

Em relação à reciclagem de PVC rígido, destaca-se o artigo de Yarahmadi-Jakubowicz-Hjertberg (2003), que relata os efeitos da exposição prolongada (143 dias) a temperaturas abaixo da T_g em propriedades, em especial alongação na ruptura, do PVC rígido proveniente de perfis utilizados dentro de residências. Enquanto o tratamento térmico imposto diminuiu sobremaneira o valor da propriedade, a reciclagem posterior praticamente recuperou a alongação à ruptura original. Tanto perfis novos quanto pós-consumo (provenientes de perfis semelhantes de obras com mais de 20 anos de construção) foram investigados, obtendo-se comportamento semelhante. Atribuiu-se a queda na alongação à ruptura ao tratamento

térmico e ao envelhecimento, não tendo, porém obtido nem alterações na massa molar nem no teor de cloro.

Referente à reciclagem de PVC flexível destaca-se a pesquisa de Yarahmadi-Jakubowicz-Martinsson (2003), que relatou o comportamento do material, proveniente de pisos pós-consumo comparativamente ao mesmo produto feito de material virgem. Os resultados apontaram que a reciclagem mecânica é possível, embora ocorram problemas relativos à dificuldade de retirada dos pisos e também por resquícios da cola, utilizada para fixação do piso ao chão, direcionados ao processo de reciclagem. No caso de colagem direta no concreto fresco, o contato do PVC com a umidade alcalina do meio contribuiu para a decomposição do plastificante. Esse contato faz com que o plastificante seja degradado em produtos como butanol e octanol, que causam problemas ambientais. Mikiya-Kazukiyo (2007) relatou a reciclagem dos PVCs flexíveis provenientes de tapetes de automóveis considerados impróprios para a reciclagem. Os corpos de prova reciclados foram submetidos a uma série de ensaios, em especial de envelhecimento para verificação de suas propriedades e de prováveis intervenções (na matéria prima ou no processo) para torná-las melhores. Uma das alternativas foi a colocação de uma lâmina de PVC virgem na superfície do corpo de prova, o que evitou a migração do plastificante, a principal ocorrência observada nos ensaios de envelhecimento.

A queima do PVC em fornos com controle de emissões tem sido também estudada pela comunidade científica. Numa enfática defesa da técnica, Menke-Fiedler-Zwhar (2003) concluíram que o aproveitamento do potencial calorífico da porção de hidrocarbonetos de PVC associados à recuperação do cloro como ácido clorídrico, possui grande potencial de utilização, embora seus custos ainda sejam considerados altos. Outros desenvolvimentos visando tornar a recuperação energética do PVC menos impactante em termos ambientais (e assim contribuir para viabilizá-la) dizem respeito à captura do ácido clorídrico gerado após a

queima em leitos de vidro (SUNG, NODA & HORIO, 2005) ou promover a descloração do PVC, por meio de ataque com reagente alcalino, anteriormente à queima. Com relação a esse último artigo, Yoshinaga *et al* (2004) mediram a diminuição do teor de cloro conforme procediam às reações de descloração. O PVC flexível é preferível quando comparado com o PVC rígido em termos de recuperação de energia, pois o plastificante apresenta conteúdo calorífico duas vezes superior ao do polímero puro (YARAHMADI, JAKUBOWICZ & MARTINSSON, 2003). Em comparação com o PVC rígido, o potencial calorífico do PVC flexível é cerca de 25% superior (MENKE, FIEDLER & ZWHAR, 2003).

2.3 A Resina e os Aditivos

A versatilidade e o desempenho do PVC devem-se às suas características físicas e químicas, bem como à sua capacidade de incorporar aditivos antes da transformação em produtos finais e também depende da escolha da resina adequada. Neste sentido, a utilização prática de resinas de PVC demanda sua mistura com substâncias ou produtos químicos variados, conhecidos como aditivos (RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006). Convenientemente aditivado, obtém-se então o composto de PVC, necessário quando a resina sozinha não preenche todos os requisitos necessários de uma determinada aplicação.

Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, por exemplo, variando do rígido ao extremamente flexível (RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006; RODOLFO & MEI, 2007).

Os principais aditivos utilizados para aplicação em tubos são:

- Cargas: reduzem custos e alteram propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.
Ex: carbonato de cálcio (CaCO_3).
- Estabilizantes: inibem as reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes. Atuam no composto de PVC capturando e estabilizando os íons de cloreto formados, impedindo a propagação da reação de degradação. Desse modo, não atua no sentido de impedir a degradação, mas sim no controle da formação do HCl, evitando que a degradação comprometa o desempenho do produto final (RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006; RODOLFO & MEI, 2007). Ex: estabilizantes metálicos e orgânicos.
- Pigmentos: modificam a aparência do produto em relação à coloração e transparência. Ex: dióxido de titânio (TiO_2).

Os aditivos incorporados às formulações de PVC são tradicionalmente quantificados em partes por cem de resina (pcr), que representa a quantidade em massa do aditivo em relação a 100 unidades de massa de resina. Por meio da formulação do composto é possível ainda determinar seu peso específico e densidade, parâmetros importante para seleção de compostos (RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006).

2.4 A Degradabilidade Térmica do PVC

O PVC normalmente apresenta teor de cristalinidade máximo de 15%, o que não o impede de desenvolver transparência quando processado adequadamente (WIEBECK & PIVA, 1999; GACHTER, MULLER & KLEMCHUK, 1990; PIVA & WIEBECK, 2004). A

temperatura de transição vítrea é normalmente em torno de 80°C, o que representa a fusão para polímeros 100% amorfos. Porém, a pequena quantidade de cristais faz com que o polímero semicristalino só se funda efetivamente em temperaturas superiores a 210°C. Dessa maneira, a fase amorfa é submetida a um nível de energia térmica muito alta, podendo causar o rompimento de ligações intramoleculares e a diminuição da massa molar média, a geração de produtos clorados e alterações na cor do produto final (RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006; PIVA & WIEBECK, 2004; BILLMEYER, 1975; RODRIGUEZ, 1970; CANEVAROLO, 2002; TADMOR & GOGOS, 1978; REICH & STIVALA, 1971). Portanto, a chave do processo de estabilização do PVC é a prevenção da desidrocloração térmica e a destruição das seqüências poliênicas formadas neste processo (RODOLFO & MEI, 2007).

Um dos grandes inconvenientes da reciclagem mecânica do PVC é que a resina passa por um novo ciclo de aquecimento o que submete novamente a fase amorfa a níveis térmicos altos, facilitando a degradação térmica ao prejudicar a estabilidade das ligações C-Cl, formando inclusive duplas ligações (C=C). A degradação do PVC ocorre por uma complexa série de desidroclorações em cadeia que consistem de um processo de iniciação para gerar um intermediário ativo (cloreto alílico) e uma série de reações em cadeia que geram mais intermediários ativos com o progressivo aumento de duplas ligações. O radical cloro formado se liga a um átomo de hidrogênio e o ácido clorídrico formado é corrosivo para o equipamento de processamento e pode inclusive atuar como catalisador de novas reações de degradação térmica (BURNETT, 1995; EHRIG, 1992; GACHTER, MULLER & KLEMCHUK, 1990; TADMOR & GOGOS, 1978; REICH & STIVALA, 1971). A Figura 2 apresenta duas desidroclorações de forma simplificada.

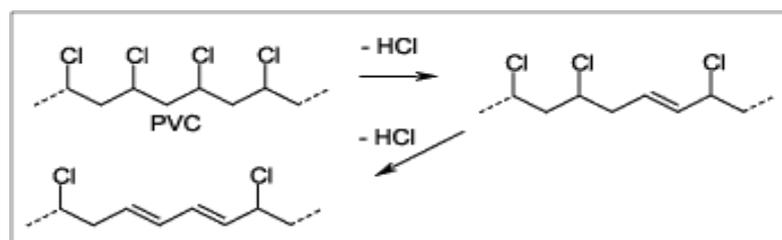


Figura 2 – Degradação Térmica: dehidrocloração do PVC.

A descoloração observada durante a degradação do PVC é atribuída à formação de seqüências de duplas ligações conjugadas (pelo menos maiores que quatro duplas ligações). Outro fenômeno conhecido na degradação do PVC é a quebra de cadeia e ligações cruzadas. Esta etapa pode ocorrer na presença de oxigênio (autooxidação) ou no final da degradação térmica, levando a uma grande mudança nas propriedades mecânicas e reológicas do material. A taxa de degradação é altamente influenciada pela concentração de defeitos estruturais (ramificações, longos finais de cadeia, grupos peróxidos etc), formação de ácido clorídrico ou qualquer outro ácido ou base forte e oxigênio. É reportado na literatura que o início da degradação térmica do PVC contendo encadeamento cauda-cauda ocorrem mais rapidamente do que no PVC com encadeamento cabeça-cauda (BURNETT, 1995; EHRIG, 1992; GACHTER, MULLER & KLEMCHUK, 1990; TADMOR & GOGOS, 1978; REICH & STIVALA, 1971). Esse encadeamento refere-se à isomeria posicional do polímero, ou seja, a configuração assumida por um mero em relação ao mero vizinho. Assim, em polímeros vinílicos, a adição de monômero ao centro ativo pode ocorrer em duas orientações em relação à proximidade de um átomo de cloro a outro, dando origem aos encadeamentos cabeça-cauda, cabeça-cabeça e cauda-cauda. Encadeamentos cabeça-cabeça ocorrem em maior proporção nas polimerizações de monômeros halogenados, como o cloreto de vinila. Encadeamentos cabeça-cauda devem-se a uma combinação de efeitos estéricos e ressonância, enquanto pontos

de encadeamento cauda-cauda em polímeros vinílicos têm sido considerados como pontos fracos, por onde a degradação térmica se iniciaria com mais rapidez que nos encadeamentos cabeça-cauda (AKCELRUD, 2007).

A degradação térmica do PVC varia também com o processo de polimerização escolhido: polímeros obtidos através de polimerização em massa apresentam maior estabilidade térmica que os obtidos por polimerização em suspensão, que por sua vez apresentam maior estabilidade térmica que os obtidos por emulsão, o que normalmente é atribuído à quantidade de impurezas presentes no polímero final (RODOLFO & MEI, 2007).

Em compostos, a estabilidade da resina de PVC pode ser influenciada de forma adversa por aditivos como plastificantes, agentes antiestáticos e alguns pigmentos (RODOLFO & MEI, 2007).

A Figura 3 apresenta um esquema simplificado da quebra de cadeia, o que também pode ocorrer no processamento (ou reprocessamento), quando se associam esforços mecânicos e altas temperaturas, o que normalmente diminui a massa molar (BURNETT, 1995; EHRIG, 1992; GACHTER, MULLER & KLEMCHUK, 1990; TADMOR & GOGOS, 1978; REICH & STIVALA, 1971).



Figura 3 – Degradação Térmica: quebra de cadeia.

A termooxidação do PVC envolve várias reações relativamente complexas, que estão parcialmente ilustradas na Figura 4 e que também tem como resultado uma dehidrocloração da cadeia principal. Apesar da dehidrocloração, seus efeitos na descoloração

são menores de que na degradação térmica apresentada na Figura 2 devido à formação de seqüências menores de duplas ligações (BURNETT, 1995; EHRIG, 1992; GACHTER, MULLER & KLEMCHUK, 1990; TADMOR & GOGOS, 1978; REICH & STIVALA, 1971).

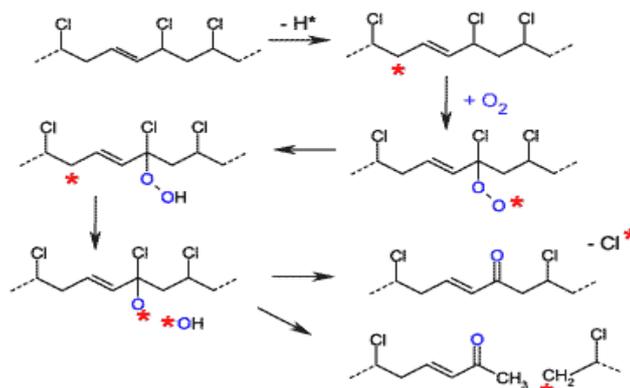


Figura 4 – Mecanismos de Degradação Térmica do PVC: termooxidação.

A estabilidade térmica do PVC e de seus compostos a uma dada temperatura é definida em função do tempo necessário para que uma das manifestações de degradação atinja certo nível, ou seja, certa quantidade de HCl liberado ou certa intensidade de cor desenvolvida (RODOLFO & MEI, 2007).

Caso a degradação seja tratada como um processo unificado, teoricamente ativado, pode escrever uma relação de Arrhenius de acordo com a Equação 1:

$$t = t_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

Onde t é o tempo necessário para o início da degradação; t_0 é uma constante; E é a energia de ativação para degradação térmica do PVC nas condições ou composições

propostas; R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura em escala absoluta. A energia de ativação para degradação térmica do PVC é da ordem de 160 a 180 kJ/mol, dependendo da atmosfera do processo (RODOLFO & MEI, 2007).

Uma vez que a superfície pode ser encarada como uma fonte de problemas e de soluções para muitos produtos, muitas pesquisas são feitas visando estudar alterações em propriedades superficiais. Essas alterações podem ser suficientes para inviabilizar a aplicação do produto, como no caso dos tubos para aquecimento solar, em que a associação das degradações térmica e fotolítica chegam a inviabilizar esta utilização. Em pesquisa sobre esta aplicação, reportou-se que a susceptibilidade à degradação térmica do PVC alcança um nível crítico a partir de temperaturas de 60°C em sua superfície (SOUZA & GOMES, 2003).

Dessa maneira, o estudo de propriedades superficiais tem sido visto como um ótimo parâmetro de qualidade dada a sua importância e precisão dos resultados de algumas propriedades medidas. Segundo a literatura, as principais propriedades avaliadas são imagens superficiais por microscopia eletrônica de varredura e a molhabilidade através da obtenção do ângulo de contato, normalmente após alterações superficiais forçosamente provocadas por plasmas, por exemplo, de oxigênio ou argônio (KUMAGAI, TASHIRO & KOBAYASHI, 2005; RU & JIU-RONG, 2006). Não se encontrou na literatura associação entre degradação térmica do PVC e propriedades superficiais como resistência e resistividade, dureza, módulo de elasticidade e rugosidade. Foram encontrados, porém, correlações entre fotodegradação e ângulo de contato. A saída do cloro após a dehidrocloração e a conseqüente formação de ligações duplas foi a responsável pela diminuição do ângulo de contato e o conseqüente aumento do caráter hidrofílico da superfície. Espectros de infravermelho acusaram picos entre 315 e 420 nm, os quais foram atribuídos às seqüências $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$, sendo que “n” varia de 4 a 10, o que comprovou a dehidrocloração (CHEN & WANG, 2005). A revisão bibliográfica

realizada não encontrou nenhuma publicação que relacionasse reciclagem, degradação térmica e quaisquer propriedades superficiais.

A formação do ácido clorídrico durante processos degradativos, além de corroer equipamentos e poder acelerar a reação de degradação do PVC também pode contribuir para a formação de chuvas ácidas quando emitido para a atmosfera (PIVA & WIEBECK, 2004; BILLMEYER, 1975; REICH & STIVALA, 1971). Tão ou mais importante que a geração de ácido clorídrico, é uma possível geração de organoclorados, compostos considerados muito tóxicos por apresentar grande afinidade com tecidos animais e vegetais. Um grande problema é a geração de dioxinas, um grupo químico bastante tóxico e persistente, sendo o composto 2,3,7,8 tetraclorodibenzeno-p-dioxina, o mais conhecido e perigoso. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, a partir de estudos sobre a geração de dioxinas pela queima de resíduos domésticos e de serviços de saúde (dos quais o PVC é a maior fonte de cloro), apontou a geração de quantidades relativamente grandes de dioxinas em combustões descontroladas (abertas), sendo esta geração bastante minimizada quando se utilizavam fornos modernos em condições de queima regulares (WIEBECK & PIVA, 1999; BURNETT, 1995). Essa queima pode se dar não só durante a destruição física dos resíduos de serviços de saúde em incineradores, bem como nas conhecidas “termoelétricas do lixo”, onde o conteúdo calorífico de alguns materiais e, em especial dos plásticos, por serem derivados do petróleo, é aproveitado. Ainda, dioxinas e outros organoclorados podem ser gerados na reciclagem química chamada termólise, onde o calor é o grande responsável pela despolimerização dos plásticos, e da qual se formam hidrocarbonetos úteis para a indústria química por meio de reações de pirólise, gaseificação e/ou hidrogenação. É provável a geração de organoclorados no processamento do PVC e com relação à reciclagem, essa preocupação é maior devido ao novo ciclo de aquecimento ao qual a resina é submetida (WIEBECK & PIVA, 1999; BURNETT, 1995; EHRIG 1992; ZANIN & MANCINI, 2004; MANCINI, 2001).

2.5 Modificações Superficiais Através de Tratamentos a Plasma

Alterações superficiais nos materiais, muito comuns entre polímeros, podem ser provocadas intencionalmente com o intuito de alterar sua molhabilidade, favorecendo ou desfavorecendo a interação superficial com solventes, adesivos, revestimentos e mesmo outros materiais (COLTRO & ALVES, 2001). Tais processos podem ser realizados tanto através de agentes mecânicos, quanto de substâncias químicas, ou ainda pelo uso de gases ionizados (plasmas).

As características dos materiais tratados a plasma não dependem somente da natureza do material, mas também são influenciadas pelos parâmetros do tratamento. Com relação aos principais parâmetros que podem influenciar os resultados dos tratamentos deve-se citar a densidade e a temperatura média dos elétrons do plasma, pressão, potência aplicada, a frequência de excitação do mesmo, a espécie química ou mistura dos gases empregados e o formato da câmara. Dependendo destes parâmetros, diversas modificações estruturais podem ser induzidas na superfície de um material, quando este é exposto à descarga (INAGAKI, 1996).

Várias técnicas são empregadas para avaliar a superfície de um material. Análises como, por exemplo, molhabilidade e energia de superfície podem ser realizadas por medidas do ângulo de contato; alterações químicas e composicionais por espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e espessura de filmes depositados e rugosidade superficial por perfilometria. Ainda, pode ser importante avaliar efeitos do tratamento na condutividade elétrica da superfície, o que pode ser feito a partir de ensaios de resistividade superficial. Dureza e desgaste superficial também se tornam parâmetros importantes dependendo da aplicação do material.

Em tratamentos a plasma, a mais simples das técnicas de análise da superfície é a partir de medidas do ângulo de contato (θ) entre uma gota de água desionizada e a superfície do material.

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato θ , sendo este definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme mostra a Figura 5 (RANGEL, GADIOLI & CRUZ, 2004).



Figura 5 – Definição de ângulo de contato (RANGEL, GADIOLI & CRUZ, 2004).

Quando a gota está em equilíbrio, θ é dado pela Equação 2:

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (2)$$

Onde γ_{lv} , γ_{sv} e γ_{sl} são a energia de superfície nas interfaces líquido/vapor, sólido/vapor e sólido/líquido, respectivamente (RANGEL, GADIOLI & CRUZ, 2004).

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, onde as forças

atrativas e repulsivas estejam em equilíbrio. Como mostra a Figura 6, os átomos da superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos e, portanto, estes átomos estão em um estado de maior energia do que os das posições interiores. A diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material domina-se energia de superfície ou tensão interfacial.

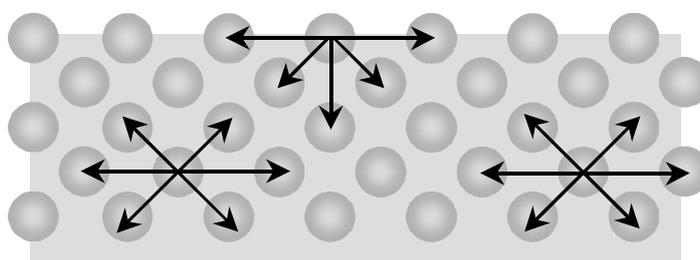


Figura 6 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material (RANGEL, GADIOLI & CRUZ, 2004).

De acordo com o princípio de menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de água tende a uma forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume e menor área superficial. Da mesma forma, a adesão de um material sobre o outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfície envolvidas.

É graças a esse mesmo princípio, que um tratamento que torna um polímero hidrofílico (que apresenta afinidade pela água relativamente grande) é reversível com o tempo, ao contrário de um tratamento que o torne hidrofóbico (baixa afinidade pela água), uma vez que a superfície hidrofílica apresenta maior energia que a hidrofóbica.

Considerando-se que a gota na Figura 5 esteja em equilíbrio, tem-se pela Equação 3 e 4:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_v \cos\theta \quad (3)$$

$$\gamma_v \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (4)$$

Conhecida como Equação de Young, onde θ é o ângulo de contato. Normalmente considera-se hidrofílica a superfície que apresenta ângulo de contato inferior a 90° e hidrofóbica quando o ângulo de contato for superior a 90° .

A princípio, qualquer superfície pode se tornar mais hidrofílica ou hidrofóbica com tratamentos a plasma, sendo necessários estudos criteriosos para o estabelecimento das condições de ataque (potência, pressão, tempo e gás utilizado, por exemplo) que atinjam os objetivos desejados. No caso do PVC, por exemplo, tornar sua superfície mais hidrofílica pode ser possível com plasmas de argônio (BENTO *et al*, 2003). Já um tratamento para tornar uma superfície hidrofóbica pode basear-se numa “troca” do cloro superficial por átomos de flúor, mais hidrofóbico, como já registrado para o silicone, poliuretano e politetrafluoretileno, que tiveram, respectivamente, átomos de oxigênio e carbono substituídos por flúor. Para estes três casos, utilizou-se plasmas de hexafluoreto de enxofre (SF_6) (RANGEL *et al*, 2003).

2.6 Condutividade, Resistência, Resistividade e Materiais Isolantes

A condutividade e a resistividade elétrica são fenômenos que determinam o uso adequado dos isolantes, os denominados dielétricos, em aplicações de engenharia. A principal função de um isolante é separar física e eletricamente os componentes de um sistema entre si ou em relação ao condutor de terra, ou seja, o isolante deve possuir propriedades mecânicas e elétricas de volume ou de superfície adequadas para suportar o sistema em questão (CANEVAROLO, 2002).

A condutividade elétrica é uma grandeza que depende da mobilidade e da densidade de portadores de carga em um material e é definida como o inverso da resistividade elétrica.

Quanto mais baixa for a resistividade, mais facilmente o material permitirá a passagem de uma carga elétrica. Sabendo-se com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a corrente elétrica I que flui através da amostra em função da diferença de potencial V aplicada (GIROTTO & SANTOS, 2002). A Figura 7 ilustra uma montagem típica de um experimento de resistividade.

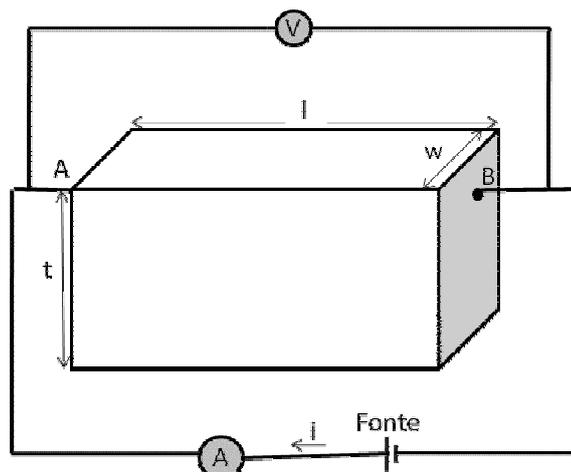


Figura 7 – Esquema experimental para medição de resistividade. V é a tensão gerada por uma fonte; I é a corrente que flui pela amostra; A é a área da seção transversal; l , w e t são respectivamente o comprimento, a largura e a espessura da amostra (GIROTTO & SANTOS, 2002).

Dadas as dimensões da amostra, substitui-se os valores de V e I na Equação 5:

$$\rho = \frac{VA}{Il} \quad (5)$$

Onde ρ é a resistividade elétrica, A é a área da seção transversal do material e l o comprimento da amostra. A razão V/I pode ser substituída na Equação 6, a chamada Lei de Ohm que fornece a resistência elétrica, expressa em Ω :

$$R = \frac{V}{I} \quad (6)$$

A resistência elétrica superficial é definida como a razão da diferença de potencial aplicada pela corrente superficial entre dois eletrodos de uma configuração específica e que estão em contato com o mesmo material de acordo com a Equação 7. Depende tanto do

material quanto da geometria dos eletrodos usados no experimento e é expressa em Ω (MARYNIAK, UEHARA & NORAS, 2003):

$$R = \frac{V}{I_s} \quad (7)$$

Por outro lado, a resistividade elétrica superficial é determinada pela relação entre a diferença de potencial aplicada (V), a distância entre os dois eletrodos (l), a corrente superficial (I_s) e a largura da amostra (w) de acordo com a Equação 8. É uma propriedade do material e é expressa em Ω . Em filmes finos, pode ser expressa em $\Omega/$ (ohm por quadrado) (MARYNIAK, UEHARA & NORAS, 2003):

$$\rho_s = \frac{V \cdot w}{l \cdot I_s} \quad (8)$$

Materiais isolantes possuem baixa condutividade, sendo o fluxo de corrente que os atravessa, resultante da diferença de potencial aplicada, desprezível. Suas condutividades abrangem ordens de 10^{-20} a 10^{-9} ($\Omega \cdot m$)⁻¹, valores assumidos pela maioria dos polímeros (SARAIVA, 1988). O PVC rígido apresenta valores de condutividade entre 10^{-13} e 10^{-14} ($\Omega \cdot m$)⁻¹ e o PVC flexível valores entre 10^{-11} e 10^{-12} ($\Omega \cdot m$)⁻¹ para produtos moldados a 60% de umidade relativa e à temperatura ambiente, o que o torna um bom isolante elétrico para diversas aplicações. Em termos de resistividade produtos moldados e outros compostos de PVC apresentam valores de 10^{11} a 10^{12} Ω , a 60% de umidade relativa e à temperatura ambiente (RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006).

Na maioria dos materiais poliméricos isolantes o processo de condução é muitas vezes atribuído ao movimento de íons do material. Embora seja difícil identificar íons livres,

estes são originários de fragmentos de polimerização, degradação, produtos de dissociação do polímero e de água absorvida. No PVC, os íons mais prováveis são H_3O^+ , Na^+ , K^+ , OH^- , Cl^- e Br^- . A condutividade de um material iônico é resultado tanto das contribuições eletrônicas como iônicas, podendo qualquer uma das contribuições ser predominante, dependendo da sua pureza e temperatura. Contudo, a maioria dos materiais iônicos permanece isolante mesmo à temperaturas elevadas (CANEVAROLO, 2002; CALLISTER, 2002).

A condutividade elétrica dos materiais poliméricos não é afetada somente pelo tipo de polímero, mas também pelos componentes presentes na composição destes, como cargas, estabilizantes, pigmentos e outros aditivos e pelo tipo de processamento, que pode induzir diferenças na estrutura do material (CANEVAROLO, 2002).

Um dielétrico perfeito é um material isolante que entre duas superfícies metálicas retorna ao sistema gerador toda a energia requerida para estabelecer um campo elétrico quando este é retirado. O único dielétrico considerado perfeito é o vácuo (SARAIVA, 1988). Um dielétrico real é um material isolante no qual parte da energia requerida para o estabelecimento do campo elétrico não retorna ao sistema quando o campo é removido, sendo esta energia convertida em calor. O seu valor caracterizará a qualidade do dielétrico (SARAIVA, 1988).

Existem ótimos, bons e regulares dielétricos dependendo da finalidade e das condições de sua aplicação. São comumente utilizados borrachas (neoprene, gutta-percha), vidros, papéis, cerâmicas (óxido de alumínio, porcelana, silicato de cálcio), mica, quartzo, safira e plásticos (PVC, polietileno, poliestireno, teflon e resinas epóxi) (SARAIVA, 1988).

Alguns fatores afetam o comportamento dos materiais dielétricos provocando o seu envelhecimento, tais como: incidência de energia solar, luminosa ou radioativa, frequência, umidade, salinidade, gases venenosos, tempo prolongado de aplicação de uma

diferença de potencial elevada, impulsos de tensão e porosidade de material (SARAIVA, 1988).

Os polímeros encontram grande aplicação especialmente na indústria de fios e cabos isolados e na indústria eletrônica, como capacitores e para proteção de invólucro de componentes. Os polímeros empregados para isolação são geralmente termoplásticos como PVC, polietileno e copolímeros de etileno propileno (EPR) em cabos de média e alta tensão (CANEVAROLO, 2002).

O PVC é largamente utilizado como um material para isolação de cabos de potência e para cabos de teletransmissão à distância média, porém possui perdas dielétricas elevadas acima de 20 kV, o que limita seu emprego a sistemas de até 15 kV. Possui boa estabilidade química, não propaga chamas, seu envelhecimento térmico pode ser controlado com estabilizantes apropriados, é facilmente colorido e possui a flexibilidade de se trabalhar a sua formulação de acordo com a necessidade do fabricante. Pode-se conseguir características de fraca absorção de água e elevada resistência à abrasão e até mesmo resistência a solventes (COTRIM, 2003).

3 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

O objetivo desta dissertação é avaliar os efeitos da reciclagem mecânica em propriedades do PVC rígido proveniente de resíduos de construção civil.

Os objetivos específicos desta dissertação são:

- 1) Avaliar a presença de PVC em resíduos de construção civil;
- 2) Realizar um processo de reciclagem mecânica deste resíduo proveniente especificamente de tubos de PVC brancos para esgoto coletados no Aterro de resíduos inertes do município de Sorocaba, bem como o do processamento de composto tendo como base o PVC virgem para confecção de amostras;
- 3) Caracterizar o material reciclado e compará-lo com o composto à base de resina virgem em termos de propriedades mecânicas e superficiais, buscando relacionar com estruturais;
- 4) Estudar as propriedades superficiais do PVC reciclado depois de submetido a um tratamento otimizado com plasma de SF_6 e compará-las com os resultados das propriedades obtidos antes do tratamento. A idéia do tratamento foi aumentar a hidrofobicidade do material, buscando a melhora em propriedades dielétricas o que pode melhorar o desempenho de eletrodutos provenientes de materiais reciclados.

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização dos resíduos da construção civil e quantificação do PVC presente nos resíduos plásticos em Sorocaba

Os resultados da caracterização gravimétrica e volumétrica dos resíduos da construção civil de Sorocaba foram obtidos a partir de um trabalho de campo realizado no Aterro Municipal de Resíduos Inertes. Para lá são enviadas, diariamente, diversas caçambas de entulhos, além de caminhões com restos de poda de árvores e, dentro de cada caçamba podem estar materiais de fácil comercialização como madeiras, plásticos, metais, papéis e vidros. Neste aterro, atuam duas cooperativas de catadores, que separam os recicláveis dos resíduos encaminhados para lá. Cada uma das cooperativas (com cerca de 12 pessoas) comercializa os materiais segregados dentro de uma quinzena no mês, apresentando atuações separadas.

A idéia foi realizar um estudo de acordo com os preceitos estabelecidos pela Resolução 307 do CONAMA (2002) e com autorização da Prefeitura Municipal de Sorocaba. De posse do material comercializado por uma das cooperativas, determinou-se a quantidade média mensal de todos resíduos separados no aterro.

Na época do estudo, que ocorreu de novembro de 2006 a março de 2007, o aterro de inertes somente dispunha de controle de chegada de material por contagem e não pesagem. Para saber a quantidade média de material que entra no aterro, todo o transporte que chegava foi contado para estabelecer-se uma média diária. A Prefeitura determinou que alguns caminhões com caçambas se destinassem ao Aterro Sanitário da cidade (distante cerca de 2

km do aterro de inertes) para a pesagem das caçambas (50 amostragens, obtidas em novembro de 2006).

À exceção do PVC e do PET, os outros plásticos rígidos, assim como os filmes, não eram subdivididos pelas cooperativas. Amostragens de plásticos rígidos foram pesadas (balança Welmy L-100 de capacidade máxima de 150 kg e divisão de 0,1 kg) em um recipiente de volume conhecido (balde de 67,86 L) e separadas no próprio local, em HDPE, LDPE, PP, PS, PET e PVC. De forma semelhante, amostragens de filmes plásticos também foram separadas em HDPE, LDPE e PP e pesadas. Essa separação foi feita baseada na experiência da equipe, identificação nas embalagens, aplicações e propriedades características dos produtos como opacidade e transparência (MANO & MENDES; MANRICH, FRATTINI & ROSALINI, 1997). O número de recipientes foi contado no momento da pesagem de cada material e a partir do seu peso e volume conhecido obteve-se o quanto cada material ocupava em volume (em litros). Esse coeficiente foi aplicado em relação aos valores repassados em massa pelas Cooperativas e estimou-se a fração volumétrica dos materiais.

Foram realizadas duas medidas no aterro com os plásticos separados pela Cooperent, uma no período de 6 a 18 de novembro de 2006 e outra no período de 24 de fevereiro a 09 de março de 2007. Após a finalização de cada uma dessas quinzenas, os cooperados passaram toda a planilha de materiais separados comercializados, o que permitiu um detalhamento da composição principalmente dos materiais metálicos encontrados.

Com os resultados das amostragens determinou-se a quantidade média mensal, a composição média dos resíduos recicláveis coletados, a participação dos plásticos nos resíduos da construção civil com ênfase ao índice de PVC presente nos resíduos, além da quantidade de resíduos enterrados. Para os resultados desta caracterização não foram considerados dados de possíveis depósitos irregulares existentes na cidade.

4.2 Realização do processo de reciclagem do resíduo e processamento do material virgem

4.2.1 Coleta e moagem do resíduo de PVC

Foram coletados 7 kg de PVC rígido (tubos e conexões) no Aterro Municipal de Resíduos Inertes de Sorocaba. O material foi posteriormente dividido em duas amostragens de 3,5 kg cada, sendo cada uma submetida à moagem separadamente, em um moinho de facas modelo Mak-250 da Kie Máquinas e Plásticos. Para cada uma das amostragens foi utilizada uma tela final no moinho, que fornece o tamanho máximo das partículas moídas: 8 mm (chamado fino) e 12,7 mm (chamado grosso), conforme a Figura 8 (a) e (b) respectivamente. A divisão se faz necessária para posteriormente se avaliar diferenças no processamento do material.



Figura 8 – PVC moído na faixa granulométrica de (a) 8 mm e (b) 12,7 mm.

4.2.2 Lavagem e caracterização do efluente gerado pelo resíduo de PVC

Cada uma das amostras moídas (3,5 kg) foi lavada em tanquinho com 15 litros de água de abastecimento público (capacidade total do tanque) dotado de agitação por 3 minutos. Logo após a finalização da lavagem, o PVC foi retirado com uma peneira de 2mm de abertura e alíquotas do efluente de lavagem foram coletadas para ensaios do teor de sólidos totais, suspensos e sedimentáveis. O material moído foi colocado em estufa Fanem Modelo 320-SE a 65°C para secagem completa dos flocos por cerca de quatro dias.

O teor de sólidos sedimentáveis foi obtido ao verter 1 L de amostra no Cone de Imhoff ilustrado pela Figura 9. Após 45 minutos de espera, o conteúdo foi agitado com bastão de vidro e esperou-se mais 15 minutos para a leitura da quantidade de sólidos que sedimentaram (APHA, 1998; TCHOBANOGLOUS, 1979). Dada a quantidade de água e o tempo de ensaio, este só foi realizado uma vez.



Figura 9 - Cone de Imhoff para determinação do teor de sólidos sedimentáveis.

O teor de sólidos totais foi obtido medindo-se a quantidade de material sólido presente numa amostra de 5 mL de água de lavagem dentro de um cadinho que ficou em estufa Fanem Modelo 320-SE a 95°C até a secagem, o que durou cerca de 2 horas. Posteriormente, a temperatura da estufa foi elevada para 120°C, patamar que o cadinho permaneceu por mais 2 horas. Os cadinhos com amostras remanescentes da obtenção dos resultados de sólidos totais foram colocados em forno-mufla Quimis Modelo Q-318M24 a 550°C por 1 hora. Após o resfriamento dos cadinhos em dessecador, estes foram novamente pesados e obtidos os teores de sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis. Os fixos são os valores pesados, isto é, os remanescentes no cadinho após a calcinação. Os voláteis são obtidos da diferença entre os totais e os fixos. Anteriormente aos ensaios, os cadinhos foram lavados e secados a 550°C em forno-mufla por 1 hora e resfriados em dessecador (APHA, 1998; TCHOBANOGLOUS, 1979).

Outra alíquota de 5 mL de água de lavagem foi filtrada à vácuo em funil de Buchner com uma membrana de celulose de com poros de 0,46µm, sendo o resíduo da filtração, após secagem a 100°C por 1h , pesado para obtenção do teor de sólidos suspensos (APHA, 1998; TCHOBANOGLOUS, 1979).

Os ensaios para obtenção do teor de sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos totais voláteis e sólidos suspensos foram realizados em duplicata.

4.2.3 Determinação da formulação do material coletado

De acordo com o item 2.3, os chamados “tubos de PVC” são na verdade compostos que contém majoritariamente a resina polimérica juntamente com aditivos como

estabilizantes térmicos pigmentos e cargas. Dessa maneira, é fundamental saber a formulação dos tubos obtidos do aterro de resíduos inertes para a confecção de um composto que teria PVC virgem para comparação.

Para o estabelecimento da formulação, utilizou-se um método baseado na determinação do teor de cinzas. De acordo com a normalização NBR 5688 (1999), o composto utilizado na fabricação de tubos de esgoto feitos a partir de PVC deve ter um teor de cinzas de no máximo 10%. Com o exato teor de cinzas do resíduo, bem como com o teor de cinzas dos aditivos e da resina normalmente empregados para a fabricação de um tubo de esgoto, pode-se chegar à formulação do tubo encontrado nos resíduos para posteriormente usar esta formulação na obtenção do composto de PVC tendo resina virgem como base.

Após a secagem dos flocos de tubos de PVC em estufa, foi realizado o ensaio do teor de cinzas de acordo com a NM 84 (1996), Método “A”, à temperatura de 1.050 ± 50 °C. Empregando-se este nível de temperatura, o ensaio de teor de cinzas determina toda a matéria de origem mineral existente em determinada substância após se calcinar a amostra, o que tende a eliminar toda a matéria orgânica.

Com o ensaio determinou-se aos percentuais de cinzas de componentes normalmente utilizados em formulações de tubos de esgotos brancos de PVC:

- Pigmento branco a base de dióxido de titânio (TiO_2) Kronos 2220, fabricado pela Kronos Internacional, representada no Brasil pela Degussa Brasil. É utilizado para conferir a coloração branca dos tubos;
- Carbonato de cálcio (CaCO_3) Carbomil 2620GB, fabricado no Brasil pela Carbomil Química S.A. É utilizado como carga na formulação, diminuindo o custo final do tubo;
- Polímero PVC Norvic ® SP767R, fabricado pela Braskem S/A.;

- Estabilizante Térmico Baeropan SMS 2310, a base de sais de cálcio e zinco, fabricado pela Baerlocher que é representada no Brasil pela BQP Químicos.

O pigmento, o carbonato, a resina virgem e o estabilizante térmico foram cedidos pela Braskem S/A e são matérias-primas bastante utilizadas pela empresa na formulação de compostos para tubos. Com relação ao estabilizante térmico, dentre a variada gama de possibilidades, foi determinado para esta Dissertação que o mesmo não contivesse metais pesados, como o chumbo. Embora seja um dos primeiros estabilizantes térmicos de PVC e um dos mais usados, há a tendência do banimento do metal na formulação destes aditivos com base em preocupações e legislações ambientais (HERBRAD, LUNDQUIST & CHO, 2008). Foi sugerido pela empresa o emprego de mistura de sais de cálcio e zinco, que atualmente são os preferidos em aplicações para contato com alimentos, remédios, brinquedos e inclusive tubos (RODOLFO & MEI, 2007).

O ensaio de determinação do teor de cinzas também foi realizado, seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente para os ingredientes típicos da formulação de tubos, com amostras do material coletado no aterro e moído nas duas faixas granulométricas de 8 mm e 12,7 mm.

De acordo com a NM 84 (1996), no ensaio realizado no Laboratório de Química da Unesp de Sorocaba, os cadinhos foram aquecidos por 10 min à $1.050^{\circ} \pm 50^{\circ}\text{C}$ em forno-mufla Quimis Modelo Q-318M24 e em seguida resfriados em dessecador. Depois de resfriados estes cadinhos foram pesados com precisão de $\pm 0,5$ mg.

Adicionou-se $5 \text{ g} \pm 0,5$ g de cada componente dos tubos de PVC e amostras das duas granulometrias em cadinhos separados. O ensaio foi realizado em duplicata visando maior confiabilidade nos resultados finais dos quais extraiu-se a média entre as amostras.

Foram pesados cada cadinho e seu conteúdo e calculou-se a massa “ m_o ” do material de acordo com a Equação 9:

$$m_o = (\text{peso do cadinho} + \text{composto}) - (\text{peso do cadinho}) \quad (9)$$

Os cadinhos foram aquecidos com bico de Bunsen até que qualquer produto de combustão do material tivesse sido completamente volatilizado (cerca de 45 minutos para cada amostra), o que é indicado pela ausência da cor negra nas paredes internas do cadinho conforme ilustrado na Figura 10.



Figura 10 – Aquecimento de cadinhos com bico de Bunsen para volatilização dos produtos de combustão.

Em seguida os cadinhos foram colocados na mufla à $1.050^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos conforme Figura 11 (a). A colocação foi feita lentamente para que os vapores não carregassem partículas de cinzas. Após resfriamento no dessecador, conforme ilustra a Figura 11 (b), os cadinhos foram pesados com precisão de $\pm 0,5$ mg e colocados novamente na mufla por 10 minutos.



Figura 11 – (a) Colocação de cadinho na mufla a 1.050°C e (b) resfriamento no dessecador.

Os processos de aquecimento em mufla, resfriamento e pesagem foram repetidos até a obtenção de massa constante, ou seja, até que duas pesagens sucessivas não diferissem por mais de 5 mg, onde então foi determinado o valor do peso final.

Pela diferença de pesagens, calculou-se a massa “ m_1 ”, em gramas de cinzas, de acordo com a Equação 10:

$$m_1 = (\text{pesagem final}) - m_o \quad (10)$$

Com os valores de m_1 obtidos em duplicata, foi estabelecida a média entre os resultados, determinando o teor de cinzas de cada componente e das amostras recolhidas. Estes foram utilizados para a obtenção da formulação média dos tubos utilizados para a pesquisa, a qual será repetida para a matéria prima baseada em resina virgem.

Para se chegar à formulação média dos tubos pós-consumo, partiu-se de uma formulação padrão de 100 pcr de resina, 2,2 pcr de estabilizante, 0,8 pcr de pigmento e 14 pcr de carbonato de cálcio. Fez-se então os cálculos do teor de cinzas dessa formulação hipotética e comparou-se com o teor de cinzas dos tubos pós-consumo. Foi-se ajustando então o teor de

carbonato de cálcio e refazendo-se os cálculos, até os resultados se igualarem ao teor de cinza desejado.

4.2.4 Moldagem das placas para confecção dos corpos de prova

O material proveniente dos resíduos de PVC, moído nas duas faixas granulométricas distintas, foi levado ao Laboratório Analítico da Braskem S/A. O processamento, que consistiu de calandragem e moldagem por compressão, foi monitorado pela temperatura, pressão de trabalho, massa e cor da placa final visando à otimização das condições.

Anteriormente ao processamento do PVC reciclado, os flocos foram jogados em cima da grelha e colocados em contato com uma barra magnética para retirada de resíduos de metálicos que pudessem danificar partes da calandra conforme a Figura 12.



Figura 12 – Separação de resíduos metálicos com barra magnética.

Os flocos de tubos moídos foram colocados em uma calandra Mecanoplast, modelo CFW 09, onde foi processado a 200°C aproximadamente, até a consistência de pasta. A função da calandra é a de conformar o composto gradualmente através da passagem consecutiva pelas aberturas entre rolos aquecidos (RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006). Com a adição de um lubrificante externo, composto de ácidos graxos (estearina), diminui-se o atrito do material com o equipamento o que pode ocasionar aumento substancial da temperatura da massa e degradar termicamente o PVC e liberar a ácido clorídrico.

Após a obtenção da consistência adequada, os materiais foram colocados em uma prensa Luxor, modelo LPB-R, para moldagem por compressão em placas de aproximadamente 4 mm, conforme a Figura 13.



Figura 13 – PVC reciclado (a) antes da prensagem e (b) em placas moldadas.

A prensagem foi monitorada para comprimir o material a 175°C por 3,5 minutos com uma pressão de 100 kg/cm². Em seguida, o material foi deixado por 30 segundos a uma pressão de 200 kg/cm². O material foi resfriado por cerca de 1 hora dentro da prensa até atingir a temperatura ambiente para evitar a perda de propriedades mecânicas do material.

Para a obtenção das amostras com o material virgem, na forma de placas, os ingredientes (polímero, carga, estabilizante térmico e pigmento) foram colocados na calandra a 200°C até a obtenção da pasta com grau de mistura satisfatório. A retirada do material processado da calandra e a obtenção das placas seguiu os mesmos procedimentos realizados para o reciclado.

Todos os parâmetros utilizados no processamento (temperatura, tempo e pressão) foram otimizados ao longo de vários anos pelo Laboratório Analítico da Braskem S/A.

4.3 Presença de PET nos resíduos de PVC

Nas moldagens das duas primeiras placas feitas com tubos de PVC coletadas no aterro, notou-se a presença de incrustações brancas, numa matriz relativamente amarelada. Aparentemente, estas incrustações apresentavam ponto de fusão superior às temperaturas utilizadas durante a confecção das placas (200°C na calandra e 175°C na prensa, item 4.2.4). A Figura 14 (a) apresenta uma fotografia da placa moldada, em que foi notada uma quantidade maior dessas incrustações brancas. A Figura 14 (b) apresenta algumas dessas incrustações, arrancadas da placa com estilete dentro de um béquer com água.

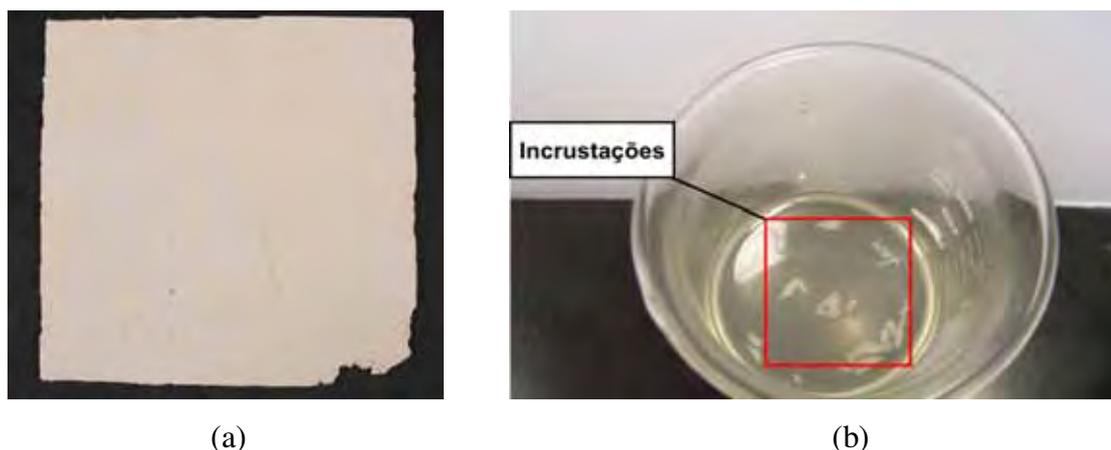


Figura 14 – (a) Placa moldada de PVC com incrustações brancas (b) e pedaços das incrustações retirados da placa.

Um pedaço de incrustação da placa moldada foi colocado no dispositivo de Reflexão Atenuada Total do espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier Termo Nicolet 4700 da Braskem S/A para tentativa de identificação química. Como será comentado no item 5.2, tratava-se de uma contaminação de PET.

Com base nesse resultado, decidiu-se então, antes de moldar as demais placas necessárias para o restante dos ensaios (proveniente de resíduos e de formulação com o material virgem), quantificar a presença de PET nas amostras moídas de modo a determinar a extensão da contaminação e a possibilidade de continuar utilizado essas amostras.

Foi realizado então um experimento similar ao empregado em recicladoras de PET, que visam a quantificação do teor de PVC. Inicialmente, pedaços cortados com estilete de tubos identificados como PVC e que acusaram positivamente o polímero em teste de chama (RODOLFO & MEI, 2007; MANRICH, FRATTINI & ROSALINI, 1997) foram colocados em placas de Petri em forno-mufla Quimis Modelo Q-318M24, ao lado de pedaços de garrafas de refrigerante, sabidamente de PET. A Figura 15 apresenta uma fotografia do conjunto após aquecimento até 240°C e permanência neste patamar por 15 minutos. Esta temperatura foi escolhida por ser bastante próxima à da fusão do PET, reportada em cerca de

245°C (MANCINI, 2001) e relativamente distante da máxima normalmente empregada para o processamento de compostos de PVC rígidos, de 220°C (RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006). Tempos inferiores (1, 5 e 10 minutos) foram testados mas não mostraram-se eficientes para os objetivos do ensaio. Durante a permanência no forno nas condições estabelecidas, o PVC degrada-se se tornando preto (tende a perder hidrogênio e cloro, carbonizando-se) ao contrário do PET, que se tornou branco provavelmente devido à cristalização induzida pela temperatura inferior à fusão, mas superior à transição vítrea e à de cristalização (RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006; MANCINI, 2001).



Figura 15 – Pedacos de PVC (pretos, à esquerda) e PET (brancos à direita) após o ensaio em forno-mufla a 240°C por 15 minutos.

O ensaio foi realizado em triplicata para cada uma das granulometrias (8 e 12,7 mm) e em cada uma das seis placas de Petri, colocou-se os flocos a serem submetidos ao ensaio relativamente distantes um do outro, para evitar que uma eventual fusão pudesse agregar dois ou mais flocos.

Como os resultados mostraram quantidades consideradas significativas de PET em PVC decidiu-se pela coleta de nova amostragem de tubos no aterro. Anteriormente à

moagem, porém, foi prudente a realização de um ensaio que identificasse os tubos, para que não fossem utilizados os de PET eventualmente encontrados. Realizou-se com a nova amostragem teste de chama com uma parte de cada tubo ou pedaço de tubo coletado, baseado na resistência à propagação de chamas do PVC devido à presença do átomo de cloro na estrutura molecular, comportamento inexistente no caso do PET (RODOLFO & MEI, 2007; MANRICH, FRATTINI & ROSALINI, 1997).

4.4 Espectrofotometria na Região do Visível

Devido à diferença de coloração apresentada pelas placas durante a etapa de moldagem, foi realizado o ensaio de Espectrofotometria na Região do Visível baseado nas normas ASTM E313 (2005), ASTM D2244 (1993) e de acordo com o sistema CIELab. Este ensaio foi realizado no Laboratório Analítico da Braskem S/A em placas com PVC virgem e reciclado proveniente das duas granulometrias moídas.

O CIELab é o espaço de cores comum na medição da refletância e transmitância dos objetos no qual o sistema de cores **L**, **a** e **b** é plotado em ângulos retos um em relação ao outro para formar um sistema tridimensional de coordenadas. O valor **L** representa a luminosidade e **a** e **b** são as chamadas coordenadas cromáticas. Um valor de **L** igual a 100 diz respeito ao branco perfeito (luminosidade total), enquanto um valor igual a zero significa total ausência de reflexão (negro perfeito). Os valores de **a** situam-se entre -60 e +60, que representam, respectivamente, os valores relativos ao vermelho perfeito e ao verde perfeito. O eixo **b** admite valores entre -60 a +60 que representam os valores relativos ao azul perfeito e

ao amarelo perfeito respectivamente. Valores intermediários entre as duas cores significam tonalidades intermediárias entre elas (MANCINI, 2001).

O ensaio foi realizado com um Espectrofotômetro de esfera X-Rite, série 8000, modelo X-RiteColor Premier 8200. No equipamento, após calibração, as placas foram colocadas no disco de abertura e analisadas após a incidência de luz visível (iluminante luz do dia D_{65}). Além dos parâmetros **L**, **a** e **b**, o equipamento também fornece o Índice de Brancura (L_i) e o Índice de Amarelecimento (Y_i). Obviamente, quanto maior o Índice de Brancura (L_i), mais branca é a amostra. Quanto maior o Índice de Amarelecimento (Y_i), mais amarela é a amostra (MANCINI, 2001).

4.5 Ensaio de tração e impacto

Os ensaios mecânicos de tração e impacto foram realizados com amostras de composto baseado em resina virgem, bem como tubos pós-consumo moídos em granulometria grossa e fina posteriormente reciclados. Esses ensaios foram realizados somente nas amostras sem tratamento a plasma, porque os ensaios de tração e de resistência ao impacto medem a oposição de todo o corpo de prova, e não somente da superfície, ao esforço mecânico realizado sobre a amostra. De acordo com simulações em computador para amostras de PVC, um tratamento a plasma semelhante ao que foi realizado penetra pouco mais de 1nm na superfície do polímero, ou seja, muito menos que os cerca de 4 mm de espessura do corpo de prova utilizado (SRIM, 2008). Dessa maneira, eventuais alterações físicas e químicas na superfície pouco representarão para os resultados deste tipo de ensaio.

4.5.1 Corte dos corpos de prova

Para o corte das placas em corpos de prova para ensaios mecânicos foi utilizada uma Fresa Ceast, modelo 6490 conforme ilustrado pela Figura 16.



Figura 16 – Fresa para confecção de corpos de prova com gabarito para ensaios de tração.

Uma tira da placa moldada é cortada e colocada em um gabarito. Este gabarito é submetido a fresagem no formato desejado de acordo com o ensaio a ser realizado. No caso desta Dissertação foram utilizados corpos de prova de tração e de impacto.

4.5.2 Resistência à Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios MTS, modelo Alliance RT/5 nos Laboratórios Analíticos da Braskem S/A. O equipamento consiste de um arranjo composto por uma travessa fixa (inferior) e uma móvel (superior), uma célula de carga, um mecanismo de direcionamento, acessórios de fixação para os corpos de prova e extensômetros (somente para polímeros flexíveis), conforme ilustra a Figura 17 (a).

Para os ensaios de resistência à tração, as dimensões do corpo de prova no formato de halteres obedecem à norma ASTM D638 (1991), com comprimento total de aproximadamente 165 mm, largura da seção mais estreita de 13mm e espessura de 4mm, o que enquadra no tipo I da referida normalização. Na Figura 17 (b) é apresentado um esquema da geometria da amostra, onde l_3 é o comprimento total, W é a largura total, l_2 é a distância entre as seções com superfícies paralelas de largura maior, l_1 é o comprimento da seção com superfícies paralelas de largura menor (W_0), L é a distância entre garras e L_0 o comprimento da seção estreitada (CANEVAROLO, 2002). A área é definida como o produto do comprimento pela espessura do corpo de prova e o comprimento da seção estreitada (L_0) é 50 mm.

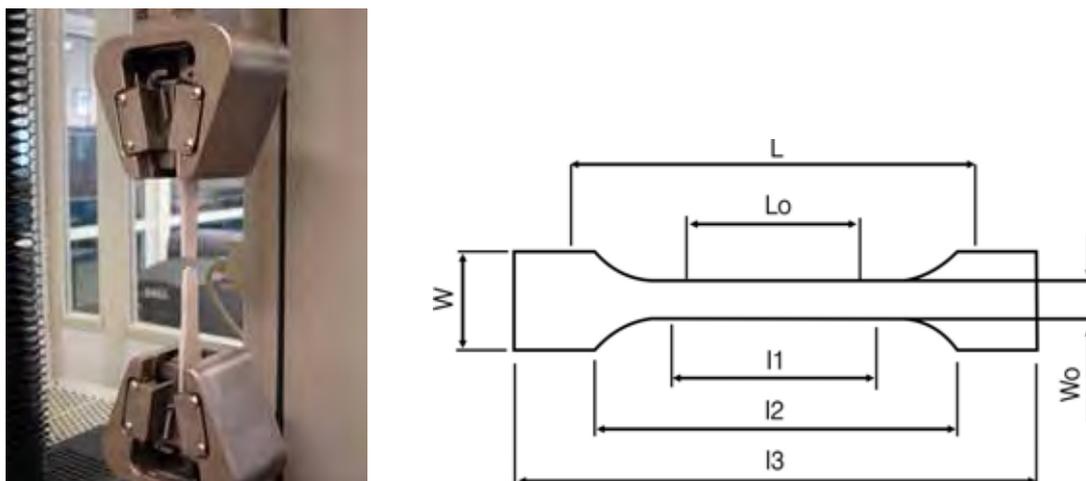


Figura 17 – (a) Máquina Universal de Ensaio com o corpo de prova de PVC para medição de propriedades de resistência à tração (b) e esquema dos corpos de prova de tração no formato de halteres (CANEVAROLO, 2002).

Na travessa móvel ficam acoplados o mecanismo de direcionamento e a célula de carga. O mecanismo de direcionamento controla o sentido e a velocidade constante da travessa móvel (50 mm / minuto, adotada de acordo com a norma ASTM D638 (1991)) e a célula de carga registra a carga durante o ensaio.

Dez corpos de prova de cada material foram afixados, um de cada vez, às garras de acionamento manual acopladas à travessa fixa e a móvel da máquina. A taxa de deformação foi controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a força para manter a taxa definida foi registrada pela célula de carga. Tanto o mecanismo de direcionamento quanto à célula de carga estão acoplados à travessa fixa e fornecem os parâmetros desejados para o software Test Works responsável pela programação, aquisição e tratamento dos dados fornecidos. Os resultados finais são gráficos de Força x Elongação, transformáveis em Tensão x Deformação ao dividir-se os resultados, respectivamente pela área da seção transversal do corpo de prova e pelo comprimento inicial considerado da parte útil do corpo de prova. Dos gráficos, o software obtém uma série de parâmetros importantes em ensaios deste tipo, sendo

os mais comuns a tensão máxima, deformação na tensão máxima, tensão de ruptura, deformação na ruptura e Módulo de Elasticidade.

A Força Máxima (F_{\max}), Força na Ruptura (F_{rup}) e as Elongações ou incrementos do comprimento produzidos nos corpos de prova após o carregamento da Força Máxima e (L_{\max}) da Força de Ruptura (L_{rup}) são parâmetros medidos.

A Resistência à Tração Nominal é definida como a máxima tensão sobre tração suportada pelo corpo de prova durante o ensaio e é dada pela Equação 11. Já a Resistência à Tração na Ruptura, definida como a máxima tensão na ruptura do corpo de prova é calculada pela Equação 12. Os parâmetros ΔL_{\max} (Elongação Percentual na Força Máxima) e ΔL_{rup} (Elongação Percentual na Ruptura) representam, respectivamente, a relação entre L_{\max} e L_{rup} e o comprimento original considerado (50 mm) e são expressos em percentual, conforme as Equações 13 e 14.

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{\text{Área}} \quad (11)$$

$$\sigma_{rup} = \frac{F_{rup}}{\text{Área}} \quad (12)$$

$$\Delta L_{\max} = \frac{L_{\max} - L_0}{L_0} \times 100 \quad (13)$$

$$\Delta L_{rup} = \frac{L_{rup} - L_0}{L_0} \times 100 \quad (14)$$

Por fim, o Módulo de Elasticidade é a relação entre a tensão e a deformação na região elástica do gráfico. Como é muito difícil de precisar a fronteira entre a região elástica e plástica, adotou-se 1% de deformação como o ponto de ligação no gráfico da secante que parte da origem. A inclinação dessa reta é numericamente igual ao Módulo de Elasticidade (E) (CANEVAROLO, 2002).

4.5.3 Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados nos Laboratórios Analíticos da Braskem S/A, pelo método Charpy, em uma Máquina de Impacto Pendular Ceast, modelo Resil 5,5.

Existem basicamente três unidades principais neste equipamento: a base onde se fixa o corpo de prova, o pêndulo preso sobre a base através de um rolamento anti-fricção e o sistema digital de registro da energia de impacto conforme ilustra a Figura 18 (CANEVAROLO, 2002).



Figura 18 – Máquina de Impacto Pendular utilizada nos ensaios de Resistência ao Impacto.

Na extremidade do pêndulo foi fixado um martelo com um peso que gerou uma energia nominal de aproximadamente 1 J, o que pode variar de acordo com o material ensaiado.

O pêndulo foi posicionado na altura padronizada (energia potencial inicial) e liberado. Aguardou-se o término do movimento completo do pêndulo e o equipamento forneceu a energia gasta para a quebra do corpo de prova, calculada a partir da diferença entre a altura inicial e a máxima atingida após o rompimento do material. Obviamente, estes resultados foram descontados da resistência do ar, obtida a partir de um ensaio sem corpo de prova.

O corpo de prova utilizado possui um entalhe central, conforme mostra a Figura 19, para aumentar a probabilidade de que seja quebrado durante o ensaio. O entalhe funciona como um concentrador de tensões, tendendo a promover uma fratura frágil ao invés de dúctil (CANEVAROLO, 2002).



Figura 19 – Corpo de prova entalhado utilizado no ensaio de Resistência ao Impacto Charpy.

Em seguida o corpo de prova foi posicionado horizontalmente em relação à base do equipamento, com o entalhe voltado para o lado contrário à face onde o martelo o atinge durante o ensaio. O martelo foi liberado e o valor da energia utilizada para romper o corpo de prova registrado. Ao todo foram utilizados 5 corpos de prova de cada material.

Para o cálculo da resistência ao impacto dividiu-se o valor da energia (descontada a energia de calibração) pela espessura (fornecendo resultados em J/m) e pela área do corpo de prova (resultados em J/m²) (CANEVAROLO, 2002).

As dimensões dos corpos de prova obedecem à norma ASTM D6110 (2006) com comprimento total de aproximadamente 127 mm, largura de 12,7 mm, espessura de 4 mm e com entalhe com raio de aproximadamente 2,5 mm (CANEVAROLO, 2002).

4.6 Determinação das condições ideais para o tratamento a plasma das amostras

Foi definido para esta pesquisa, que o tratamento a plasma a ser realizado nas amostras provenientes da resina virgem e do resíduo reciclado teria a função de tornar a superfície mais hidrofóbica, o que se deu por dois motivos.

O primeiro é a grande aplicação do PVC reciclado é no segmento de conduítes, ou seja, com a função principal de proteção mecânica dos fios de eletricidade. Dessa forma, seria interessante que o material contribuísse o mínimo possível com condução de eletricidade, no caso de um eventual acidente com a fiação. Uma superfície mais hidrofóbica tem um caráter mais isolante, satisfazendo as condições para um uso mais seguro do conduíte.

O segundo motivo para tornar a superfície mais hidrofóbica foi a durabilidade do tratamento. Ao se reduzir a energia da superfície, o tratamento tende a permanecer indefinidamente, ao contrário de um tratamento com intenções de aumentar a hidrofiliabilidade. Como o conduíte trata-se de uma aplicação com tempo de vida útil bastante longo, a superfície permaneceria hidrofóbica durante seu uso.

4.6.1 Preparo das Amostras

Para a obtenção das amostras, foram utilizados pedaços de corpos de prova moldados a partir de tubos de PVC coletados no Aterro Municipal de Inertes, conforme exposto nos itens 4.1 e 4.2.

As amostras foram submetidas à limpeza inicial, a fim de se eliminar possíveis impurezas superficiais que pudessem atrapalhar o tratamento a plasma. Tal procedimento consistia em três etapas seqüenciais, sendo que na primeira delas o material era imerso em uma solução do detergente DetLimp S32 (Chenco Industria e Comércio Ltda.), com concentração de aproximadamente 2% (m/v), e levado a uma cuba ultra-sônica PLANA TC (modelo Ultrasonic Cleaner CBU-100/3LT) durante um período de 20 minutos.

Na segunda etapa, era feito o descarte da solução e o enxágüe das amostras com água corrente. Em seguida as mesmas eram novamente submetidas ao banho ultra-sônico por mais 20 minutos imersas somente em água destilada.

Finalmente, as amostras eram transferidas para um béquer contendo álcool isopropílico e levadas novamente a cuba ultra-sônica por 20 minutos.

A secagem, após o descarte do álcool, foi feita ao ar, facilitada pela presença de circulação do ar no interior da capela.

Ao final deste procedimento, as amostras foram consideradas prontas para serem submetidas ao tratamento.

4.6.2 Tratamento Superficial a Plasma

Para os tratamentos superficiais das amostras de PVC foi utilizado um reator de aço inoxidável, com capacidade de cerca de 5 L, do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) localizado na UNESP-Sorocaba, cujo corte em perfil é apresentado na Figura 20.

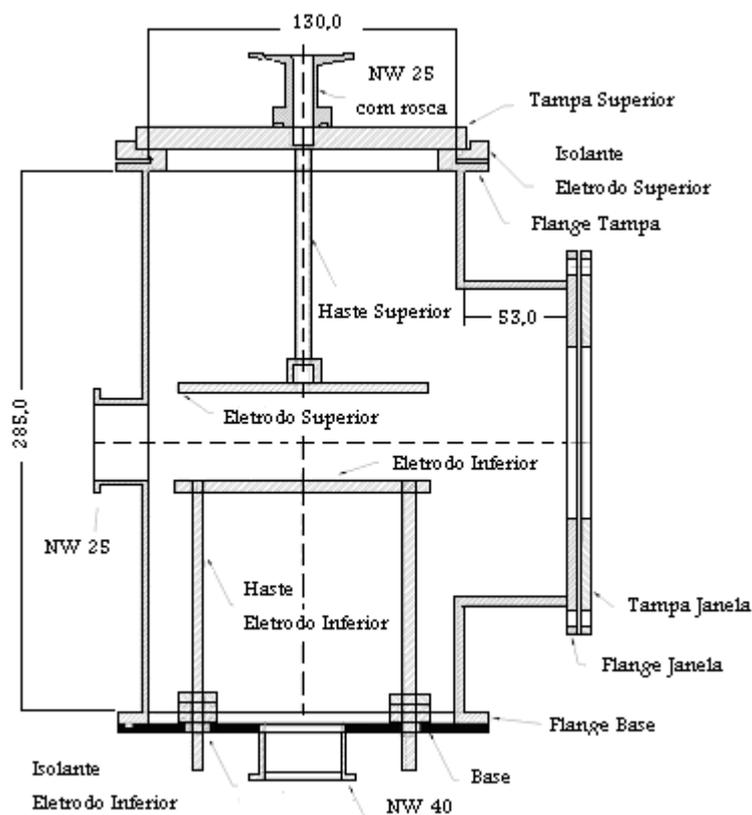


Figura 20 – Perfil do reator utilizado para os tratamentos superficiais das amostras de PVC.

Na Figura 21, é apresentado um esquema com os demais componentes do sistema.

Fazem parte do mesmo:

- Válvulas do tipo agulha Edwards FCV 10k, para o controle do fluxo do gás de interesse durante os tratamentos;
- Casador de impedância Tokyo Hy-Power modelo MB-150, para controle e monitoramento da energia refletida pelo reator, sempre visando aos mínimos valores possíveis;
- Gerador de rádio-freqüência Tokyo Hy-Power modelo RF-150, para controle e padronização da energia fornecida ao reator, com potência que varia entre 0 e 150W.

- Medidor de pressão Edwards, modelo Barocel Pressure Sensor, para o monitoramento detalhado da pressão no interior do reator, possibilitando a reprodução das condições de tratamento;
- Bomba rotativa de palhetas Edwards modelo E2M-18 (com capacidade de bombeamento de 18 m³/h), para a redução da pressão, e ainda a renovação da atmosfera no interior do reator.

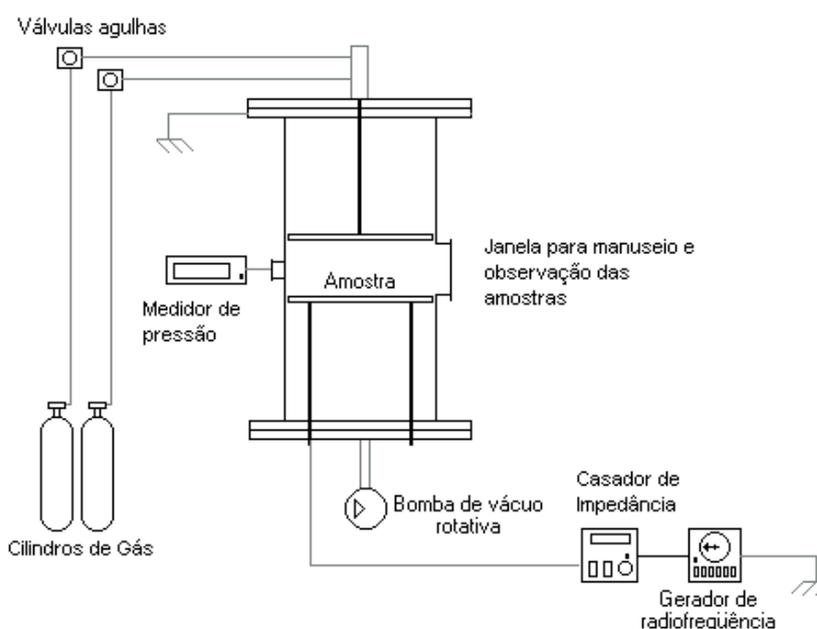


Figura 21 – Representação dos principais componentes do sistema utilizado para os tratamentos superficiais a plasma.

Após a colocação das amostras dentro do reator, o mesmo foi fechado, assim como a entrada do ar atmosférico.

A bomba rotativa foi ligada para retirada do ar atmosférico ainda presente no sistema. A pressão foi reduzida até o valor mínimo fornecido pela bomba de vácuo (cerca de $4,65 \times 10^{-2}$ Torr), denominado de pressão de fundo. Esta condição foi mantida por alguns

minutos a fim de possibilitar a saída de gases indesejáveis no reator ou de contaminantes, até que este valor de pressão se estabilizasse.

Estabilizada a pressão, o gás utilizado no tratamento, SF₆ (hexafluoreto de enxofre) era admitido no reator até que a pressão atingisse o valor de 100 mTorr, chamada pressão de trabalho. Este gás foi utilizado pela comprovada eficiência em tornar superfícies poliméricas hidrofóbicas (RANGEL *et al*, 2003).

O fio terra foi ligado no eletrodo de cima e a radiofrequência no eletrodo de baixo, sendo esta última ajustada para fornecer um determinado valor de potência, dando início à contagem de tempo do tratamento.

Foram realizados um total de 36 testes em amostras de PVC reciclado (grosso), visando encontrar o conjunto tempo x potência que fornecesse o maior ângulo de contato, posteriormente medido (maior hidrofobicidade). Neste sentido, variou-se o tempo de tratamento em 2,5, 10, 15, 20 e 30 minutos e a potência do tratamento em 30, 40, 50, 60, 70 e 80 W. O ângulo de contato foi medido pelo goniômetro automatizado Ramé-Hart, modelo 100-00, do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP-Sorocaba.

Ao final de cada tratamento o fluxo de gás e o vácuo eram cessados e as amostras retiradas do reator eram submetidas às análises de ângulo de contato.

A melhor condição tempo x pressão foi repetida para amostras de materiais baseados tanto em PVC reciclado (fino e grosso) bem como em PVC virgem, que posteriormente foram caracterizadas com a medição de resistência e resistividade elétrica, rugosidade superficial, XPS, espectroscopia na região do infravermelho, dureza e desgaste superficial. Amostras dos materiais sem tratamento também foram submetidas aos mesmos ensaios, para comparação.

O ângulo de contato também foi avaliado em função do tempo de envelhecimento do tratamento por cerca de 160 dias após o tratamento das amostras. Este ensaio teve o

objetivo de comprovar a durabilidade do tratamento, ou seja, se a hidrofobicidade foi mantida com o passar do tempo. A melhor condição otimizada foi realizada em duplicata tanto para materiais baseados em PVC reciclado (fino e grosso) bem como em PVC virgem.

4.7 Resistência e Resistividade Elétrica

A Figura 22 mostra o aparato experimental para medidas de resistividade superficial. Para minimização de efeitos de borda e evitar correntes dielétricas superficiais, utiliza-se um anel do eletrodo, denominado anel de proteção ou de guarda (KEITHLEY USER'S MANUAL).

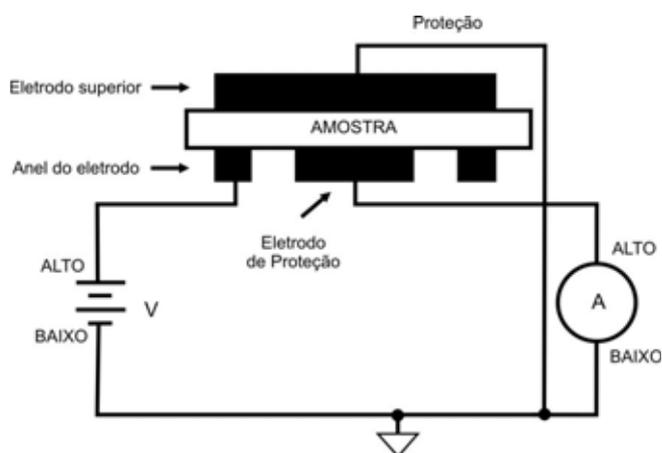


Figura 22 – Aparato experimental em um eletrômetro para medidas de resistividade superficial (KEITHLEY USER'S MANUAL).

No eletrômetro, a resistividade elétrica superficial (ρ_s), em $\Omega/$, é calculada através da Equação 15:

$$\rho_s = K_s R \quad (15)$$

Onde R é a resistência do material (Ω) e K_s é um coeficiente que depende da geometria dos eletrodos de acordo com a Equação 16:

$$K_s = \frac{P}{g} \quad (16)$$

Onde g é a distância entre o eletrodo de proteção e o anel do eletrodo (mm) e P é o perímetro do eletrodo de proteção (mm), dado pela Equação 17:

$$P = \pi \cdot D_0 \quad (17)$$

Onde $D_0 = D_1 + g$, indicados pela Figura 23:

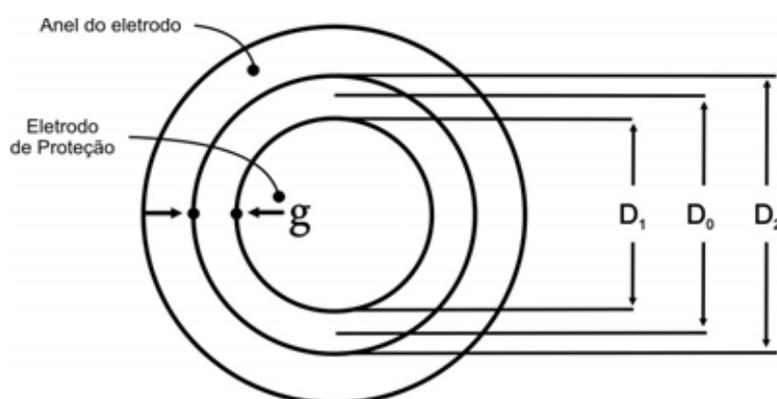


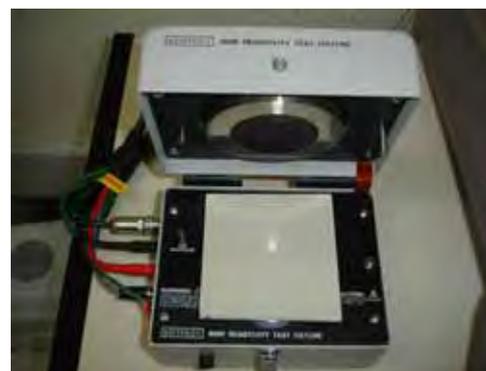
Figura 23 - Vista superior dos eletrodos em um experimento de resistividade (KEITHLEY USER'S MANUAL).

As medidas de resistividade superficial realizadas no eletrômetro digital, Keithley – 6517A, um multímetro capaz de medir correntes de 100 pA, resistências de até $10^{15} \Omega$ e resistividade superficial na faixa de 10^3 a $10^{17} \Omega/\square$ (KEITHLEY USER'S MANUAL).

De acordo com a Figura 24 (a), o eletrômetro possui um acessório (Keithley-8009) constituído por eletrodos inferiores formados por anéis concêntricos detalhados pela Figura 23. Acima deles, outro eletrodo é usado como blindagem para ruídos externos e também auxilia na fixação da amostra conforme a Figura 24 (b), garantindo o contato.



(a)



(b)

Figura 24 – (a) Acessório e eletrômetro utilizados para determinação da resistividade superficial das amostras e (b) amostra de PVC entre os eletrodos.

Para realização das medidas de resistividade superficial, a amostra foi colocada entre os eletrodos inferior e superior. Uma tensão de polarização positiva foi aplicada entre o anel central e o anel inferior concêntrico a ele e a corrente foi medida após um tempo específico pelo amperímetro (1,5 s). A seguir, a polarização foi invertida e a corrente novamente medida após o mesmo tempo de espera. O processo de reversão da polaridade é repetido diversas vezes para evitar o carregamento do material. A resistividade é calculada a partir do valor de corrente medido.

Para a determinação da resistividade superficial foi adotada uma tensão alternada de 30 V e um tempo de espera de 1,5 s. Com os valores de corrente obtidos, o equipamento forneceu os resultados de resistividade superficial (Equação 15). Foram realizadas um total de 22 medidas na mesma amostra.

Para obtenção dos resultados foram utilizadas amostras de compostos de PVC virgem e reciclado nas duas granulometrias, tratadas e não tratadas com plasma de SF₆, em placas quadradas de 4 mm de espessura e dimensões de 8,5 x 8,5 cm.

4.8 Rugosidade Superficial

Para medir a rugosidade superficial média das amostras (R_a), foi utilizado Perfilômetro Veeco, modelo Dektak 150 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP-Sorocaba, ilustrado pela Figura 25.

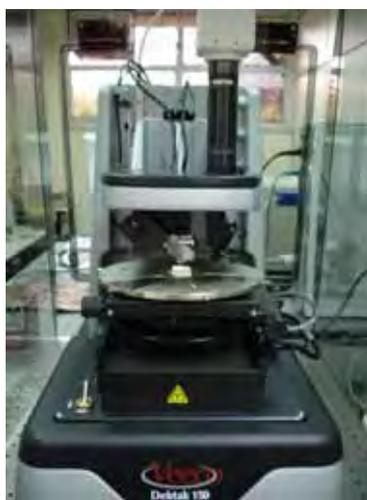


Figura 25 – Perfilômetro para medidas de rugosidade superficial com amostra de PVC sobre a plataforma.

A rugosidade média (R_a) é definida como a média aritmética do desvio da linha mediana (y) traçada pelo gráfico ao longo do espaço medido (L) pela ponteira do perfilômetro de acordo com a Equação 18 (CHI *et al.*, 2004).

$$R_a = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} |y| dx \quad (18)$$

O equipamento detecta variações de espessura de filmes finos e rugosidade superficial e possui uma capacidade de varredura linear de 55 mm com 60.000 pontos por varredura. As medidas foram feitas eletro-mecanicamente, movendo-se uma haste contendo uma ponteira de diamante de 5 μm sobre a amostra.

Amostras nas dimensões de 2,0 x 1,5 cm de compostos de PVC virgem e reciclado nas duas granulometrias, tratadas e sem tratamento com SF_6 , foram colocadas em uma plataforma circular de posicionamento com alta precisão que permite um controle manual para variação da posição da amostra em X e Y, além de uma rotação de até 360°.

Para melhor controle e escolha da posição da amostra para medida, o perfilômetro tem acoplado uma câmara com zoom para ampliação, que permite escolher um ponto específico da amostra para análise. As interferências externas são evitadas isolando-se a mesa do instrumento com plataformas antivibratórias (FREGOSI, 2005).

Um LVDT (Transformador Linear Diferencial Variável), que converte um deslocamento mecânico em um pulso eletrônico, é acoplado mecanicamente à ponteira de diamante. Esta passa horizontalmente pela superfície da amostra e ao encontrar-se com uma rugosidade desloca-se verticalmente, em resposta às suas características. Sinais elétricos correspondentes ao movimento da ponta são monitorados pelo LVDT, proporcionalmente à

mudança de posição. O sinal elétrico na saída é amplificado, digitalizado e processado pelo software (FREGOSI, 2005).

4.9 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os ensaios de Espectroscopia na região do Infravermelho foram realizados no Espectrômetro Jasco modelo FTIR-410 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP – Sorocaba para identificação dos grupamentos químicos presentes nas amostras. Estes ensaios foram realizados utilizando-se 24 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} e intervalo de varredura de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Amostras no formato de finas lascas com menos e 1mm de espessura, foram obtidas manualmente com o auxílio de um estilete. Esse método gerou espessuras bastante variadas, entre 0,430 mm e 0,862 mm, nas amostras de compostos de PVC virgem e reciclado nas duas granulometrias, tratadas e sem tratamento com SF_6 . Para a obtenção dos espectros foi utilizado o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR).

4.10 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

Os resultados das análises das modificações na composição química da superfície devido ao tratamento com o plasma de SF_6 foram realizadas em um Espectrômetro de Fotoelétrons de Raios-X da Microtech - ESCA 3000 do Laboratório de Superfícies da

Universidade Federal do Paraná. O equipamento é composto por uma fonte de raios X, uma câmara de vácuo e um analisador de energia semi-hemisférico. Bombas iônicas e turbomoleculares são utilizadas para manter a amostra sob pressões de 10^{-7} a 10^{-8} Pa para evitar contaminação e evitar a atenuação do feixe de elétrons (RANGEL, 2008).

As medidas de XPS foram realizadas em amostras nas dimensões de 2,0 x 1,5 cm de compostos de PVC virgem, reciclado nas duas granulometrias, tratadas e sem tratamento com plasma de SF₆.

4.11 Dureza

Os ensaios de dureza Shore D foram realizados no Laboratório de Engenharia da Schaeffler Brazil Ltda., de acordo com a norma ASTM D 2240 (2005) com um Durômetro Digitak Zwick, modelo H 04.3131.000, previamente calibrado.

Foram realizadas três medidas de dureza em cada uma das amostras de dimensões de 2,0 x 1,5 cm de compostos de PVC virgem, reciclado nas duas granulometrias, tratadas e sem tratamento com plasma de SF₆.

As amostras foram fixadas em uma base de aço para evitar o seu deslocamento durante o ensaio. A alavanca do durômetro foi acionada por cerca de 1s e a pressão aplicada através de uma mola calibrada que atua sobre um endentador de ponta cônica. Um dispositivo fornece a profundidade da endentação e a dureza foi medida.

Se o endentador penetra completamente a amostra, o valor fornecido na leitura é zero, porém, se não houver penetração devido à elevada dureza do material, o valor será de 100 (adimensional).

4.12 Desgaste

Os ensaios de desgaste foram realizados em um equipamento de pino sobre disco do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP – Sorocaba e aprimorado pelo Laboratório de Engenharia da Schaeffler Brasil Ltda., ilustrado pela Figura 26 (a). Os ensaios foram baseados na norma ASTM G 99 (1995) pela qual o desgaste de um determinado material é geralmente obtido através da perda de massa da amostra e/ou do pino, pela análise visual da trilha feita pelo pino na amostra e pela profundidade da mesma.

Amostras nas dimensões de 8,0 x 8,0 cm de compostos de PVC virgem, reciclado nas duas granulometrias, tratadas e sem tratamento com plasma de SF₆ foram pesadas em uma balança analítica (Mettler Toledo 0-200g). Em seguida, foram colocadas na base do equipamento conforme ilustra a Figura 26 (b). Um pino cilíndrico de aço com uma ponta de 5 mm de diâmetro foi utilizado para realizar o desgaste de uma trilha circular com um raio de 20 mm com 1989 voltas, num total de 250 m percorridos a uma velocidade constante de 0,126m/s (60 rpm). O carregamento foi de 1084,25g (10,63N), sob temperatura ambiente. Estes parâmetros foram determinados a partir de ensaios preliminares que visaram a obtenção de um desgaste visual após 1 hora de teste.

Após o desgaste da trilha as amostras foram novamente pesadas para verificar se o desgaste ocasionou perda de massa na amostra. Em seguida, a profundidade do desgaste foi medida três vezes em cada amostra, com o Perfilômetro Veeco, Dektak 150 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP-Sorocaba e o desgaste calculado a partir da Equação 19, dada pela norma ASTM G 99 (1995):

$$D = 2\pi R [r^2 \sin^{-1}(d/2r) - (d/4) (4r^2 - d^2)^{1/2}] \quad (19)$$

Onde R é o raio da trilha (20 mm), d a profundidade da mesma (em mm) e r o raio do pino (2,5 mm).



(a)



(b)

Figura 26 – (a) Equipamento de pino sobre disco e (b) amostra de PVC submetida ao desgaste superficial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos resíduos da construção civil em Sorocaba

A Tabela 1 apresenta a quantidade média mensal em termos de massa, bem como a composição percentual, dos resíduos separados no Aterro de Resíduos Inertes da Prefeitura de Sorocaba no período do estudo. A Figura 27 mostra uma representação gráfica da Tabela 1. O item *mistura de polietilenos* é a soma de dois itens separados no aterro, quais sejam sacos de cor preta e sacos de argamassa. Durante a separação realizada no aterro não foi possível identificar exatamente o tipo de plástico que compunha os sacos pretos, que podem ser inclusive blendas de LDPE com HDPE reciclados, ou ainda com LLDPE (polietileno linear de baixa densidade). Os sacos de argamassa são compostos por uma embalagem externa de LDPE, mas internamente há soldado um filme branco, que pode ser HDPE ou mesclas de polietilenos. Dada a dificuldade de separação das duas embalagens, preferiu-se a soma desses itens junto com os sacos pretos no item *mistura de polietilenos*.

Observa-se pela Tabela 1 e pela Figura 27, a predominância da madeira, cerca de 136.600 kg mensais, compondo cerca de 85% do total reaproveitado. As madeiras separadas pelas cooperativas são comercializadas principalmente com olarias para a queima em fornos visando à sinterização de tijolos (MANCINI *et al*, 2006). Verifica-se também uma grande quantidade de resíduos metálicos, em especial de derivados de ferro, representando cerca de 10% do total reaproveitado. Em terceiro lugar encontram-se os plásticos, seguidos pelo papelão e os demais resíduos.

Tabela 1 – Composição média mensal em termos de massa dos resíduos recicláveis separados no Aterro de Resíduos Inertes da Prefeitura de Sorocaba no período estudado.

Material		Quantidade (kg)	% (massa)
Filmes Plásticos	Mistura de Polietilenos	997,36	0,62
	HDPE	66,98	0,04
	LDPE	482,80	0,30
	PP	1,36	0,00*
Plásticos Rígidos	PVC	1.403,64	0,87
	PET	310,66	0,19
	HDPE	689,86	0,43
	HDPE automotivo	92,52	0,06
	LDPE	2,38	0,00*
	PP	226,92	0,14
	Os	3,88	0,00*
	Outros	7,04	0,00*
Vidros		375,50	0,23
Papelão		4.000,50	2,48
Papel		50,50	0,03
Madeira		136.600,00	84,76
Ferro		15.593,50	9,68
Alumínio		173,50	0,11
Cobre		98,50	0,06
Outros metais		6,00	0,00*
TOTAL		161.183, 40	100,00

* Itens que forneceram resultados inferiores a 0,005% em relação ao total de resíduos separados por mês no aterro, foram aproximados para 0,00%.

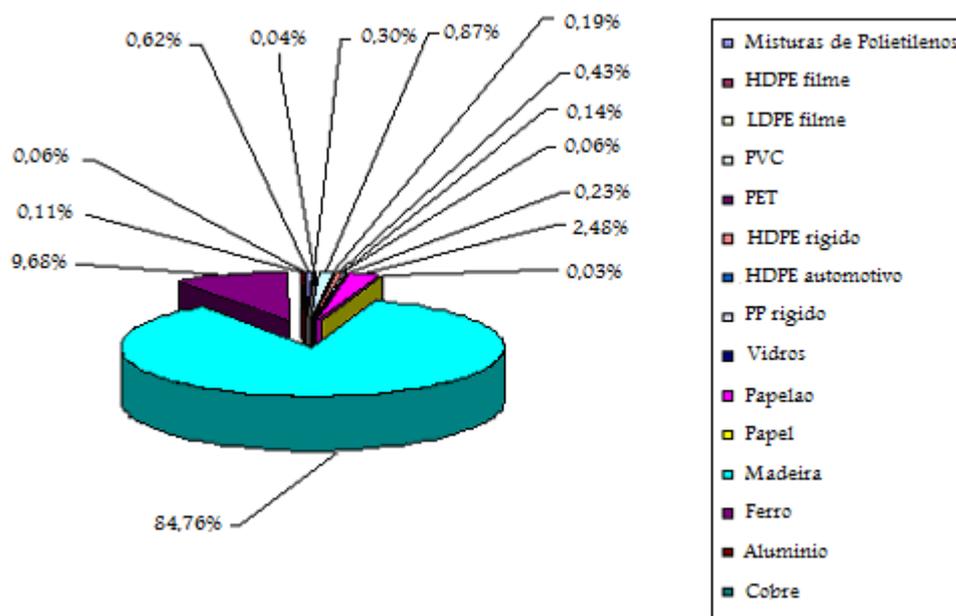


Figura 27 – Representação gráfica da composição média mensal em massa dos resíduos separados no Aterro Municipal de Resíduos Inertes de Sorocaba.

Segundo os resultados da Tabela 1, os plásticos representam cerca de 4.300 kg mensais do total separado pelos cooperados, o que corresponde a 2,65% do total dos resíduos analisados. A Tabela 2 apresenta a composição média mensal dos resíduos plásticos separados no Aterro, tanto em termos de massa quanto de volume. A Figura 28 mostra uma representação gráfica específica da composição média, em massa, dos resíduos plásticos presentes nos resíduos separados no período considerado.

Observa-se pela Tabela 1 e 2 e pela Figura 28 que, dentre os filmes plásticos, destacam-se em quantidade, as misturas de polietilenos, cerca de 0,62% do total dos resíduos separados pelas cooperativas e 23,27% dos plásticos separados. Em termos de massa, as cooperativas separaram, no período em estudo, cerca de 911 kg de sacos pretos e 86 kg de sacos de argamassa.

Tabela 2 – Composição média mensal, em massa e volume, dos resíduos plásticos separados no Aterro de Resíduos Inertes da Prefeitura de Sorocaba.

Material		Quantidade (kg)	Volume (L)	% (massa)	% (volume)
Filmes Plásticos	Mistura de Polietilenos	997,36	23.102,97	23,27	21,96
	HDPE	66,98	6.089,08	1,56	5,79
	LDPE	482,80	14.630,30	11,27	13,90
	PP	1,36	12,50	0,03	0,01
Plásticos Rígidos	PVC	1.403,64	23.010,32	32,75	21,87
	PET	310,66	6.954,75	7,25	6,61
	HDPE	689,86	20.289,69	16,10	19,28
	HDPE automotivo	92,52	2.891,26	2,16	2,75
	LDPE	2,38	4,74	0,06	0,00
	PP	226,92	8.103,92	5,30	7,70
	PS	3,88	96,75	0,09	0,09
Outros	7,04	42,99	0,16	0,04	
TOTAL		4.285,40	105.229,27	100,00	100,00

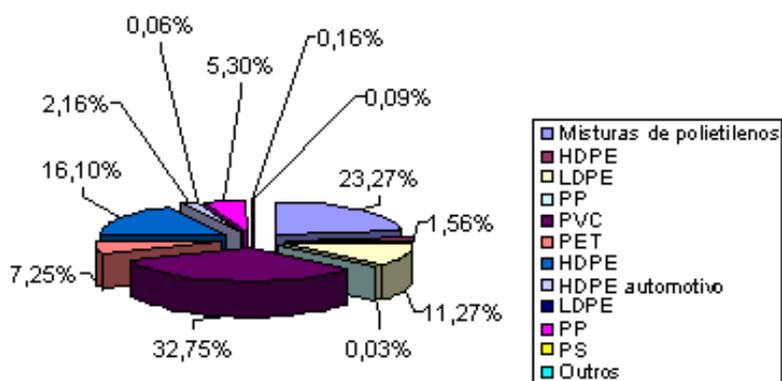


Figura 28 – Representação gráfica da composição média mensal em massa dos resíduos plásticos recicláveis da construção civil do Aterro Municipal de Resíduos Inertes de Sorocaba.

Individualmente, os filmes plásticos mais descartados são os de LDPE, representando 0,30% do total dos resíduos e 11,27% dos plásticos estudados. Deve ser

colocado que boa parte dos filmes separados como LDPE podem ser, na verdade blendas de LDPE/LLDPE, cuja identificação é praticamente impossível sem a utilização de técnicas relativamente sofisticadas.

Eventualmente, todos os polietilenos podem ser somados e encaminhados para uma reciclagem conjunta, o que obviamente sacrificaria a transparência característica do LDPE. Haveria ao todo, cerca de 1.500 kg de polietilenos separados mensalmente no aterro. Isso significa 0,96% dos resíduos separados, 36,1% dos plásticos e 99,91% dos filmes. No total os filmes representam 41,6% dos plásticos em volume, com mais de 43m³ coletados. Os polietilenos (Mistura, HDPE e LDPE) representam 99,97% do total de filmes.

Dentre os plásticos rígidos separados, com potencial para reciclagem, destaca-se a grande quantidade de PVC encontrado nos resíduos da construção civil representando cerca de 0,9% do total. Segundo a Tabela 1, as cooperativas atuantes no Aterro de Resíduos Inertes de Sorocaba separam aproximadamente 1.400 kg do material na forma de tubos, eletrodutos corrugados, forros e cabos. O PVC representa 32,75% dos resíduos plásticos encontrados, o maior percentual entre este tipo de material.

Nos resíduos da construção civil de Sorocaba, segundo a Tabela 2 e a Figura 30, em termos de quantidade, seguem após o PVC, os resíduos de HDPE, cerca de 16,10% do total dos plásticos, geralmente em forma de embalagens de impermeabilizantes, ácidos para limpeza de pisos, entre outros produtos relacionados à execução de obras e jardinagem.

Nos resíduos separados, encontrou-se 310 kg de PET na forma de garrafas de refrigerante. Essa quantidade equivale a 5.800 garrafas de 2 litros, ou seja, uma média diária de aproximadamente 190 garrafas descartadas em caçambas. O PET representa 7,25% do total dos plásticos reaproveitados.

Um outro tipo de resíduo presente na amostragem dos plásticos rígidos, sem conexão com a indústria da construção civil, são as embalagens de derivados de produtos

automotivos, principalmente óleos lubrificantes, feitas em geral em HDPE. Esses resíduos representaram 0,06% da composição, totalizando 2,16% do total dos plásticos analisados, ou seja, calcula-se uma geração mensal de 92 kg e posterior destinação a aterros da construção civil. Como os óleos lubrificantes tratam-se de produtos considerados perigosos para o ambiente, suas embalagens também podem ser e sua separação dos resíduos a serem enterrados e posterior encaminhamento para a reciclagem trata-se de um procedimento correto em termos ambientais. Fato semelhante ocorre com latas de tintas, porém não foi possível calcular a quantidade gerada, pois as cooperativas as colocam junto com a chaparia de ferro.

Os demais plásticos rígidos analisados, PP, LDPE e PS compõem, respectivamente, 5,30%, 0,06% e 0,09% do total de plásticos analisados, sendo os dois últimos pouco representativos em termos de quantidade de resíduos separados pela cooperativa. Estes resultados de certa forma justificam a colocação pela cooperativa de HDPE rígido, PP rígido, LDPE rígido e PS na mesma categoria, no caso chamada de Plástico Misto. Já no caso dos filmes, a prevalência dos polietilenos também contribui para explicar a ausência de subdivisão.

Observa-se ainda pela Tabela 2 que tratam-se de 61 m³ de plásticos rígidos que são separados dos resíduos enviados ao aterro, sendo o mais representativo deles o polietileno de alta densidade, com o descarte mensal de mais de 23 m³, número semelhante ao do PVC.

Portanto, de acordo com a caracterização realizada, calcula-se que a separação feita pelas cooperativas recupere 161.183,40 kg dos resíduos mensalmente, sendo que 24.583,40 kg destes materiais não são madeira (plásticos, metais, vidros e papéis), ou seja, 15,24% do total, sendo os resíduos plásticos equivalentes a 2,65% do total separado (4.300 kg/mês).

Segundo dados fornecidos pela Prefeitura Municipal de Sorocaba através da equipe que coordena as operações do aterro e levando-se em conta a entrada de caçambas dos

meses de Novembro de 2006 até Março de 2007, chegam em média 140 caçambas diariamente (de segunda a sábado) no aterro, gerando um total de 685 m³ de resíduos por dia ou 17.000 m³ por mês. Do total de caçambas, em média 114 são de terra/entulho, 22 de galhos e 4 de madeira e que possuem peso líquido médio de 4.295 kg, 440 kg e 250 kg, respectivamente. Isso fornece a média diária de 500.310 kg e de 12.500 toneladas mensais enviadas para o aterro. Isso é praticamente 1,5 vezes o que a Sorocaba descarta de resíduos sólidos domésticos, cerca de 350 toneladas diárias. Desta maneira, os resíduos de construção civil representam 59% do total de resíduos descartados em Sorocaba, número um pouco inferior ao reportado para municípios de porte semelhante como Ribeirão Preto-SP (onde esse número é de 67%) e São José dos Campos (68%) (DALTRO *et al*, 2006). Dividindo-se as 850 toneladas diárias descartadas na cidade de Sorocaba pelos seus 600 mil habitantes, o sorocabano descarta em média 1,42 kg de resíduos por dia.

Considerando-se os 25 dias de funcionamento do aterro, são reaproveitados pelas cooperativas cerca de 6.400 kg de resíduos diariamente, representando somente 1,3% do total diário destinado ao local. Assim, ocorre um aterramento diário de cerca de 494.000 kg de argamassas, blocos, cerâmicas e concretos e outros resíduos (inclusive papéis, plásticos, vidros, metais etc, que não foram separados pelas cooperativas). Este valor representa cerca de 98,7% do total destinado ao Aterro Municipal de Resíduos Inertes do município de Sorocaba (MANCINI *et al*, 2007).

Os 105 m³ mensais determinados para os plásticos (Tabela 2) representam então 0,6% do total encaminhado para o aterro. Em termos de massa, as pouco mais de 4 toneladas mensais significam 0,03% do total encaminhado ao aterro. Apesar dos índices pequenos, é interessante notar que o índice volumétrico é 20 vezes superior ao de massa, dada a baixa densidade dos materiais poliméricos encontrados. Isso representa uma economia de espaço do aterro de resíduos inertes. Obviamente, os resultados volumétricos obtidos não podem ser

utilizados para estimar o volume ocupado no aterro, dada à compactação posterior. Estes índices, em especial o de plásticos, podem ser utilizados na estimativa de volume ocupado pela matéria-prima em um galpão de coleta seletiva ou de uma fábrica recicladora.

É bastante provável que, dentre todos esses resíduos enterrados, exista uma grande quantidade de metais, plásticos, papéis e vidros que não foi separada dada às condições de trabalho antiproducentes das cooperativas. O total “desvio” do material que deve ser enterrado representaria mais ganhos para mais cooperados e mais espaço no aterro.

5.2 Presença de PET nos resíduos de PVC

A Figura 29 apresenta um espectro de infravermelho padrão para PET e o espectro de um pedaço da incrustação encontrada nas duas primeiras placas moldadas.

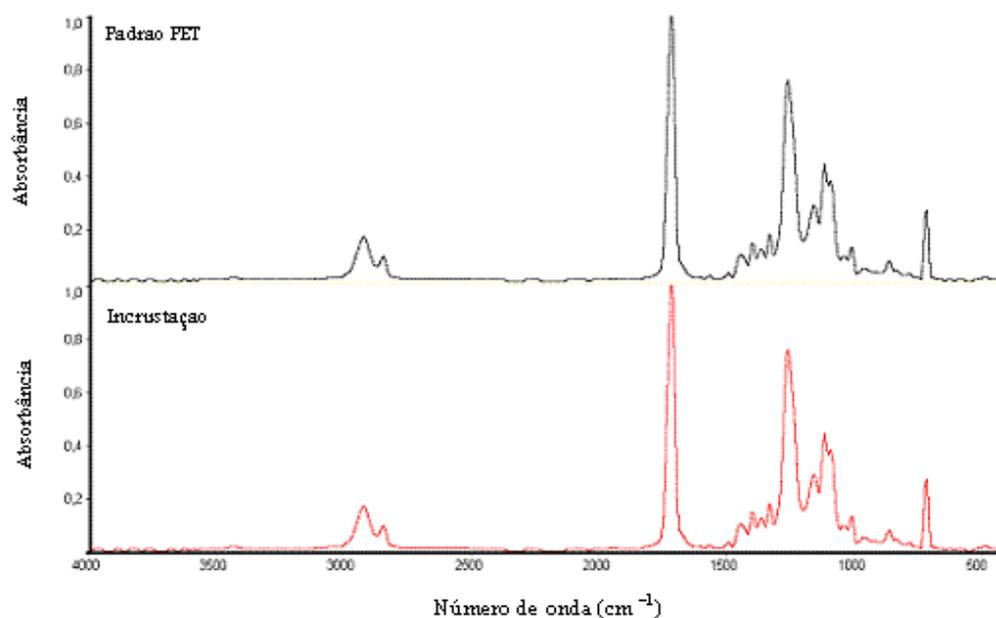


Figura 29 - Espectros de transmitância padrão para PET (preto) e da incrustação (vermelho).

Pela Figura 29 observa-se que o espectro da incrustação é bastante parecido com o padrão de PET, o que foi considerado suficiente para a identificação da incrustação como impureza indesejável na reciclagem de PVC. As principais bandas que permitem a identificação são (MANCINI, 2001):

- a 1715 cm^{-1} , relativa ao estiramento da carbonila de ésteres saturados;
- entre 1050 e 1290 cm^{-1} , mais precisamente com máximas de absorção em 1270 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} , relativas ao estiramento da ligação éster (C-O);
- a 730 cm^{-1} , relativa a substituição “para” do anel aromático, conjugado com a carbonila;
- próximo a 3000 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação C-H.

A Figura 30 apresenta flocos de amostras coletadas em aterro e após moagem (em granulometria fina e grossa), lavagem e secagem e após o ensaio para determinação do teor de PET em PVC.

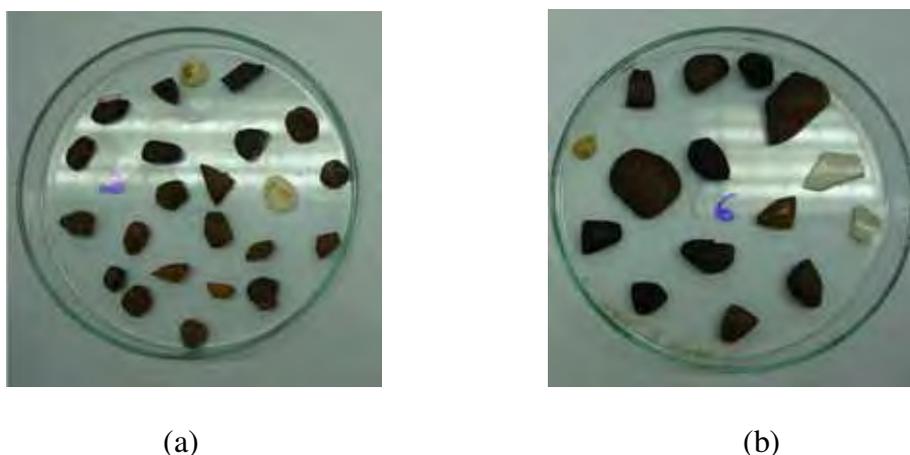


Figura 30 – Flocos de amostras coletadas em aterro após moagem com utilização de peneira (a) fina e (b) grossa, lavagem, secagem e aquecimento até 240°C e permanência no patamar por 15 minutos.

Observa-se pela Figura 30 que a maioria dos flocos escureceram, comportamento esperado para o PVC. Alguns flocos (dois no material fino e três no grosso) permaneceram inalterados (já eram brancos), o que se esperava para PET.

A Tabela 3 apresenta os resultados do teor de PET nas amostras obtidas no Aterro Municipal de Inertes. Estes resultados foram obtidos gravimetricamente, ou seja, pela relação entre a massa dos flocos que permaneceram brancos (após o ensaio) e a massa de todos os flocos (antes do ensaio). Este cálculo faz com que as perdas de massa referentes à degradação do PVC (perda de ácido clorídrico e posterior escurecimento) não sejam considerados. Para a obtenção da massa, os flocos que permaneceram brancos foram facilmente retirados da placa com espátula para a posterior pesagem e não notou-se impregnação remanescente na placa. O resultado do cálculo é chamado na Tabela de Teor de PET, embora não seja possível afirmar que todos os flocos que permaneceram brancos tratam-se deste polímero, porém são consideradas impurezas na reciclagem dos compostos de PVC.

Tabela 3 – Teor de PET e PVC nas amostras recolhidas no Aterro Municipal de Inertes de Sorocaba.

Amostra	PVC	Peso inicial (g)	Peso final do PET (g)	% de PET	% de PVC
1	Fino (8 mm)	1,1691	0,0403	3,45%	96,55%
2		1,5552	0,1020	6,56%	93,44%
3		1,6232	0,0000	0,00%	100,00%
Média				3,34%	96,66%
4	Grosso (12,7 mm)	1,6871	0,0892	5,29%	94,71%
5		2,3312	0,1034	4,44%	95,56%
6		2,1461	0,3106	14,47%	85,53%
Média				8,07%	91,93%

Observa-se pela Tabela 3 que os resultados demonstraram que o percentual de contaminação por PET nos resíduos de PVC coletados no Aterro Municipal de Inertes de Sorocaba variou para as duas granulometrias. O PVC grosso estava com mais impurezas que o fino, 8,07% e 3,34% em média, respectivamente. Independentemente da razão para essa diferença com relação as duas granulometrias (o que a princípio parece apenas de amostragem), mesmo o valor mínimo de 3,34% foi considerado suficiente para que toda a amostra coletada no aterro em 2007 fosse desconsiderada para os estudos posteriores. Isso porque a simples visualização não é suficiente para a separação, pondo em risco toda a atividade de reciclagem de PVC com teores mínimos de contaminantes de 3,34%. Essa constatação motivou uma nova ida ao Aterro para obtenção de nova amostragem de tubos de PVC.

A contaminação de PET observada neste item se deu, provavelmente, devido à presença de tubos feitos do poliéster que estavam misturados com os de PVC. Apesar de diferentes, os tubos feitos com PET e com PVC apresentam similaridades que “enganaram” tanto os cooperados quanto a equipe que separou os plásticos no aterro. A Figura 31 apresenta uma fotografia de um tubo de PET encontrado no aterro na segunda amostragem. Observa-se que o tubo de PET possui identificação, porém pedaços menores podem não apresentar esta identificação, o que dificulta a separação. A não ser por um pedaço de tubo de PET coletado propositadamente da pilha de PVC separada pela cooperativa, 100% da segunda amostragem foram tubos que tinham PVC como material base segundo o teste de chama realizado.



Figura 31 – Tubo de PET encontrado no Aterro de Resíduos Inertes de Sorocaba.

5.3 Análise do efluente de lavagem do resíduo de PVC

A Tabela 4 apresenta os resultados do teor de sólidos totais, fixos e voláteis, bem como o teor de sólidos suspensos e sedimentáveis da água de lavagem das duas granulometrias e das duas amostragens de tubos moídos pós-consumo. A primeira amostragem possuía tubos de PET como impurezas e a segunda amostragem continha somente tubos feitos com PVC como material base. Salienta-se que os resultados da Tabela 4 foram apresentados descontados os valores médios do branco. Este foi obtido realizando ensaios idênticos somente com a água de abastecimento público, que enquadrou-se como potável segundo os valores máximos estabelecidos para o teor de sólidos pela Portaria 518 do Ministério da Saúde (2004).

Observou-se pela Tabela 4 valores de desvios-padrão relativamente altos, em alguns casos inclusive superiores às médias. Isso reflete a heterogeneidade das amostras, bem como eventuais limitações do método e de equipamentos.

O efluente da lavagem do PVC fino apresentou valores de sólidos suspensos maiores que o do PVC grosso nas duas amostragens, o que é coerente com os valores

encontrados de sólidos sedimentáveis. Apesar de serem duas granulometrias diferentes, são provenientes da lavagem do mesmo plástico e da mesma fonte (resíduos da construção civil), variando-se somente a etapa de moagem. A peneira de menor abertura no moinho provavelmente acarreta uma maior formação de pó, que provavelmente não foi totalmente recuperado com o restante do PVC após a lavagem. Nos ensaios de caracterização do efluente, esse PVC em pó fica retido pelo filtro e tende a afundar, o que explica os maiores teores de sólidos suspensos e sedimentáveis.

Tabela 4 - Teor de Sólidos totais, fixos e voláteis, bem como o teor de sólidos suspensos e sedimentáveis das amostras de PVC grosso (1 e 2) e fino (3 e 4).

Granulometria	Amostra	SÓLIDOS TOTAIS (mg/L)			SÓLIDOS SUSPENSOS (mg/L)	SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS (mL/L/h)
		TOTAL	FIXOS	VOLÁTEIS		
Amostragem 1 (com PET)						
Grosso	1	1040	180	860	40	1,8
	2	580	140	440	80	
	Média	810	160	650	60	
	D. P	325	28	297	28	
Fino	3	1300	320	980	640	3,25
	4	180	160	20	120	
	Média	740	240	500	380	
	D.P	792	113	679	368	
Amostragem 2 (somente PVC)						
Grosso	1	980	740	240	200	1,3
	2	920	540	380	180	
	Média	950	640	310	190	
	D. P	42	141	99	14	
Fino	3	1840	800	1040	500	4,80
	4	1540	300	1240	740	
	Média	1690	550	1140	620	
	D.P	212	353	141	170	

Obs: D.P = desvio-padrão

Os valores médios dos sólidos totais (totais, fixos e voláteis) mostraram-se em sua maioria bem distintos, o que pode ser evidenciado pelos altos desvios-padrão em algumas alíquotas. Na maior parte das amostras, os sólidos totais voláteis são superiores aos fixos, o que indica uma maior presença de matéria orgânica no efluente, não necessariamente só polimérica. Parte dessa matéria orgânica presente pode advir também de resquícios de esgoto impregnados nas paredes dos tubos. No caso do PVC fino da primeira amostragem, a diferença dos resultados de sólidos totais voláteis obtidos nas duas alíquotas de água ensaiadas é muito grande, o que faz com que as discussões acima possam ser prejudicadas.

Observa-se ainda pela Tabela 4 valores relativamente altos de sólidos sedimentáveis, superiores ao determinado pela legislação que regula o lançamento de efluentes. Esta legislação, a Resolução nº 357 do CONAMA (2005) determina a obrigatoriedade de tratamento de efluentes de quaisquer fontes e estabelece, 31 parâmetros com seus respectivos valores máximos permitidos para despejo de efluentes tratados em corpos d'água. Um desses parâmetros são os sólidos sedimentáveis, para os quais se admite efluentes com no máximo 1 mL/L.h. Somente por conta desse resultado (ressaltando-se a existência de outros 30 parâmetros a serem obedecidos) tem-se que os efluentes de lavagem do PVC, tanto fino quanto grosso, deverão ser obrigatoriamente tratados, por exemplo, em tanques de decantação, até a diminuição do teor de sólidos sedimentáveis para os valores permitidos. O ensaio de sólidos sedimentáveis é muito utilizado em plantas de tratamento de efluentes pois representam uma boa medida da quantidade de lodo que será gerada. No caso dos efluentes da Tabela 4, a lavagem de PVC fino, provavelmente também por conta da presença de pó do material, acarretará uma maior formação de lodo que o efluente da lavagem do PVC grosseiro.

Para uma melhor definição do tratamento a ser implantado por uma recicladora, outros ensaios de caracterização dos efluentes e de tratabilidade dos mesmos podem ser

exigidos por órgãos ambientais que licenciam e fiscalizam empreendimentos desta natureza. Um desses ensaios provavelmente seria a determinação da carga orgânica do efluente (normalmente a partir da demanda bioquímica de oxigênio) e, dependendo de seus resultados, pode haver a necessidade de implantação de etapas adicionais à decantação.

Tornar o efluente apto ao despejo conforme determina a legislação é um procedimento importante (deve ser realizada a decantação e posterior diluição no corpo d'água) e que deve ser fiscalizado pelo poder público. Infelizmente é prática corriqueira de alguns recicladores o despejo de água de lavagem sem condições de reutilização direta ou indiretamente nos corpos d'água (galerias de águas pluviais). Esse comportamento é certamente negativo para a indústria da reciclagem de plásticos, que tem mercado graças, em parte, ao apelo ecológico.

Os resultados aqui apresentados ressaltam que a lavagem de plásticos, em especial o PVC, apresenta impactos ambientais e que são necessários esforços para se melhorar a qualidade da matéria-prima e se estabelecer tratamentos eficientes dos efluentes gerados.

5.4 Análise do teor de cinzas do PVC

A Tabela 5 apresenta os percentuais de cinzas de cada material submetido ao ensaio descrito na NM 84 (1996), Método "A": TiO_2 (Kronos 2220), CaCO_3 (Carbomil 2620GB), Resina (Norvic [®] SP767RA) e Estabilizante (Baeropan SMS 2310), todos componentes normalmente utilizados em formulações de tubos de PVC. Foram ainda submetidos ao ensaio duas amostras do material coletado em aterro, dividido nas duas faixas granulométricas, de 8 mm e 12,7 mm. Na realidade foi determinado o teor de cinzas dos tubos

moídos provenientes do aterro nas duas amostragens: com e sem tubos de PET. Os resultados da primeira amostragem, por conterem impurezas, não foram considerados, embora tenham fornecido valores bastante próximos aos da Tabela 5: em média 7,93% para o grosso e 8,32% para o fino.

Tabela 5 - Teor de cinzas dos componentes do PVC e das amostras de PVC fino (menor que 8 mm) e grosso (menor que 12,7 mm).

Material	Amostra	Teor de Cinzas (massa / massa) (%)	Número de pesagens para atingir massa constante	Média* (%)	Desvio- Padrão* (%)
CaCO₃	1	56,74	12	56,63	0,16
	2	56,52	12		
Resina	1	0,00	9	0,00	0,01
	2	0,01	9		
TiO₂	1	96,99	3	97,00	0,02
	2	97,02	3		
Estabilizante	1	15,08	4	15,19	0,15
	2	15,29	4		
PVC Grosso	1	8,67	23	8,45	0,32
	2	8,22	23		
PVC Fino	1	8,09	25	8,58	0,69
	2	9,07	25		

Observa-se pela Tabela 5 valores bastante próximos ao esperado, inclusive para os tubos encontrados em aterros. Segundo a normalização NBR 5688 (1999), o composto

utilizado na fabricação de tubos de esgoto feitos a partir de PVC deve fornecer um teor de cinzas de no máximo 10%.

A Tabela 6 mostra os índices em partes por cem de resina (pcr) e em percentuais, determinados para a formulação dos resíduos de PVC, bem como o teor de cinzas teórico e o obtido através da média do teor de cinzas do PVC grosso e fino (Tabela 5). A formulação é obtida do teor de cinzas desejado (PVC do aterro) partindo-se de 14 pcr de CaCO_3 , 100 pcr de resina 0,8 pcr de TiO_2 e 2,2 pcr de estabilizante. É feita então a soma do produto do percentual de cada componente (pcr do componente dividido pelo pcr total) pelo seu respectivo percentual de cinzas. Como o valor obtido foi diferente do desejado, ajustou-se o valor do pcr do carbonato, o item mais barato da formulação.

Tabela 6 – Composição da Formulação Teste e Teor de Cinzas dos PVC de Aterro e da Formulação Teste.

	CaCO_3	Resina	TiO_2	Estabilizante	PVC do Aterro
Teor de Cinzas (massa / massa) (%)	56,6	0,0	97,0	15,19	8,5
Formulação (pcr)	16,0	100,0	0,8	2,2	119,0
Formulação (%)	13,4	84,0	0,7	1,9	100,0
Teor de Cinzas da Formulação (massa / massa) (%)	8,5				

Dessa maneira, o composto baseado em PVC virgem foi obtido a partir de 84,0% de resina, 13,4% de carbonato de cálcio, 1,9% de estabilizante e 0,7% de pigmento.

5.5 Diferenças de coloração das placas moldadas

A Figura 32 apresenta uma fotografia de corpos de prova de tração tanto do composto de PVC virgem quanto do material reciclado proveniente de PVC fino e grosso, onde nota-se a diferença de coloração entre as amostras obtidas.

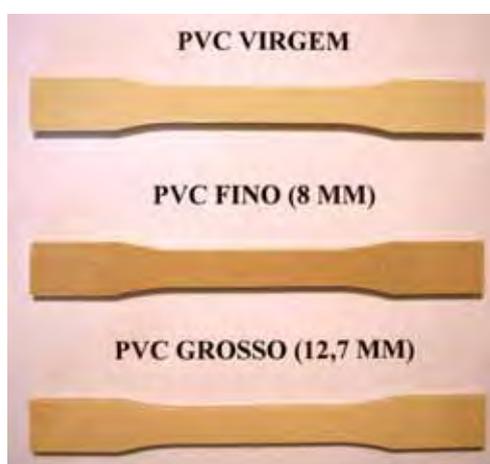


Figura 32 – Corpos de prova de tração confeccionados com PVC virgem e reciclado moído nas granulometrias fina (8 mm) e grossa (12,7 mm).

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos por Espectrofotometria na região do visível para estas amostras.

Tabela 7 – Parâmetros L, a, b, amarelecimento e brancura das amostras de PVC virgem, moído em granulometria fina (8 mm) e em granulometria grossa (12,7 mm).

Amostras	L	a	b	Amarelecimento (Yi)	Brancura (Li)
PVC Virgem	83,11	-0,97	11,29	18,49	16,22
PVC reciclado fino (8 mm)	73,06	1,24	11,21	20,45	8,15
PVC reciclado grosso (12,7 mm)	81,25	0,34	12,00	20,01	11,75

Conforme citado anteriormente, quando o valor de **L** é igual a 100 tem-se o branco perfeito. De acordo com a Tabela 7, **L** apresentou o valor de 83,11 para o PVC virgem e sofreu uma queda nos valores desta propriedade para 81,25 no PVC reciclado em granulometria grossa e uma queda mais pronunciada para PVC reciclado em granulometria fina, cerca de 73,06. Estes resultados são coerentes com os de brancura.

Em relação ao parâmetro **a**, observa-se pela Tabela 7, que os resultados ficaram muito próximos de zero (o valor máximo foi 1,24 para o material fino). O parâmetro **b** também forneceu resultados bastante próximos para os três materiais (11,21 a 12), o que dificulta conclusões. Os resultados de amarelecimento também são muito próximos entre si, estando novamente o material reciclado em granulometria grossa mais próximo do virgem.

Dessa maneira, tanto pela Figura 32 quanto pelos resultados da Tabela 7, pode-se sugerir a proximidade da coloração do material reciclado grosso com relação ao virgem, enquanto o material reciclado fino apresentou-se nitidamente mais escuro. Essa diferença de coloração pode ser fruto de impurezas presentes nas amostras recicladas (devido à lavagem não totalmente eficiente) ou de degradações termomecânicas ocorridas no processo de moagem, mais demorado para o material reciclado fino. Porém, como este apresenta menor tamanho de partícula, a área de contato para troca de calor na calandra é maior, podendo favorecer degradações térmicas durante esta etapa. Conforme abordado no item 2.4, provavelmente ocorreu degradação térmica do PVC, principalmente o presente no material

reciclado fino, resultando na saída de ácido clorídrico da cadeia e na formação de duplas ligações (Figura 2). Isso traduz-se normalmente na descoloração (escurecimento) da peça (RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006). Embora a degradação térmica explique a descoloração havida principalmente no material fino, outros processos degradativos podem ter ocorrido durante a calandragem, afetando outras propriedades.

Como o produto da etapa de calandragem é uma massa moldável constituída pelo PVC e seus aditivos, é de se imaginar que a termoprensagem posterior influencie da mesma maneira, em termos de degradação (térmica, oxidativa, mecânica ou associações delas), tanto o composto virgem quanto o material reciclado fino e grosso.

Ressalta-se que o moldado a partir do material reciclado grosso e a partir do composto contendo PVC virgem ficaram com colorações bastante semelhantes e apresentaram resultados mais próximos. Isto trata-se de um aspecto positivo, podendo sugerir que a moagem para níveis granulométricos inferiores (mais finos) não é aconselhável.

5.6 Ensaio de tração

As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam respectivamente os resultados dos ensaios de resistência à tração dos corpos de prova de PVC virgem, reciclado grosso e fino, bem como informações sobre cada corpo de prova ensaiado.

Tabela 8 – Dimensões das amostras, carga, elongações, tensões e Módulo de Elasticidade dos corpos de prova de PVC virgem ($L_0 = 50$ mm).

Amostra	Área (mm ²)	F _{max} (N)	F _{rup} (N)	L _{máx} (mm)	L _{rup} (mm)	σ _{máx} (MPa)	σ _{rup} (MPa)	ΔL _{máx} (%)	ΔL _{rup} (%)	E (MPa)
1	54,81	3020,61	2654,82	6,51	16,50	55,1	48,44	13,01	33,00	1159,44
2	53,64	2968,09	2654,96	5,65	21,73	55,3	49,50	11,29	43,46	1410,45
3	53,41	2456,79	2456,79	3,05	3,05	46,0	46,00	6,09	6,09	1395,16
4	51,70	2545,19	2545,19	3,81	3,81	49,2	49,23	7,62	7,62	1350,46
5	53,94	2904,85	2636,28	5,48	57,56	53,9	48,88	10,96	115,11	1388,97
6	51,12	2821,17	2426,98	5,48	19,06	55,2	47,48	10,96	38,13	1409,07
7	60,51	3199,93	2543,36	5,47	17,40	52,9	42,03	10,95	34,79	1342,03
8	58,61	3085,14	2566,87	6,50	17,00	52,6	43,80	12,99	34,00	1163,56
9	53,99	2951,99	2616,23	5,65	10,98	54,7	48,46	11,30	21,96	1348,75
10	55,42	2940,26	2521,76	5,66	12,83	53,1	45,50	11,32	25,66	1238,87

Tabela 9 – Dimensões das amostras, cargas, elongações, tensões e Módulo de Elasticidade dos corpos de prova de PVC Grosso ($L_0 = 50$ mm).

Amostra	Área (mm ²)	F _{max} (N)	F _{rup} (N)	L _{máx} (mm)	L _{rup} (mm)	σ _{máx} (MPa)	σ _{rup} (MPa)	ΔL _{máx} (%)	ΔL _{rup} (%)	E (MPa)
1	61,42	3182,66	2465,22	5,30	21,31	51,8	40,14	10,61	42,61	1361,50
2	57,82	2944,02	2289,87	5,15	23,08	50,9	39,61	10,30	46,16	1339,07
3	60,01	2984,73	2421,29	4,66	9,99	49,7	40,35	9,31	19,97	1332,30
4	57,49	2814,19	2814,19	4,15	4,15	49,0	48,96	8,30	8,30	1344,23
5	60,19	3097,63	2692,77	5,47	10,62	51,5	44,74	10,93	21,25	1343,55
6	61,50	3172,96	2556,29	5,57	12,66	51,6	41,57	11,14	25,32	1299,65
7	60,80	3200,67	2574,24	5,55	23,80	52,6	42,34	11,10	47,61	1345,77
8	58,50	3000,12	2305,82	5,32	13,91	51,3	39,42	10,63	27,83	1347,51
9	57,94	3120,68	2616,45	5,58	23,08	53,9	45,16	11,16	46,17	1345,26
10	62,08	3198,70	3198,29	5,38	5,46	51,5	51,52	10,75	10,92	1336,87

Tabela 10 – Dimensões das amostras, cargas, elongações, tensões e Módulo de Elasticidade dos corpos de prova de PVC Fino ($L_0 = 50$ mm).

Amostra	Área (mm ²)	F _{max} (N)	F _{rup} (N)	L _{máx} (mm)	L _{rup} (mm)	σ _{máx} (MPa)	σ _{rup} (MPa)	ΔL _{máx} (%)	ΔL _{rup} (%)	E (MPa)
1	55,71	2944,44	2512,02	5,05	13,40	52,8	45,09	10,10	26,79	1469,12
2	52,34	2674,78	2643,75	4,38	5,29	51,1	50,51	8,76	10,58	1478,08
3	56,29	2900,34	2382,91	5,14	11,65	51,5	42,33	10,28	23,30	1416,82
4	51,57	2673,71	2300,91	5,13	10,79	51,8	44,62	10,25	21,58	1467,99
5	56,33	2952,27	2440,59	5,49	16,07	52,4	43,33	10,97	32,14	1364,24
6	52,82	2817,01	2463,06	5,30	34,30	53,3	46,63	10,59	68,60	1476,38
7	56,07	2880,71	2300,44	5,30	29,88	51,4	41,03	10,59	59,77	1429,65
8	56,68	2916,74	2414,93	4,57	14,65	51,5	42,61	9,14	29,31	1395,60
9	52,46	2707,13	2271,58	5,32	21,99	51,6	43,30	10,63	43,98	1413,37
10	52,58	2757,50	2360,81	5,30	17,96	52,4	44,90	10,59	35,93	1468,10

A Tabela 11 apresenta a média das medidas das tabelas anteriores (8,9 e 10) e os desvios-padrão (D.P.).

Tabela 11 – Médias e desvios-padrão dos resultados do ensaio de tração para as amostras provenientes de materiais virgem, reciclado grosso e fino (de acordo com as Tabelas 8,9 e 10).

Amostra		Área (mm ²)	F _{max} (N)	F _{rup} (N)	L _{máx} (mm)	L _{rup} (mm)	σ _{máx} (MPa)	σ _{rup} (MPa)	ΔL _{máx} (%)	ΔL _{rup} (%)	E (MPa)
Virgem	Média	54,72	2889,40	2562,32	5,33	17,99	52,8	46,93	10,65	35,98	1320,68
	D.P.	2,89	229,78	79,78	1,09	15,22	3,0	2,52	2,18	30,44	97,52
Grosso	Média	59,78	3071,64	2593,44	5,21	14,81	51,4	43,38	10,42	29,61	1339,57
	D.P.	1,71	130,68	268,26	0,46	7,51	1,4	4,17	0,93	15,02	16,00
Fino	Média	54,29	2822,46	2409,10	5,10	17,60	52,0	44,44	10,19	35,20	1437,93
	D.P.	2,07	111,34	113,06	0,35	1,17	0,7	2,67	0,70	17,78	39,75

A Figura 33 apresenta o gráfico Força x Elongação das amostras do reciclado grosso, que geraram os dados da Tabela 9. Gráficos Tensão x Deformação podem ser obtidos dos pontos dos gráficos Força x Elongação dividindo os valores do eixo x por L_0 (50 mm) e do eixo y pela área do corpo de prova. Desse novo gráfico e/ou dos pontos que o geraram são obtidos os valores das cinco últimas colunas das Tabelas 8, 9 e 10.

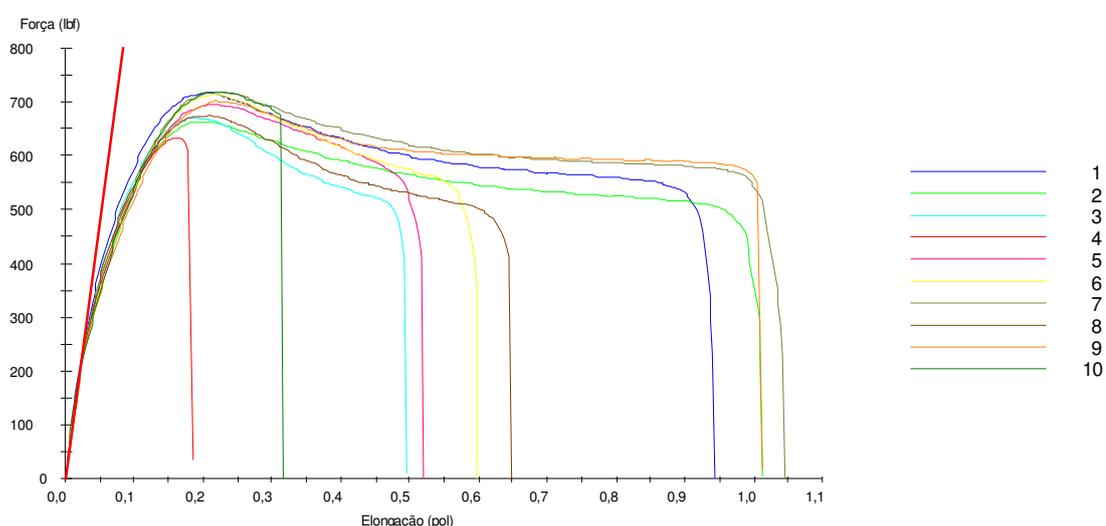


Figura 33 – Gráficos de Força X Elongação das 10 amostras de material reciclado grosso (12,7 mm).

A idéia de se obter um composto baseado em material virgem foi determinar as propriedades do produto processado na forma de placas, assim como no caso do material reciclado grosso e fino. Apesar de serem considerados processamentos distintos de compressão e extrusão, pode-se considerar que a moldagem por compressão realizada tratou-se do segundo ciclo de processamento pelo qual a resina que compõe o material reciclado passou, uma vez que já sofreu processamento anterior para formar os tubos coletados no

aterro. Já a resina que compõe a placa moldada do composto baseado no virgem sofreu apenas um ciclo de processamento, o da própria moldagem por compressão.

Dessa forma, ao se avaliar os resultados médios apresentados nas Tabela 11, pode-se sugerir que a reciclagem do material polimérico (base dos compostos) provocou, como esperado, quebra de cadeias devido a passagem do PVC, durante a reciclagem, por um novo ciclo de esforços mecânicos, fusão e contato com eventuais agentes degradativos, como o oxigênio. Um dos mecanismos de terminação da reação de desidrocloração, uma das reações de degradação mais comuns para o PVC, é a formação de ligações cruzadas entre as cadeias (RODOLFO JR & MEI, 2007). Esse entrecruzamento acarreta numa estrutura mais rígida que a original, assim como o fato de que quanto mais se processa o PVC, mais destruída ficará a estrutura original de suas partículas, com geração de uma fase vítrea (frágil) na interface dos grãos e um melhor empacotamento dos mesmos (ALVES & RODOLFO JR, 2006). Essas considerações ajudam a explicar os maiores valores de Módulo de Elasticidade, que é uma medida da rigidez do material. Esse aumento do Módulo é muito pronunciado no material reciclado fino (cerca de 1440 MPa) do que no grosso (cerca de 1340 MPa), em relação ao virgem (1321 MPa). Isso corrobora as discussões sobre a mudança de coloração apresentadas no item 5.3, que sugeriu que o material fino se degrada mais que o grosso.

Os desvios-padrão obtidos com as propriedades medidas e calculadas, inclusive das de Módulo, foram geralmente pequenos, na maioria das vezes bem menores (menos de 20%) que o valor da média. Isso significa que as amostras apresentaram um comportamento mecânico sob tração relativamente uniforme, a exceção das medidas de alongação e deformação na ruptura. Para o material reciclado grosso estes resultados apresentaram desvios-padrão de cerca de metade da média. Valores relativos semelhantes foram obtidos para o material reciclado fino, porém somente com deformação na ruptura. Para o material

baseado em resina virgem, tanto deformação de ruptura quanto alongação na ruptura apresentaram desvios-padrão bastante altos, de 85% do valor da média.

Ainda pela Tabela 11 observa-se que os valores médios de tensão máxima e de ruptura, assim como os de deformação na tensão máxima e de deformação na ruptura apresentaram-se muito próximos para os três materiais: entre 51,4 e 52,8 MPa para a tensão máxima, entre 43,4 e 46,9 MPa para a tensão de ruptura, 10,2 a 10,6% para deformação na tensão máxima e 29,6 a 36% na deformação na ruptura. Isto trata-se de um bom indicativo que todos os procedimentos envolvidos na reciclagem do material coletado em aterro funcionaram a contento (segregação, lavagem, secagem e processamento), pois forneceram um material com propriedades de tração semelhantes às do material baseado na resina virgem.

Neste sentido, pode-se concluir que o material reciclado grosso ficou mais próximo do virgem do que o material reciclado fino, uma vez que o último provavelmente sofreu mais degradações durante a reciclagem. Ressalta-se, entretanto que essa conclusão foi baseada apenas nas médias dos resultados, o que não leva em conta os desvios-padrão, altos (para os três materiais) no caso da deformação de ruptura.

5.7 Resistência ao impacto

As Tabelas 12, 13 e 14 apresentam informações sobre a amostra (largura, espessura e entalhe), bem como os resultados dos ensaios de resistência ao impacto Charpy, respectivamente, dos corpos de prova de compostos baseados em PVC virgem, bem como do material reciclado grosso e do fino. Nas Tabelas, os valores da Largura Final dos corpos de prova foram obtidos subtraindo as dimensões do entalhe da largura total do corpo de prova.

De acordo com ASTM D6110 (2006) este valor deve ser de $10,16 \pm 0,05$ mm, o que ocorreu com todas as amostras. A espessura dos corpos de prova é medida com um paquímetro e a energia de ruptura do corpo de prova fornecida pela máquina de impacto (em Joules). Para o cálculo da resistência ao impacto em J/m dividiu-se o valor da energia fornecida pela espessura (em metros) do corpo de prova. Para o cálculo em J/m^2 dividiu-se o valor da energia pela espessura e pela Largura Final.

Tabela 12 – Dimensões das amostras, energia e resistência ao impacto Charpy do composto baseado em PVC Virgem.

Amostra	Largura (mm)	Entalhe (mm)	Largura Final (mm)	Espessura (mm)	Energia (J)	RI (J/m)	RI (J/m^2)
1	12,71	2,55	10,16	4,49	0,290	64,59	6357,08
2	12,60	2,44	10,16	4,72	0,308	65,25	6422,66
3	12,77	2,61	10,16	4,02	0,232	57,71	5680,26
4	12,69	2,53	10,16	3,98	0,250	62,81	6182,49
5	12,64	2,48	10,16	4,04	0,215	53,22	5237,97

Tabela 13 – Dimensões das amostras, energia e resistência ao impacto Charpy do composto feito de material reciclado grosso.

Amostra	Largura (mm)	Entalhe (mm)	Largura Final (mm)	Espessura (mm)	Energia (J)	RI (J/m)	RI (J/m^2)
1	12,77	2,61	10,16	4,71	0,263	55,84	5495,93
2	12,84	2,68	10,16	4,32	0,253	58,56	5764,25
3	12,82	2,66	10,16	4,57	0,247	54,05	5319,70
4	12,85	2,69	10,16	4,39	0,243	55,35	5448,14
5	12,71	2,55	10,16	4,40	0,292	66,36	6531,85

Tabela 14 – Dimensões das amostras, energia e resistência ao impacto Charpy do composto feito de material reciclado fino.

Amostra	Largura (mm)	Entalhe (mm)	Largura Final (mm)	Espessura (mm)	Energia (J)	RI (J/m)	RI (J/m²)
1	12,69	2,53	10,16	4,35	0,263	60,46	5950,76
2	12,59	2,43	10,16	4,03	0,244	60,55	5959,24
3	12,83	2,67	10,16	4,26	0,258	60,56	5960,96
4	12,69	2,53	10,16	4,31	0,248	57,54	5663,45
5	12,79	2,63	10,16	4,02	0,228	56,72	5582,32

A Tabela 15 apresenta os resultados médios e os desvios-padrões (D.P) das dimensões das amostras e da energia e resistência ao impacto Charpy dos compostos baseados em PVC Virgem, reciclado Grosso e Fino.

Tabela 15 – Resultados médios das dimensões das amostras da energia e resistência ao impacto Charpy dos compostos baseados em PVC Virgem, reciclado Grosso e Fino.

Amostra		Largura (mm)	Entalhe (mm)	Largura Final (mm)	Espessura (mm)	Energia (J)	RI (J/m)	RI (J/m²)
Virgem	Média	12,68	2,52	10,16	4,25	0,259	60,72	5976,10
	D.P.	0,07	0,07	0,00	0,34	0,039	5,13	504,86
Grosso	Média	12,80	2,64	10,16	4,48	0,260	58,03	5711,98
	D.P.	0,06	0,06	0,00	0,16	0,020	4,94	486,08
Fino	Média	12,70	2,54	10,16	4,21	0,250	59,17	5823,35
	D.P.	0,09	0,09	0,00	0,14	0,013	1,88	185,27

Observa-se pela Tabela 15, que o composto baseado em PVC virgem foi o que apresentou maior resistência ao impacto, 60,72 J/m. Os materiais reciclados a partir de tubos

moídos apresentaram valores médios bem próximos aos do virgem: o fino 59,17 J/m e o grosso 58,03 J/m. Dessa maneira, pode-se concluir que a reciclagem feita com os tubos moídos, independentemente da granulometria, não interferiu significativamente na resistência ao impacto do material, pois forneceu valores semelhantes aos do material virgem submetido ao mesmo processamento (moldagem por compressão das placas). Não se observou o aumento da rigidez (apontado no ensaio de tração pelo aumento no módulo de elasticidade), especialmente para o material reciclado fino, o que caracterizaria valores de resistência ao impacto menores.

5.8 Tratamento a plasma

5.8.1 Otimização das Condições do tratamento a plasma

Para se ter idéia das características superficiais das amostras a serem tratadas, um pedaço de corpo de prova sem tratamento proveniente de tubos moídos em granulometria grossa foi submetido a medidas de ângulo de contato e energia de superfície logo após a sua limpeza. O ângulo de contato entre a água desionizada e a superfície da amostra foi de aproximadamente 71°, o que indica uma superfície inicialmente hidrofílica, ou seja, com uma afinidade pela água relativamente alta. Como já comentado, o gás escolhido para o tratamento foi o SF₆.

A Figura 34 apresenta os resultados de ângulo de contato da amostra com e sem tratamento obtidos a partir de variações de tempo e potência do tratamento.

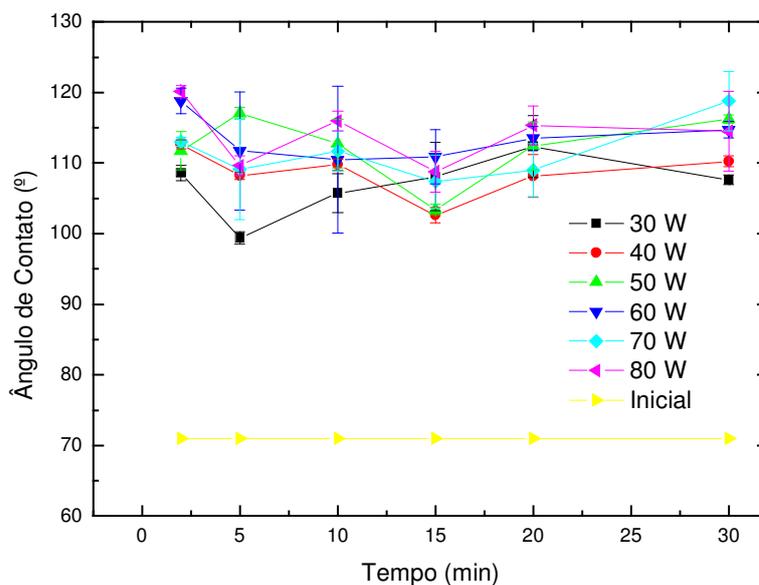


Figura 34 – Variação do ângulo de contato em função do tempo, bem como da potência utilizada nos tratamentos com SF₆, com a pressão constante de 100 mTorr.

De acordo com a Figura 34, pode-se afirmar que o tratamento realizado, independente do tempo do mesmo, a partir de 2 minutos, e da potência aplicada, contribuiu significativamente para o aumento do ângulo de contato, tornando todas as amostras hidrofóbicas. Observa-se ainda que conforme se varia o tempo para cada potência há oscilações no valor do ângulo de contato, porém os mínimos observados ainda são bastante distantes do valor inicial. Pode-se observar ainda que para a maioria dos conjuntos tempo x potência, os valores do ângulo de contato apresentaram uma pequena variação (entre 103° e 118°). O maior ângulo de contato encontrado foi da amostra submetida a 2 minutos de tratamento a 80W: 120,1°.

A Figura 35 (a) mostra uma imagem da gota de água desionizada sobre a superfície da amostra sem tratamento e (b) da amostra tratada por cerca de 2 minutos e 80W com SF₆.

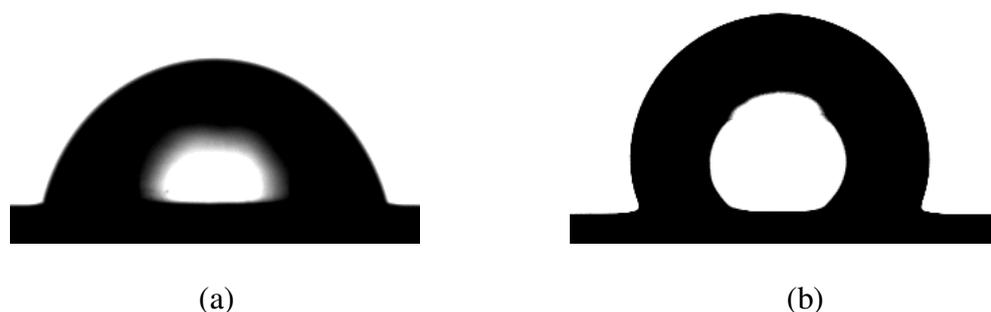


Figura 35 – Imagem da gota de água desionizada sobre a superfície da amostra (a) sem tratamento e (b) com tratamento de SF₆ por 2 minutos e 80W.

Nota-se pela Figura 35 a sensível diferença no formato das gotas nas superfícies antes e após o tratamento. Observa-se ainda que a área de contato entre a superfície e a gota diminuiu, ou seja, que o ângulo de contato aumentou e conseqüentemente o caráter hidrofóbico do material. Este aumento foi inclusive suficiente para a ultrapassagem do ângulo considerado fronteira entre os comportamentos hidrofílico e hidrofóbico (90°).

Informações complementares às das medidas de ângulo de contato também podem ser obtidas a partir de análises das alterações dos valores da energia de superfície das amostras não tratadas e submetidas aos tratamentos. A energia de superfície geométrica total, E_s , de um material é resultado de uma componente polar, E_p , e uma dispersiva, E_D . A componente E_p refere-se se a medidas de ângulo de contato efetuadas com um líquido polar, como a água, e a E_D com um apolar, como o diiodometano. E_s está relacionada com forças eletrostáticas que incluem interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e pontes de hidrogênio. A amostra não tratada apresentou valores de Energia de Superfície Geométrica Total (E_s) de 46,21 dinas/cm. Já suas componentes E_D e E_p apresentaram valores de 38,99 dinas/cm e 7,22 dinas/cm, respectivamente. Estes resultados podem ser considerados elevados, o que pode estar relacionado à grande presença de espécies polares (Cloro) na amostra sem tratamento, menos hidrofóbica.

A Figura 36 mostra a variação da energia de superfície geométrica total, E_S e as Figuras 37 e 38 a variação de suas componentes, E_P e E_D em função dos tempos e das potências de tratamento.

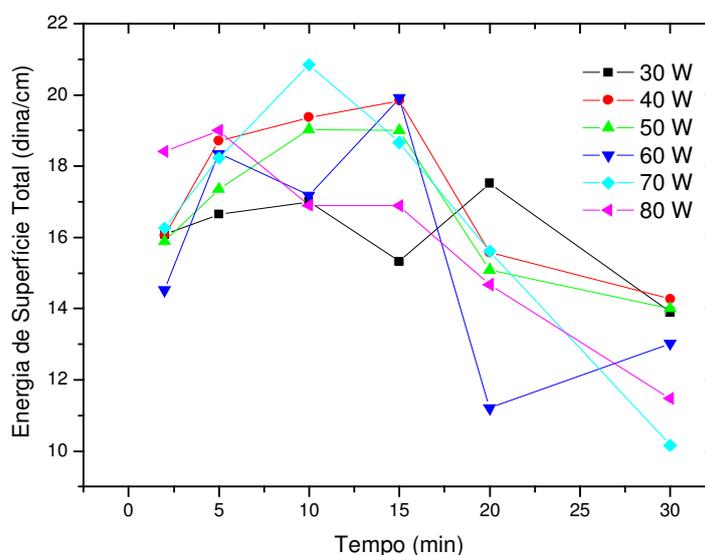


Figura 36 – Gráfico da Energia de Superfície Geométrica Total das amostras tratadas com plasmas de SF₆ a 100 mTorr, em função dos tempos e potências consideradas.

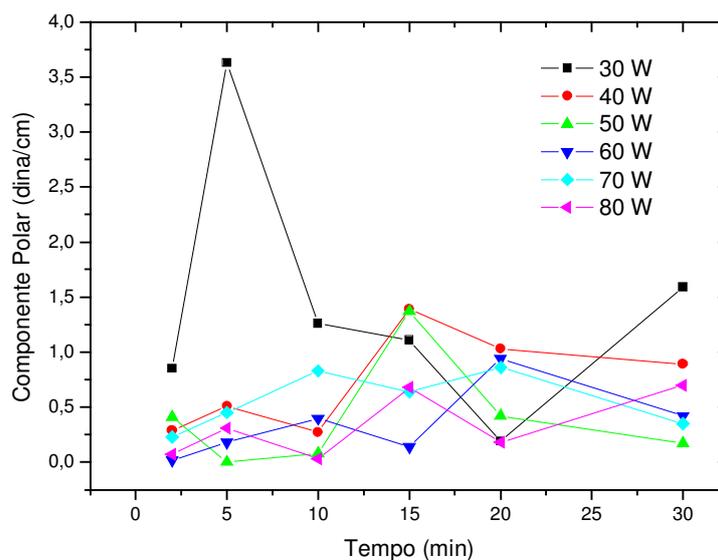


Figura 37 – Gráfico da componente Polar da Energia de Superfície Geométrica das amostras tratadas com plasmas de SF₆ a 100 mTorr, em função dos tempos e potências consideradas.

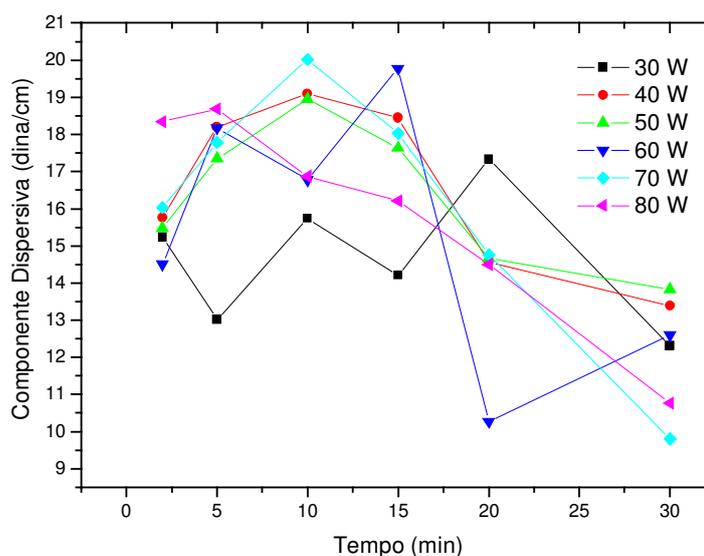


Figura 38 – Gráfico da componente Dispersiva da Energia de Superfície Geométrica das amostras tratadas com plasmas de SF₆ a 100 mTorr, em função dos tempos e potências consideradas.

Nota-se pela Figura 38 que todos os valores obtidos (entre 10,16 dinas/cm para 70W e 30 minutos e 20,85 também para 70W, mas com 10 minutos de tratamento) foram inferiores aos da Energia de Superfície Geométrica Total do material sem tratamento (46,21 dinas/cm). Observa-se ainda que E_s permaneceu aproximadamente constante para tempos de tratamento de 2 a 10 minutos com 30W, de 5 a 15 minutos com 40W, de 10 a 15 minutos com 50W e 80W, variando um pouco mais entre os outros intervalos de tempo e potência aplicados.

Pela Figura 37 nota-se que ocorreu uma queda significativa da componente E_p (valores mínimos de 0,00 para 50W e 5 minutos de tratamento e de 3,63 dinas/cm para 30W também com 5 minutos de tratamento), quando comparada à mesma obtida com o material sem o tratamento (7,22 dinas/cm). Estes resultados corroboram os de ângulo de contato, que indicaram uma piora na molhabilidade com água, um líquido polar. Isso pode significar uma possível diminuição de espécies polares, como C-Cl, na superfície das amostras. A Figura

mostra também que ocorreu um aumento relativamente pronunciado de E_p em 5 minutos de tratamento com 30W, o que pode indicar que ocorreu uma diminuição um pouco menos eficiente das espécies polares nestas condições, obtendo um ângulo de contato um pouco menor ($\theta = 99,41^\circ$) do que nas demais situações ensaiadas, mas ainda assim tornado-a hidrofóbica.

A Figura 38 mostra que todos os valores obtidos para E_D (entre 9,80 dinas/cm para 70W e 30 minutos de tratamento e 20,02 dinas/cm para 70W e 10 minutos de tratamento) foram inferiores aos da amostra sem tratamento (38,99 dinas/cm). Isto indica que a molhabilidade da amostra também diminui para líquidos apolares. Observa-se ainda que o comportamento das curvas das Figuras 36 e 38 são bastante similares, resultado dos baixos valores de E_p obtidos (Figura 37).

Segundo as Figuras 37 e 38 as duas componentes de energia caíram com o tratamento, contribuindo para a propriedade desejada, qual seja, formação de uma superfície menos reativa com o meio externo e mais hidrofóbica.

Desta maneira, considerou-se como tratamento a plasma otimizado a ser adotado para medidas em todos ensaios de propriedades subseqüentes, o que utilizou potência de 80W por 2 minutos, com pressão do sistema de 100 mTorr. Embora os valores obtidos com 2 minutos e 60 W (118°) e com 30 minutos e 70W (118°) sejam relativamente próximos ao obtido com 2 minutos e 80W (120°), este último foi escolhido por ser o maior obtido no ensaio (Figura 34) e pela possibilidade de fornecer ao sistema o melhor resultado em menor tempo, o que o torna mais interessante seu rendimento em aplicações em larga escala, embora seu consumo energético seja maior.

Pode-se afirmar, com o auxílio das Figuras 37 e 38, que a superfície tratada com SF_6 possui, independente da potência e do tempo, um caráter apolar muito mais pronunciado que polar e isso ocasiona uma atração muito menor de moléculas polares como as da água.

Isso se torna mais nítido pela grande diferença entre as energias, especialmente em 15 minutos a 60 W, quando a componente dispersiva atingiu 19,78 dinas/cm e a polar 0,14 dinas/cm.

5.8.2 Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento do tratamento

A Figura 39 apresenta os resultados de ângulo de contato da amostra em função do envelhecimento do tratamento com plasma de SF₆ por cerca de 160 dias. As amostras sem tratamento eram todas hidrofílicas e apresentaram ângulos de contato médios de 74,03° para o composto baseado em PVC Virgem, 81,34° para o composto de PVC reciclado em granulometria grossa e 74,40° para o composto de PVC reciclado em granulometria fina.

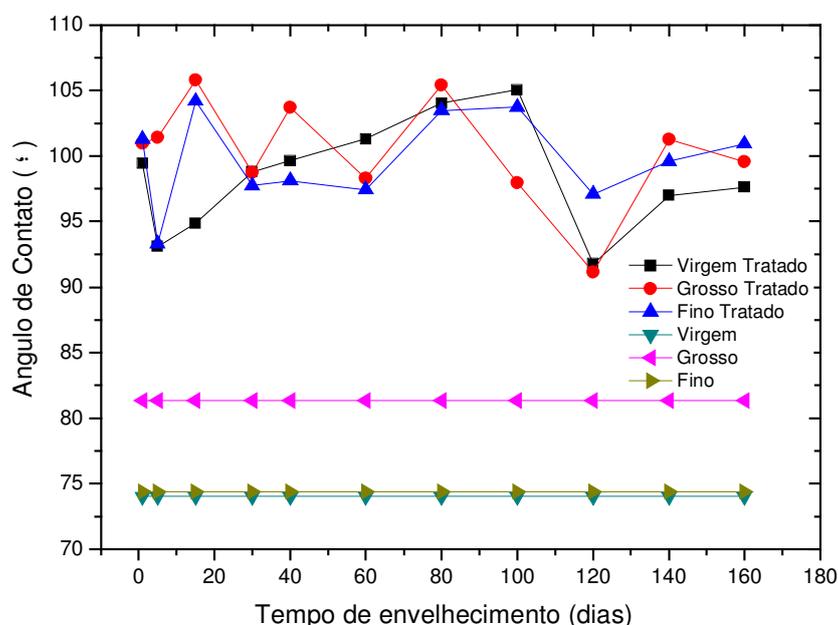


Figura 39 - Variação do ângulo de contato das amostras de PVC virgem, reciclado em granulometria grossa e fina em função do tempo de envelhecimento do tratamento com SF₆ (2 minutos, 80W e 100 mTorr) e das amostras não tratadas.

De acordo com a Figura 39, após o tratamento com SF₆ todas tornaram-se hidrofóbicas e apresentaram ângulos de contato que variaram durante a análise de cerca de 160 dias de 91° a 106° aproximadamente. No primeiro dia de tratamento, as amostras de PVC virgem, reciclado em granulometria grossa e fina apresentaram valores de θ de cerca de 100°, 101° e 102° respectivamente. Ao final de 160 dias θ obteve valores muito próximos de seus valores iniciais cerca de 98°, 100° e 101° para as amostras de PVC virgem, reciclado em granulometria grossa e fina, apesar das pequenas variações apresentadas durante este intervalo de tempo.

As pequenas variações podem ser atribuídas a reorganização estrutural ocorrida na superfície do polímero logo após o tratamento. Cadeias poliméricas possuem alto grau de flexibilidade e mobilidade o que permite a reordenação de grupos polares e apolares no interior do material através de movimentos translacionais e vibracionais o que faz com que o caráter hidrofóbico ou hidrofílico possa inclusive variar em função do tempo de envelhecimento, o que não ocorreu para as amostras ensaiadas, conforme observado na Figura 39 (RANGEL *et al*, 2007).

5.9 Resistividade e Resistência Elétrica Superficial do PVC

5.9.1 Resistividade Elétrica Superficial

A Tabela 16 apresenta os valores de resistividade superficial das amostras de compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem o tratamento a plasma otimizado conforme o item 4.6.2.

Tabela 16 – Resistividade Elétrica Superficial dos compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem tratamento a plasma.

	Composto Baseado em	Resistividade Superficial ($\Omega/$) $\times 10^{12}$	Desvio-Padrão $\times 10^{12}$
Com Trata- mento	Resina Virgem	2,66	1,69
	Tubos moídos em granulometria grossa	2,45	1,83
	Tubos moídos em granulometria fina	1,77	1,24
Sem Trata- mento	Resina Virgem	2,49	1,67
	Tubos moídos em granulometria grossa	1,90	1,72
	Tubos moídos em granulometria fina	1,65	1,27

Os resultados médios indicam que o tratamento com plasmas de SF₆ possui uma tendência a elevar a resistividade superficial tanto das amostras baseadas em PVC reciclado (nas duas granulometrias) quanto em PVC virgem, já que os resultados ficaram superiores aos obtidos sem tratamento. Todos os resultados, porém, são muito próximos, na faixa atribuída a

materiais isolantes e dentro de valores esperados para o PVC (10^{11} a 10^{12} Ω) (ROLDOLFO JR, NUNES & ORMANJI, 2006).

Os desvios-padrão podem ser considerados elevados, porém trata-se de uma característica do ensaio com amostras baseadas em PVC. As amostras de compostos baseados em tubos moídos em granulometria grossa foram as que apresentaram o maior aumento em sua resistividade superficial após o tratamento a plasma, de 29%, enquanto as outras amostras apresentaram aumentos da ordem de 7%. Observa-se que o valor da resistividade da amostra de composto baseado em tubos moídos em granulometria grossa com tratamento ($2,45 \times 10^{12}$ $\Omega/$) ficou bastante próximo do dos compostos baseados em resina virgem sem tratamento ($2,49 \times 10^{12}$ $\Omega/$), o que pode significar que o tratamento tende a melhorar as propriedades hidrofóbicas eventualmente perdidas durante o processamento na forma de tubos, vida útil e descarte. Como já comentado, o composto baseado em resina virgem apresentou, com o tratamento a plasma, um ligeiro aumento de sua resistividade superficial, que ficou 9% distante (atingindo $2,66 \times 10^{12}$ $\Omega/$) da resistividade superficial da amostra de composto baseado em tubos moídos em granulometria grossa tratada.

Os resultados podem reafirmar a importância do tratamento com SF_6 , pois aumentando a resistividade do material, diminui-se condutividade, minimiza-se aquecimentos térmicos e perdas dielétricas, satisfazendo as condições para o uso do material reciclado em eletrodutos. Ressalta-se, porém, que todos os resultados antes e após o tratamento, apresentaram-se dentro da faixa atribuída a materiais isolantes.

As diferenças de resistividade superficial entre as amostras ocorrem possivelmente devido a diferentes quantidades de moléculas de cloro substituídas pelas moléculas de flúor incorporadas no tratamento com SF_6 .

Como já comentado (item 5.5), durante o processamento do PVC ocorrem degradações de moléculas de cloro, sendo que o material baseado em reciclados a partir de

tubos moídos em granulometria fina possivelmente apresentou maior degradação que o baseado em granulometria fina e em resina virgem.

No tratamento com plasma de SF₆ ocorre a possível quebra de algumas ligações superficiais de moléculas de hidrogênio e cloro. Esta quebra de ligações entre espécies aderidas ao substrato, são induzidas principalmente pelo impacto de elétrons. O flúor presente tratamento, mais eletronegativo que o cloro, é incorporado na superfície das amostras a partir de possíveis recombinações entre o flúor e hidrogênio ou até mesmo do cloro e o hidrogênio. Após a incorporação na superfície da amostra, o flúor passa a restringir mais o movimento dos elétrons que o cloro, atraindo-os mais fortemente, pois é mais eletronegativo que este último. O resultado disso pode ser traduzido em um aumento na resistividade superficial após o tratamento. Embora em proporção menor que o flúor, o cloro também dificulta o movimento eletrônico, o que pode explicar o fato de que, antes do tratamento, o valor da resistividade ser um pouco superior para as amostras baseadas na resina virgem, seguido das amostras baseadas em reciclado em granulometria grossa e fina. Isso porque as amostras provenientes da resina virgem possivelmente possuem maior quantidade de ligações de cloro que as amostras provenientes de tubos reciclados em granulometria grossa e esta em maior quantidade que a fina (item 5.5). Portanto, possivelmente o material virgem possui maior quantidade de espécies para a realização da quebra e recombinação de moléculas de flúor do que o reciclado nas duas granulometrias (e o da granulometria grossa mais que o da fina), o que torna os resultados coerentes antes e após o tratamento. Seguindo esta linha de raciocínio, o valor médio de $2,66 \times 10^{12} \Omega/$ provavelmente seja o máximo possível de ser obtido pelo tratamento aplicado com amostras semelhantes baseadas em PVC.

5.9.2 Resistência Elétrica

A Tabela 17 apresenta os valores de resistência das amostras de compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem o tratamento a plasma otimizado.

Tabela 17 – Resistência Elétrica dos compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem tratamento a plasma.

Tratado com SF ₆	Resistência (Ω) x 10 ¹⁰
PVC virgem	4,98
PVC fino (8 mm)	4,58
PVC grosso (12,7 mm)	3,31
Sem tratamento	Resistência (Ω) x 10 ¹⁰
PVC virgem	4,66
PVC fino (8 mm)	3,55
PVC grosso (12,7 mm)	3,09

Os valores de resistência foram calculados pela Equação 20, a partir de um rearranjo da Equação 15, já que o eletrômetro calcula a mesma, mas fornece somente os valores de resistividade diretamente:

$$R = \frac{\rho_s}{K_s} \quad (20)$$

Os valores calculados de resistência das amostras apresentaram valores bem aproximados por tratarem-se de amostras do mesmo material, apresentando diferenças apenas

no seu processamento. Pelo fato de que os resultados de resistência elétrica tratarem-se dos valores de resistividade divididos por uma constante (K_S), o comportamento com relação à amostra analisada, antes e após o tratamento, é o mesmo e apresentam as mesmas justificativas e explicações do item 5.9.1. Novamente, os resultados das amostras tratadas com SF_6 também foram superiores aos das amostras não tratadas, porém, assim como esperado, com uma diferença pouco significativa.

5.10 Rugosidade Superficial

A Tabela 18 apresenta os resultados de rugosidade superficial das amostras de compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem o tratamento a plasma otimizado.

Foram realizadas cinco medidas em uma amostra e cinco em outra para eliminação de possíveis distorções de resultados causadas por defeitos específicos de uma determinada amostra.

Tabela 18 – Rugosidade superficial dos compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem tratamento a plasma.

Amostra	Medida	Rugosidade Superficial sem tratamento de SF ₆ (Å)			Rugosidade Superficial com tratamento de SF ₆ (Å)		
		Virgem	Grosso	Fino	Virgem	Grosso	Fino
1	1	968,3	1304,9	1255,5	912,4	1102,0	1561,0
	2	816,3	1165,6	933,6	1084,3	858,4	1071,1
	3	885,9	1881,3	1211,2	922,2	1153,0	1043,8
	4	1099,2	1391,4	1230,8	1041,5	1150,4	1632,8
	5	893,9	1205,4	1260,3	994,7	1069,2	1418,6
2	6	1163,3	2231,6	720,4	1074,5	1772,8	947,5
	7	1703,7	1541,0	1305,0	960,9	1115,0	1194,1
	8	1411,5	1119,2	1069,1	862,2	1147,1	931,8
	9	1480,6	1108,2	3124,3	1069,7	821,8	909,4
	10	1343,9	1187,8	1429,5	1054,8	1408,1	866,2
	Média	1176,7	1413,7	1354,0	997,7	1159,8	1157,6
Desvio Padrão	297,6	373,0	654,5	79,2	270,1	282,9	

Inicialmente, observa-se que o material tendo resina virgem como base apresentou rugosidade menor que o material proveniente de tubos moídos. Os três tipos de material passaram tanto pela calandragem quanto pela termoprensagem, a qual em último caso, é que define a superfície final. Porém, como já comentado anteriormente, durante a reciclagem o material passa pelo seu segundo ciclo de processamento, o que pode contribuir para a degradação das moléculas, inclusive da superfície. Assim, pelos resultados da Tabela 18, pode-se sugerir que as moléculas mais “intactas” do virgem geram, no processamento adotado, uma superfície menos rugosa que no caso do material reciclado.

Os resultados indicam que o tratamento com plasmas de SF₆ diminuiu a rugosidade superficial tanto das amostras de contendo PVC virgem quanto reciclado em ambas as granulometrias.

As amostras de compostos baseados em tubos moídos em granulometria grossa foram as que apresentaram o maior diminuição em sua rugosidade superficial após o

tratamento a plasma, cerca de 18%. As amostras baseadas em resina virgem e reciclado a partir de tubos moídos em granulometria fina apresentaram uma diminuição um pouco menor, de cerca de 15%, em sua rugosidade superficial.

Observa-se que o valor da rugosidade da amostra de composto baseado em tubos moídos em granulometria grossa com tratamento (1159,8 Å) e fina com tratamento (1157,6 Å) ficaram bastante próximos dos compostos baseados em resina virgem sem tratamento (1176,7 Å). Estes resultados indicam que o tratamento melhora as propriedades hidrofóbicas e diminui a rugosidade superficial e, neste sentido, aproximam o material reciclado do virgem, o que é meta da reciclagem de materiais. Essa aproximação do reciclado em relação ao virgem após tratamento superficial também foi constatada após a análise dos resultados dos ensaios, principalmente de ângulo de contato.

A diminuição da rugosidade superficial das amostras pode ser possivelmente atribuída a um processo químico sofrido pela amostra durante o tratamento com SF₆ chamado de *etching* ou a um processo físico denominado *sputtering*, ou pelos dois simultaneamente.

No *etching* ocorrem diversas reações químicas entre as espécies incidentes do plasma e espécies presentes no substrato (RANGEL *et al*, 2004). Como já citado no item 5.8.1, no tratamento com plasma de SF₆ ocorre a possível quebra de algumas ligações superficiais para a incorporação do flúor, conforme sugeriram os resultados de ângulo de contato. Esta quebra de ligações entre espécies aderidas ao substrato são induzidas principalmente pelo impacto dos elétrons do plasma com o substrato. Resultado desse impacto pode ser não somente a incorporação de flúor, mas a remoção de espécies contendo carbono, hidrogênio ou cloro (somente considerando o polímero presente nas amostras).

O *sputtering* consiste na transferência de momento de espécies presentes no plasma para átomos da superfície do material, causando a remoção de átomos ou fragmentos moleculares da superfície para a fase gasosa (RANGEL *et al*, 2004).

Tanto o *etching* quanto o *sputtering* podem interferir nas propriedades superficiais removendo o material da mesma, sendo mais eficiente em saliências do que em depressões das amostras pelo fato das primeiras serem mais acessíveis. Assim, essa remoção levaria a um nivelamento da superfície, o que explicaria a diminuição da rugosidade observada nas amostras tratadas com SF₆.

5.11 Análise da composição por Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 40 apresenta os espectros de infravermelho por transmitância das amostras de compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem o tratamento otimizado com plasma de SF₆.

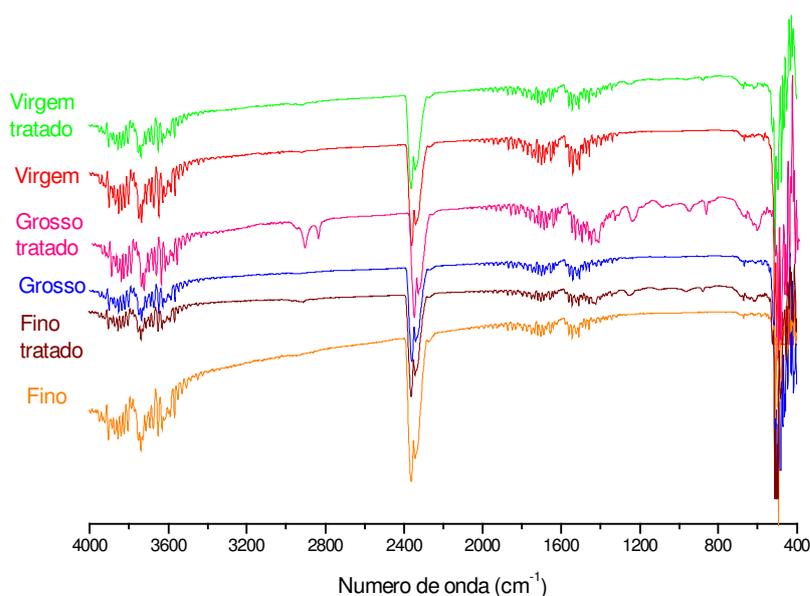


Figura 40 – Espectros de transmitância na região do infravermelho para as amostras de PVC virgem, reciclado em granulometria grossa e fina tratadas com SF₆ (2 minutos, 80W e 100 mTorr) e das mesmas amostras sem tratamento.

A Figura 40 revelou algumas bandas características do polímero em algumas das amostras:

- a 1250 cm^{-1} , relativa a deformação angular simétrica fora do plano de $\text{CH}_2\text{-Cl}$ (em maior intensidade ou mais evidentes nos PVCs grosso e fino tratados);
- entre 600 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , geralmente atribuídas à deformação axial da ligação C-Cl (em maior intensidade ou mais evidente no PVC grosso tratado);
- a 2300 cm^{-1} , relativas ao CO_2 (presente em todas as amostras devido a interferências do ambiente);
- a 1150 e 1240 cm^{-1} , relativas a deformação axial simétrica e assimétrica do grupo C-F₂ (nas amostras tratadas com SF₆);
- entre 3600 a 4000 cm^{-1} , relativas ao OH livre da água, devido à interferências do ambiente.

Observa-se pela Figura 40 que algumas bandas são pouco intensas, o que pode ser confundido com o ruído. Foi o caso da identificação de bandas relativas a incorporação de flúor após o tratamento superficial.

Essas dificuldades de visualização de bandas de determinados grupamentos químicos presentes nas amostras, provavelmente se devem ao fato de que eventualmente para determinadas amostras o contato com o cristal do dispositivo de ATR pode ter sido mais eficiente. Ainda, ressalte-se que as amostras utilizadas são relativamente grossas e possuem grande diferença de espessura entre si ($0,430\text{ mm}$ a $0,862\text{ mm}$), já que as mesmas foram cortadas manualmente.

A presença de bandas de CO₂ e de OH livre da água era esperada, devido à impossibilidade de fechamento completo do compartimento onde se deu o bombardeio do feixe de infravermelho.

5.12 Análise da Composição Química por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

As Figuras 41, 42 e 43 apresentam os espectros de XPS das amostras de compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina respectivamente, com e sem o tratamento otimizado com plasma de SF₆.

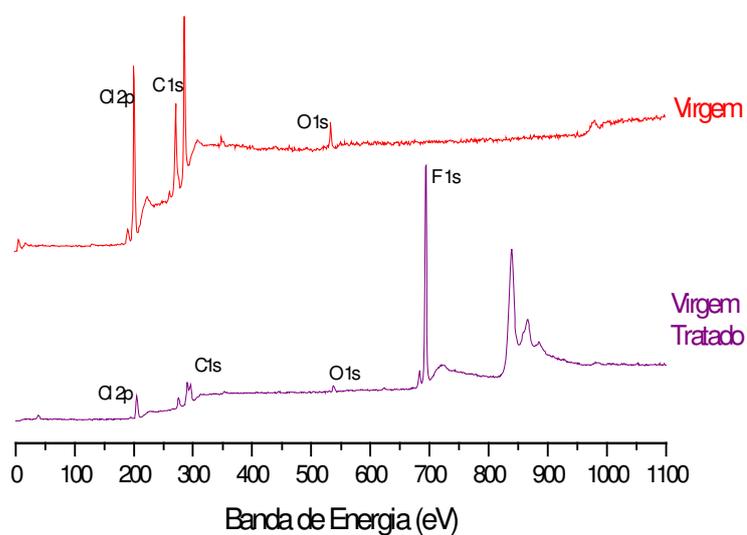


Figura 41 – Espectros de XPS para as amostras de PVC virgem, com e sem tratamento com SF₆ (2 minutos, 80W e 100 mTorr).

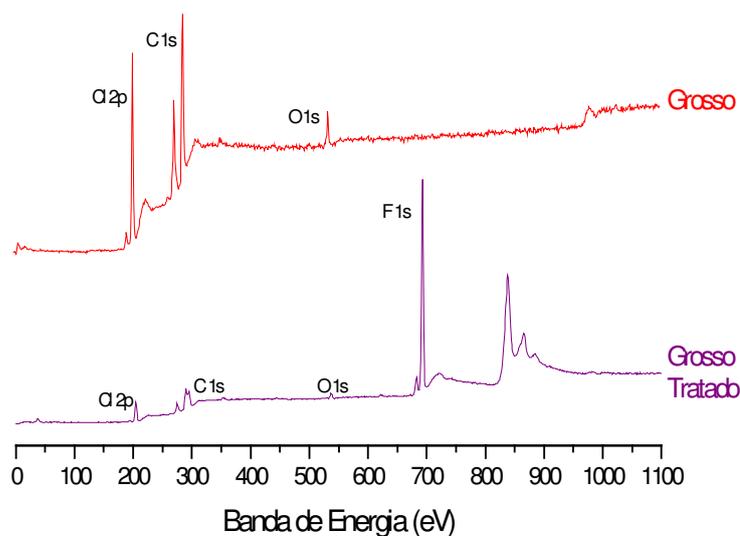


Figura 42 – Espectros de XPS para as amostras de PVC reciclado em granulometria grossa, com e sem tratamento com SF₆ (2 minutos, 80W e 100 mTorr).

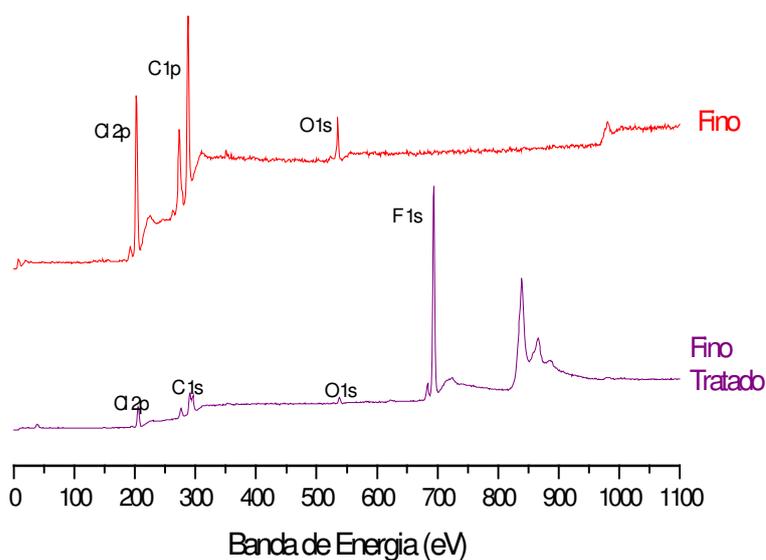


Figura 43 – Espectros de XPS para as amostras de PVC reciclado em granulometria fina, com e sem tratamento com SF₆ (2 minutos, 80W e 100 mTorr).

Os resultados de XPS, ou seja, a composição da superfície das amostras de compostos de PVC virgem e reciclado nas duas granulometrias, com e sem tratamento com SF₆ por 2 minutos a 80W são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 – Composição atômica da superfície dos compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem tratamento a plasma.

Amostra	Composição Atômica (%)					
	C 1s	O 1s	Cl 2p	F 1s	Cl/C	F/C
Virgem	56,90	2,48	40,62	—	0,72	—
Virgem tratado	39,73	2,24	12,75	45,28	0,32	1,14
Grosso	54,87	4,39	40,74	—	0,74	—
Grosso tratado	40,36	2,19	13,03	44,42	0,32	1,10
Fino	59,01	4,55	36,44	—	0,62	—
Fino tratado	40,33	1,99	13,09	44,59	0,33	1,11

As análises de XPS nos compostos provenientes da resina virgem e do material reciclado nas duas granulometrias, não submetidas ao tratamento com SF₆ detectaram a presença de cloro, carbono e oxigênio na superfície das amostras. Todas amostras tratadas com SF₆ também apresentaram estes mesmos elementos químicos acrescidos de flúor, incorporado à superfície durante o tratamento a plasma. O oxigênio presente inclusive no material virgem provavelmente é decorrente da carga de carbonato de cálcio acrescentada na formulação do composto. Os teores superiores deste elemento para os materiais provenientes de resíduos possivelmente são frutos de termooxidações ocorridas durante a reciclagem (vide Figura 4).

Observa-se pela Tabela 19 e pelas Figuras 41, 42 e 43, especificamente pela relação Cl/C, que anteriormente ao tratamento, a superfície do material reciclado em granulometria grossa é mais próxima do material virgem do que no reciclado em granulometria fina, corroborando resultados anteriores de ângulo de contato, resistividade, rugosidade, coloração e tração. As relações Cl/C e F/C evidenciam que o tratamento a plasma aproximou a composição da superfície dos três materiais.

A Tabela 19 indica que o tratamento com plasma de SF₆ diminuiu o percentual de todos os outros componentes superficiais e acrescentando o flúor na superfície do PVC. O bombardeio da superfície com SF₆ provavelmente acarreta a saída de todos os tipos de átomos presentes (C, O e Cl), mas aparentemente a substituição de cloro por flúor é mais pronunciada. Isso pode ser verificado pelas quedas percentuais superiores de cloro em relação a carbono e oxigênio após o tratamento. Por exemplo, para o material grosso o cloro representava, antes do tratamento, 40,74% da composição da superfície, caindo para 13,03% após o tratamento, ou seja, um valor mais de três vezes menor. Para o oxigênio o valor anterior ao tratamento é duas vezes maior e para o carbono é somente 1,4 vezes maior.

5.13 Dureza

A Tabela 20 apresenta os resultados de dureza superficial Shore D das amostras de compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem o tratamento a plasma otimizado.

Tabela 20 – Dureza superficial Shore D dos compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem tratamento a plasma.

Amostra	Dureza	
	Shore D	Média
Virgem	20,3	20,3
	20,3	
	20,4	
Virgem tratado	20,4	20,4
	20,4	
	20,4	
Grosso	20,3	20,4
	20,4	
	20,4	
Grosso tratado	20,3	20,3
	20,4	
	20,3	
Fino	20,4	20,4
	20,4	
	20,4	
Fino tratado	20,4	20,4
	20,4	
	20,3	

Os resultados indicam que todas as amostras apresentaram valores de dureza Shore D muito semelhantes. Como esperado não foi possível detectar influência do tratamento a plasma nesta propriedade.

5.14 Desgaste

A Tabela 21 apresenta os resultados da pesagem de compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem o tratamento a plasma otimizado e do pino de aço antes e depois dos ensaios.

Tabela 21 – Massa, antes e após o ensaio, do pino de aço e dos compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem tratamento a plasma.

Amostra	Massa da amostra (g)		Massa do Pino (g)	
	Antes do ensaio	Depois do ensaio	Antes do ensaio	Depois do ensaio
PVC Virgem	41,6542	41,6550	4,6651	4,6641
PVC Virgem tratado	42,6616	42,6610		
PVC Grosso	38,9411	38,9486		
PVC Grosso tratado	39,5859	39,5929		
PVC Fino	40,7119	40,7145		
PVC Fino tratado	43,4355	43,4414		

Observa-se pela Tabela 21, que em apenas uma amostra houve a esperada perda de massa. Nesta amostra, de PVC virgem tratado, a perda foi de apenas 0,001%. Dessa maneira, sugere-se que não houve desgaste significativo das amostras. Para se ter uma idéia, após os ensaios com as seis amostras, ou seja, depois de cerca de 1,5 km de atrito com os materiais, o pino perdeu somente 0,02% de sua massa original.

Essa perda de massa ínfima pode indicar que o pino apenas movimentou o material para as bordas da trilha. Nas outras cinco amostras ocorreu um aumento de massa após o ensaio, fato explicado pelas limitações do método e dos equipamentos ou ainda por

uma possível absorção de água pelas amostras durante e após o ensaio, devido ao aquecimento da superfície pelo atrito.

A Tabela 22 apresenta os resultados da profundidade das trilhas medidas com o perfilômetro e o desgaste em termos de volume da trilha criada nas amostras de compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem o tratamento a plasma otimizado.

A Tabela evidencia que o atrito entre o pino e a amostra formou sulcos de profundidade mínima de 1,7 μm e máxima de 2,7 μm , o suficiente para eliminar possíveis efeitos do tratamento superficial a plasma. Para estas profundidades de trilha, os desgastes variaram de 15,03 mm^3 a 23,86 mm^3 .

Porém, é de se esperar, que ao menos no início do ensaio, o tratamento a plasma possa interferir nos resultados. Isso porque houve uma incorporação relativamente grande de átomos de flúor na superfície (item 5.12). Nesta superfície tratada haveria um efeito lubrificante provocado pelo flúor, como se uma película de poli (tetrafluoretileno), material de baixíssimo coeficiente de atrito fosse formada (MANO; 1991). Segundo a Tabela 22, todas as amostras tratadas apresentaram profundidades de trilhas menores que as respectivas não tratadas.

Tabela 22 – Profundidade das trilhas e desgaste em termos de volume da trilha criada nas amostras dos compostos de PVC baseados em resina virgem e em reciclados a partir de tubos moídos em granulometria grossa e fina, com e sem tratamento a plasma.

Amostra	Profundidade da trilha (Å)				Desgaste (mm ³)
	1	2	3	Média	
PVC Virgem	28531,3	28331,3	24930,9	27264,5	23,86
PVC Virgem tratado	24544,3	24627,0	24411,4	24527,6	22,10
PVC Grosso	24310,6	29023,2	28332,4	27222,1	23,86
PVC Grosso tratado	15796,4	14216,6	22077,4	17363,5	15,03
PVC Fino	14270,2	20692,7	16000,4	16987,8	15,03
PVC Fino tratado	14728,7	19284,7	16588,9	16867,4	15,03

Os resultados de profundidade de trilha e de desgaste apresentados na Tabela 22 são coerentes com os de Módulo de Elasticidade medidos no ensaio de tração (item 5.6, Tabela 11). Este Módulo é associado à rigidez do material e forneceu resultados superiores para o reciclado em granulometria fina (1438 MPa), seguido do reciclado em granulometria grossa (1340 MPa) e do virgem (1321 MPa). Quanto mais rígida a amostra, maior sua resistência ao desgaste superficial. A partir dos resultados da Tabela 22, pode-se afirmar que o material reciclado em granulometria fina é o mais resistente ao desgaste, propriedade, porém igualada para o material reciclado grosso com tratamento a plasma. Sem tratamento, o material que mais se aproximou do virgem foi, novamente, o material reciclado em granulometria grossa.

A Figura 44 mostra as imagens, obtidas pelo perfilômetro, das trilhas criadas durante o ensaio de desgaste nas amostras de PVC virgem, reciclado em granulometria grossa e fina, tratados e sem tratamento com SF₆.

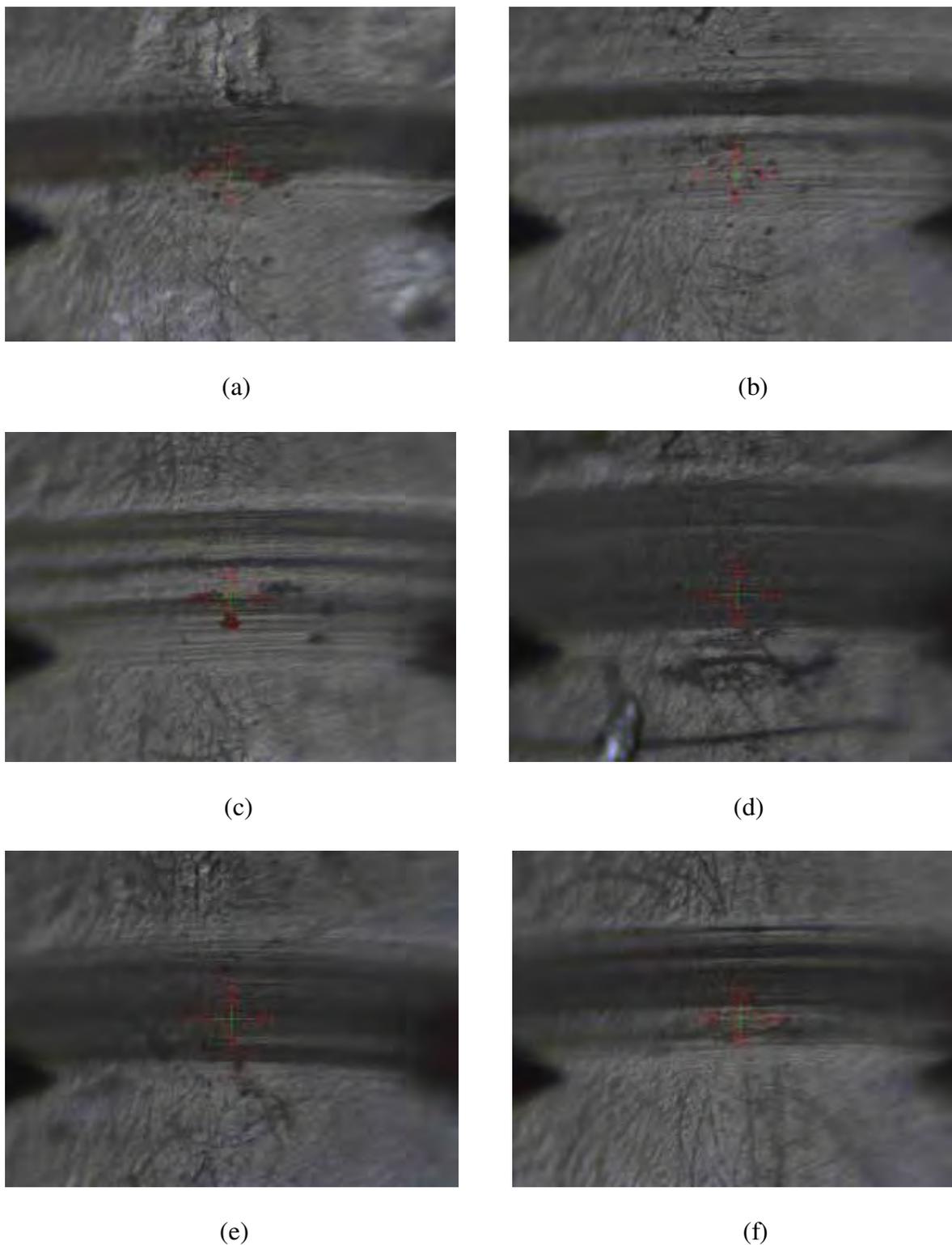


Figura 44 – Imagens feitas pelo perfilômetro das trilhas nas amostras de PVC (a) virgem, (b) virgem tratado, (c) reciclado em granulometria grossa, (d) reciclado em granulometria grossa tratado, (e) reciclado em granulometria fina e (f) reciclado em granulometria fina tratado.

As imagens parecem coerentes com os valores mais elevados de desgaste para as amostras (a), (b) e (c). Nestes casos, o desgaste ficou mais concentrado em alguns pontos da trilha, o que não ocorreu nas amostras (d), (e) e (f), nos quais as trilhas ficaram mais homogêneas, distribuindo melhor as profundidades desgastadas.

6 CONCLUSÕES

Foi realizada uma caracterização dos resíduos da construção civil de Sorocaba, obtidos a partir de um trabalho realizado no Aterro Municipal de Resíduos Inertes, onde entram cerca de 500 toneladas diárias de resíduos. Determinou-se que, mensalmente, cerca de 160 toneladas de resíduos recicláveis são separadas pelas cooperativas atuantes no local.

Dentre os materiais separados, destacou-se a predominância da madeira, compondo cerca de 84,76% do total reaproveitado e em segundo lugar uma quantidade relativamente grande de resíduos metálicos, em especial de derivados de ferro, representando cerca de 9,68% do total reaproveitado. Em terceiro lugar encontram-se os plásticos, item onde destaca-se o PVC.

O PVC encontrado nos resíduos da construção civil representou cerca de 0,87% do total separado, o que representa cerca de 1.400 kg mensais do material na forma de tubos, eletrodutos corrugados, forros e cabos. Cerca de 33% dos resíduos plásticos encontrados tem PVC como polímero base, o maior percentual entre os plásticos rígidos.

Tubos de PVC brancos de esgoto foram selecionados no aterro e posteriormente moídos em duas granulometrias diferentes (8 e 12,7 mm, chamados, respectivamente, de fino e grosso) e lavados. Quanto à caracterização da água de lavagem, o alto teor de sólidos (totais, suspensos e sedimentáveis) encontrados nas duas granulometrias, e nas duas amostragens obtidas, indicam maiores os custos da reciclagem do material. Isto porque o intuito da lavagem é a transferência das impurezas presentes nos tubos para a água, o que pode significar a necessidade de um tratamento deste efluente baseado, a princípio, na decantação.

Os resultados dos ensaios do teor de cinzas foram utilizados para a definição de uma formulação para a moldagem de placas tendo como material base a resina virgem. A partir do teor de cinzas de 8,5% obtido com os tubos moídos e do teor de cinza do polímero e

dos aditivos normalmente utilizados, determinou-se que esta formulação deveria ter 84% de resina, 13,4% de carbonato de cálcio, 1,9% de estabilizante térmico e 0,7% de dióxido de titânio.

Durante uma primeira tentativa de processamento, constatou-se a indesejável presença de PET nos resíduos. Ensaios mostraram que as amostras de tubos PVC pós-consumo moídas com utilização de peneira grossa e fina apresentaram respectivamente 8,07% e 3,34% de impurezas. Esses resultados motivaram a busca de novas amostras em aterro, que foram novamente preparadas (moídas e lavadas) após uma separação muito mais rigorosa.

Pode-se sugerir que a reciclagem do material polimérico (base dos compostos) provocou, como esperado, quebra de cadeias devido à passagem do PVC, durante a reciclagem, por forçar os resíduos de PVC a um novo ciclo de esforços mecânicos, fusão e contato com eventuais agentes degradativos. Um dos mecanismos de terminação da desidrocloração, a degradação mais comum do PVC, é a formação de ligações cruzadas, o que acarreta numa estrutura mais rígida que a original. Ainda, há o fato de que quanto mais se processa o PVC, mais destruída ficará a estrutura original de suas partículas, com geração de uma fase vítrea (frágil) na interface dos grãos e um melhor empacotamento dos mesmos. Essas justificativas ajudam a explicar o aumento do Módulo de Elasticidade no PVC reciclado, que é mais pronunciado no polímero advindo de granulometria fina (cerca de 1440 MPa) do que no de granulometria grossa (cerca de 1340 MPa), em relação ao virgem (1321 MPa). A mudança de coloração ocorrida nas amostras de reciclado também sugeriu que o material fino se degrada mais que o grosso. Assim, pode-se concluir que o material reciclado grosso ficou mais próximo do virgem do que o material reciclado fino. Entretanto essa conclusão foi baseada apenas nas médias dos resultados, o que não leva em conta os desvios-padrão, altos (para os três materiais) no caso da deformação de ruptura.

O composto baseado em PVC virgem foi o que apresentou maior resistência ao impacto, 60,72 J/m e os materiais reciclados a partir de tubos moídos apresentaram valores médios bem próximos aos do virgem: 59,17 J/m e o grosso 58,03 J/m concluindo-se que a reciclagem feita com os tubos moídos, independentemente da granulometria, não interferiu significativamente na resistência ao impacto do material, pois forneceu valores bem semelhantes. Os resultados de dureza apresentaram valores na escala Shore D muito semelhantes para todas as amostras.

A partir de pedaços de corpos de prova de tração provenientes de tubos pós-consumo moídos com utilização de peneira grossa, foram realizados testes para otimização de tratamento a plasma com SF₆ visando tornar a superfície mais hidrofóbica. Foi considerada a melhor condição a que empregou tempo de tratamento de 2 minutos com 80 W de potência numa pressão interna de 100 mTorr. Com este tratamento o ângulo de contato da superfície foi de 120° contra aproximadamente 71° da amostra sem tratamento. O ângulo de contato das amostras em função do envelhecimento do tratamento com plasma de SF₆ foi medido por cerca de 160 dias e todas as amostras mantiveram-se hidrofóbicas durante este período.

Os resultados de Espectroscopia na região do Infravermelho, não permitiram diferenciação clara entre os materiais reciclados ou não e tratados ou não. Porém a partir dos resultados de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X, observou-se uma significativa absorção de flúor na superfície das amostras tratadas, chegando a composições com mais de 45% de átomos de flúor. Os resultados deste ensaio indicaram ainda que a substituição de cloro por flúor é preferencial em relação a eventuais substituições de carbono e oxigênio.

O tratamento com plasmas de SF₆ apresentou uma tendência a elevar a resistividade superficial das amostras tanto de PVC reciclado quanto do virgem, considerando-se que estas possuem desvios-padrões elevados e que mesmo antes do tratamento os resultados encontravam-se na faixa atribuída a materiais isolantes. As amostras

de compostos baseados em tubos moídos em granulometria grossa foram as que apresentaram o maior aumento em sua resistividade superficial após o tratamento a plasma, de 29%, enquanto as outras amostras apresentaram aumentos da ordem de 7%. O valor da resistividade superficial da amostra de composto baseado em tubos moídos em granulometria grossa com tratamento ($2,45 \times 10^{12} \Omega/$) ficou bastante próximo do dos compostos baseados em resina virgem sem tratamento ($2,49 \times 10^{12} \Omega/$), o que é um indicativo de que o tratamento melhora as propriedades hidrofóbicas eventualmente perdidas. Os resultados de resistência acompanharam o comportamento dos de resistividade devido à dependência dos mesmos.

Todas as amostras apresentaram, após tratamento a plasma, valores de rugosidade menores do que os obtidos nas amostras sem tratamento. O valor da rugosidade da amostra de composto baseado em tubos moídos em granulometria grossa com tratamento (1159,78 Å) e fina com tratamento (1157,63 Å) ficaram bastante próximos dos compostos baseados em resina virgem sem tratamento (1176,66 Å), indicando a eficiência do tratamento.

O tratamento a plasma aparentemente adia o desgaste da superfície, originando trilhas menos profundas em ensaios de pino sobre disco. Os resultados deste ensaio também indicam uma relação com o Módulo de Elasticidade medido no ensaio de tração, que por sua vez relaciona-se com a rigidez do material: o menor desgaste ($15,03 \text{ mm}^3$) ocorreu no material reciclado em granulometria fina, que apresentou maior Módulo. Sem tratamento, o material que mais se aproximou do virgem, com relação à profundidade de trilha e desgaste, foi, novamente, o material reciclado a partir de granulometria grossa.

Os resultados obtidos mostram que o tratamento com SF_6 tende a aproximar as propriedades superficiais do material reciclado (principalmente o grosso) com as do composto baseado em resina virgem, o que é o grande objetivo da reciclagem de materiais, em especial de polímeros. Pode-se, então, indicar o tratamento para obtenção de eletrodutos (o maior segmento do PVC reciclado) com propriedades semelhantes ao que seria obtido a partir de

resina virgem. Os resultados apontam também que outras aplicações podem ser testadas para o PVC reciclado, além das comumente empregadas (divisórias, juntas de dilatação para concreto, perfis, cones de sinalização, telhas, laminados, estrados, hélices para ventiladores e calhas e revestimentos para alvenaria): carcaça para eletroeletrônicos, placas para circuito impresso, revestimento de condutores entre outros.

Em linhas gerais, o material proveniente de tubos moídos em granulometria grossa fornece reciclados com propriedades mais próximas do virgem do que no caso da granulometria fina. Isso é um bom resultado, na medida em que indica uma moagem menos demorada, além de gerar menos sólidos nos efluentes de lavagem, em especial sedimentáveis, relacionados à formação de lodo. Ainda, o material grosseiro aparentemente gera um material menos susceptível a degradação durante o processamento e com propriedades finais superiores.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Realizar os mesmos estudos com resíduos industriais da fabricação de tubos de PVC, o que tende a melhorar os resultados.
- 2- Realizar os mesmos estudos com resíduos provenientes somente de eletrodutos e comparar os resultados.
- 3- Realizar estudos semelhantes com resíduos previamente separados em canteiros de obras, o que tende a melhorar os resultados, especificamente os de efluente de lavagem.
- 4- Realizar estudos mais completos sobre a tratabilidade dos efluentes de lavagem.
- 5- Desenvolver estudos que permitam mais rápida diferenciação de tubos de PVC de PET.
- 6- Testar outros parâmetros do tratamento a plasma, como outros tempos, potências e variar o parâmetro de pressão (fixado neste estudo em 100 mTorr).
- 7- Realizar medidas de propriedades mecânicas da superfície em um Nanoindentador.
- 8- Realizar imagens da topografia da superfície por meio de Microscopia de Força Atômica ou através de Nanoindentador.
- 8- Realizar novos ensaios de resistividade com voltagens maiores que 30 V.
- 9- Deconvoluir os picos obtidos por XPS para uma análise mais aprofundada das ligações químicas do PVC.
- 10- Variar os parâmetros de resistência ao desgaste, como rotação, raio e distância percorrida para avaliação do comportamento do material sob outras condições, bem como realizar os ensaios em duplicata.

8 DIVULGAÇÕES

Durante a execução deste projeto ocorreram as seguintes publicações:

Resumos simples em anais de eventos:

- 1) RANGEL, R.D.C.C.; **DARBELLO, S.M.**; CRUZ, N.C.; RANGEL, E.C. e JÚNIOR, S.S.C. *Anti corrosive characteristics of films deposited from methane and argon plasmas*. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. São Lourenço–MG, 2007. Anais em CD-ROM.
Apresentado como painel por outro autor.

- 2) **DARBELLO, S.M.**; MANCINI, S.D.; KEIROGLO, R.C.; CRUZ, N.C. e RANGEL, E.C. *Estudo da molhabilidade do PVC reciclado tratado com plasmas de SF₆*. In: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Águas de Lindóia–SP, 2008. Anais em CD-ROM.
Apresentado como painel pela aluna.

- 3) MANCINI, S.D.; NOGUEIRA, A.R.; CRUZ, N.C.; RANGEL, E.C. e **DARBELLO, S. M.** *Avaliação do comportamento do ângulo de contato de amostras de PET pós-consumo submetidas a tratamento á plasma*. In: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Águas de Lindóia–SP, 2008. Anais em CD-ROM.
Apresentado como painel pela aluna.

- 4) KEIROGLO, R.C.; **DARBELLO, S. M.**; KAGOHARA, D.A; MANCINI, S.D. *Caracterização da Água de Lavagem do Policloreto de Vinila Descartado com Resíduo de Construção Civil de Sorocaba-SP*. In: VI Simpósio de Engenharia Ambiental. Serra Negra–SP, 2008. Anais em CD-ROM.
Apresentado como painel por outro autor.

Resumos expandidos em anais de eventos:

- 5) **DARBELLO, S. M.**; MANCINI, S. D.; KEIROGLO, R.C.; NOGUEIRA, A.R.; SCHWARTZMANN, J.A.S.; KAGOHARA, D.A. e WIEBECK, H. *Análise da presença de metais e plásticos nos resíduos da construção civil*. In: 10º Simpósio em Ciências e Engenharia de Materiais. São Carlos–SP, 2007. Anais do 10º Simpósio em Ciências e Engenharia de Materiais, 2007. p. 140 e 141.

Apresentado como painel pela aluna.

- 6) KAGOHARA, D.A.; MANCINI, S. D.; NOGUEIRA, A.R.; SCHWARTZMAN, J.A.S.; **DARBELLO, S.M.**; KEIROGLO, R.C. *Otimização do Enxágüe de Amostras de PET Após Lavagem Química*. In: XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP. Presidente Prudente-SP, 2007. Anais em CD-ROM. São Paulo-SP: Pró-Reitoria de Pesquisa da UNESP, 2007.

Apresentado como painel por outro autor.

Trabalhos completos em anais de eventos:

- 7) MANCINI, S.D., **DARBELLO, S.M.**, KAGOHARA, D.A., SCHWARTZMANN, J.A.S. e NOGUEIRA, A.R. *Potencial de reciclagem dos resíduos da construção civil de Sorocaba-SP*. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Belo Horizonte–MG, 2007. Anais em CD-ROM.

Apresentado oralmente por outro autor.

- 8) MANCINI, S.D.; **DARBELLO, S.M.**; SCHWARTZMANN, J.A.S.; KAGOHARA, D.A.; NOGUEIRA, A.R.; KEIROGLO, R. C.; FRANCO, C. S.; MANTOVANI, V. e WIEBECK, H. *Potencial de Reciclagem dos resíduos plásticos da construção civil no município de Sorocaba–SP*. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. Campina Grande–PB, 2007. Anais em CD-ROM.

Apresentado oralmente por outro autor.

A caracterização dos resíduos do Aterro Municipal de Inertes constitui-se no primeiro levantamento realizado no local. Neste sentido, informações obtidas pelo estudo motivaram reportagem publicada em jornal de Sorocaba:

SANTANA, C. Entulho: Sorocaba descarta 500 toneladas por dia. **Jornal Cruzeiro do Sul**. Sorocaba-SP, 20 out. 2007, Economia, p. C-1.

Também foi publicado um artigo em jornal de Sorocaba sobre os resíduos da construção civil:

DARBELLO, S.M. & MANCINI, S.D. Entulho = Matéria-prima. **Jornal Cruzeiro do Sul**. Sorocaba-SP, 21 out. 2008, Caderno A, p.2.

9 REFERÊNCIAS

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2007.

ALVES; J.P.D. & RODOLFO JR, A. Análise do Processo de Gelificação de Resinas e Compostos de PVC Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n. 2, p. 165-173, 2006.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **Standard test method for determining the Charpy impact resistance of notched specimens of plastics / D 6110**. Estados Unidos, 2006. 15 p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **Standard test method for rubber property – Durometer Hardness / D 2240-05**. Estados Unidos, 2005.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of plastics / D 638-90**. Estados Unidos. 08 (01). p. 157-168. 1991.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates / E 313**. Estados Unidos, 2005. 6 p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates / D 2244**. Estados Unidos, 1993. 5p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus / G 99-95a**. Estados Unidos, 1995. 6p.

APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th Ed.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Anuário Brasileiro da Indústria Química 1998**. São Paulo: ABIQUIM, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Anuário Brasileiro da Indústria Química 2007**. São Paulo: ABIQUIM, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NM 84, Método “A”**. São Paulo, 1996. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5688**: Sistemas prediais de água pluvial, esgoto sanitário e ventilação – Tubos e conexões de PVC, tipo DN – requisitos. São Paulo, 1999. 12 p.

BENTO, W.C. A, HONDA, R., KAYAMA, M.E., SCHREINER, W.H. CRUZ, N.C. & RANGEL, E.C. Hydrophilization of PVC Surfaces by Argon Plasma Immersion Ion Implantation. **Plasmas and Polymers**. EUA, v. 8, n°1, p.1-11, 2003.

BILLMEYER JR., F.W. **Ciencia de los polímeros**. Trad. de R. Areal Guerra. Editorial Reverte. Barcelona, 1975.

BURNETT, R.H. Progress in Poly(vinyl chloride) Recycling. In Rader, C.P, Baldwin, S.L., Sadler, G.D. & Stockel, R.F. (Ed.) **Plastics, Rubber and Paper Recycling: A Pragmatic Approach**. Washington: American Chemical Society, 1995.

CALLISTER JR., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Art Líber, 2002.

CHEN, X. & WANG, S. J. Effect of UV Radiation on Poly (vinil chloride) Modified by Methyl-methacrylate-butadiene-styrene Copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 527-533, 2005.

CHI, T.; BALLINGER, T.; OLDS, R. & ZECCHINO, M. Surface Texture Analysis Using Dektak Stylus Profilers. **Portal da empresa**. Disponível em: <<http://www.veeco.com>> Acesso em: 04 nov. 2008.

COLTRO, L. & ALVES, R. M. V. Tratamento Superficial de Filmes Flexíveis por Plasma. **Informativo CETEA**, vol. 13, n°2, 2001.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA A RECICLAGEM. **Portal da entidade**. Disponível em:<<http://www.cempre.org.br>> Acesso em 5 nov. 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 307 de 2002**. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em: 31 mar. 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357 de 2005**. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 8 ago. de 2007.

COTRIM, A. A. M .B. **Instalações Elétricas**. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2003.

CRESCER O CONSUMO DE PVC. **Plástico Industrial**. São Paulo: Editora Aranda. Ano VIII, nº 91, 2006. p. 26.

DALTRO FILHO, J.; BANDEIRA, A. A.; BARRETO, I. M. C. D. N. & AGRA, L.G.D.S. **Avaliação da composição e quantidade dos resíduos sólidos da construção civil de Aracaju-Sergipe-Brasil**. In Anais do 8º Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Fortaleza, CE, 2006.

FREGOSI, L. L. **Perfilometria**. Monografia não-publicada. Pós-graduação em Microeletrônica, UNICAMP, Campinas, SP, 2005. Disponível em: <www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Perfilom.pdf>. Acesso em: 13/06/08.

GÄCHTER, R.; MÜLLER, H. & KLEMCHUK, P.P. **Plastics Additives Handbook**. Munique: Hanser Publishers, 1990.

GIROTTI, E. M. & SANTOS, I. A. Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente. **Química Nova**, v. 25, p. 639-647, 2002.

HEBRARD, M.; LUNDQUIST, E. G. & CHO, JY.. Lead-free stabilization for PVC pipes: The new alternative. **Polymers & Polymers Composites**. England, v. 16, p. 217-224, 2008.

INAGAKI, N. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**. Lancaster (Pennsylvania): Ed. Technomic Publishing Company, 1996.

INSTITUTO DO PVC. **Portal da entidade**. Disponível em: <<http://www.institutodopvc.org>> Acesso em 7 jan. de 2008.

INSTITUTO DO PVC. **Portal da entidade**. Disponível em: <<http://www.institutodopvc.org/reciclagem/200.htm>>. Acesso em 29 out. de 2008.

INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL DO PLÁSTICO. **Elaboração e Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica dos Plásticos no Brasil**. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br>>. Acesso em 7 mar. 2006.

KEITHLEY USER'S MANUAL. Model 6517A Electrometer. EUA, p. 32-38.

KUMAGAI, H.; TASHIRO, T. & KOBAYASHI, T. Formation of Conjugated Carbon Bonds on Poly (vinyl chloride) Films by Microwave-discharge Oxygen-plasma Treatments. **Journal of Applied of Polymer Science**, v. 26(2), p. 589-594, 2005.

LA MANTIA, F.P. & VINCE, M. Recycling poly (ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 45, p. 121-125, 1994.

MANCINI, S.D. **Estudos de Hidrólise de PET Pós-Consumo no Estado Sólido Visando a Reciclagem Química**. 2001. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP.

MANCINI, S.D.; DARBELLO, S.M.; KAGOHARA, D.A; SCHWARTZMAN, J.A.S. & NOGUEIRA, A.R. **Potencial de reciclagem dos resíduos da Construção Civil de Sorocaba-SP**. In Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, MG, 2007.

MANCINI, S. D.; DARBELLO S. M.; SCHWARTZMAN, J. A. S.; KAGOHARA, D. A.; NOGUEIRA, A. R; KEIROGLO, R. C.; FRANCO, C. S. & MANTOVANI, V. A. **Caracterização dos resíduos da construção civil de Sorocaba – SP com ênfase em plásticos**. In Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, PB, 2007.

MANCINI, S.D.; NOGUEIRA, A.R.; KAGOHARA, D.A.; SCHWARTZMANN, J.A.S. & MATTOS, T. Composition of urban solid waste destined for sanitary landfills: the Case of Indaiatuba, SP, Brazil. **Waste Management & Research**, v. 25, p. 517-523, 2007.

MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. Rio de Janeiro: Ed. Edgard Blücher, 1991.

MANO, E.B. e MENDES, L.C. **Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2000.

MANRICH, S.; FRATTINI, G. & ROSALINI, A.C. **Identificação de Plásticos: uma ferramenta para reciclagem**. São Carlos: Editora da UFSCar, 1997.

MARYNIAK, W.A.; UEHARA, T. & NORAS, M. A. Surface Resistivity and Surface Resistance Measurements Using a Concentric Ring Probe Technique. **Portal da empresa**. Disponível em: <http://www.trekinc.com/pdf/1005_Resistivity_Resistance.pdf> Acesso em: 09 nov. 2008.

MATOS, T.F.L. & SCHALCH, V. Composição dos resíduos poliméricos, pós-consumo, gerados no município de São Carlos, SP. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 346-351, 2007.

MENKE, D., FIEDLER, H. & ZWAHR, H. Don't Ban PVC: Incinerate and Recycle It Instead. **Waste Management and Research**, v. 21, p. 172-177. 2003.

MIKIYA, I. & KAZUKIYO, N. Degradation behavior and application of recycled PVC sheet made of floor sheet for railway vehicle. **Polymer Degradation and Stability**. v. 92, p. 1692-1699. 2007.

PIVA, A. M. & WIEBECK, H. **Reciclagem do Plástico**. São Paulo: Art Líber, 2004.

PONCE IBARRA, V.H et al. Thermal Degradation of PVC Synthesized with a Titanocene Catalyst. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 499-503. 2006.

PORTARIA MS 518/2004. **Série E – Legislação de Saúde, 2005**. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 8 de ago. de 2007.

RANGEL, E. C.; BENTO, W. C. A.; KAYAMA, M. E.; SCHREINER, W. H. & CRUZ, N. C. Enhancement of polymer hydrophobicity by SF₆ plasma treatment and argon plasma immersion ion implantation. **Surface and Interface Analysis**. EUA, v. 35, p. 179-183, 2003.

RANGEL, E.C.; GADIOLI, G.Z. & CRUZ, N.C. Investigations on the Stability of Plasma Modified Silicon Surfaces. **Plasmas and Polymers**. EUA, v. 9, n^o1, p. 35-49, 2004.

RANGEL, R. C .C. **Aplicação da Eletrocapilaridade na manipulação de Microgotas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. Sorocaba-SP.

RANGEL, R. C. C.; RANGEL, E. C.; DE SÁ, S. S. L.; DE CAMPOS, E.; HASMANN NETO, D. & CRUZ, N. C. **Modificação da molhabilidade de cerâmicas de TiO₂ e Al₂O₃ pela exposição a plasmas de SF₆**. In Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmicas, Curitiba, PR, 2004.

RANGEL, E. C.; BENTO, W. C. A.; RANGEL, R.C.C. & CRUZ, N. C. Implantação iônica por imersão em plasma aplicada ao tratamento da poliamida. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. Brasil, v. 26, p. 165-171, 2007.

REICH, L. & STIVALA, S. S.. **Elements of Polymer Degradation**. Nova Iorque: McGraw Hill. 1971.

RODOLFO JR, A. & MEI, L.H.I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n. 3, p. 263-275, 2007.

RODOLFO JR., A.; NUNES, . L.R. & ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2006.

RODRIGUEZ, F. **Principles of polymer systems**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1970.

RU, L. & JIE-RONG, C. Studies on Wettability of medical poly (vinyl chloride) by Remote Argon Plasma. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 5076-5082, 2006.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 12.300 de 16 de Março de 2006. Institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos e Define Princípios e Diretrizes. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, Executivo Seção I, volume 116, nº 51, de 17 mar. 2006.

SARAIVA, D.B. **Materiais elétricos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A, 1988.

SOUZA, L.G.M. & GOMES, U.U. Viability of Use of PVC Tubes in Solar Collectors: An Analysis of Materials. **Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 233-238, 2003.

SOUZA, U. E. L ; AGOPYAN, V. & PALIARI, J.C. Perdas de materiais nos canteiros de obras: a quebra do mito. **Qualidade na Construção**, v. 13, p. 10 - 15, 1995.

SRIM – THE STOPPING AND RANGE OF IONS IN MATTER. **Website do software**. Disponível em:< <http://www.srim.org/#SRIM> > Acesso em 21 nov. de 2008.

SUNG, H.-J., NODA, R. & HORIO, M. Thermal Treatment of Waste PVC and Chlorine Neutralization by Waste Glass. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. Japão, v. 38, nº 3, p.220-228. 2005.

TADMOR, Z. & GOGOS, C.G. **Principles of polymer processing**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1978.

TCHOBANOGLIOUS, G. **Wastewater Engineering: Treatment Disposal**. Metcalf & Eddy. Nova Deli: Inc.,Mcgraw Hill, 1979.

VIEIRA, G. L.. **Estudo do Processo de Corrosão sob a Ação de Íons Cloreto em Concretos Obtidos a Partir de Agregados Reciclados de Resíduos de Construção e Demolição**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS.

YARAHMADI. N., JAKUBOWICZ, I. & HJERTBERG, T. The Effects of Heat Treatment and Ageing on the Mechanical Properties of Rigid PVC. **Polymer Degradation and Stability**. v. 82, p. 59-72. 2003.

YARAHMADI. N., JAKUBOWICZ, I. & MARTINSSON, L. PVC Floorings as Post-consumer Products for Mechanical Recycling and Energy Recovery. **Polymer Degradation and Stability**. v. 79, p. 439-448. 2003.

YOSHINAGA, T. et al.. Alkaline dechlorination of poly(vinyl chloride) in organic solvents under mild conditions. **Polymer Degradations and Stability**. v. 86, p. 541-547. 2004.

ZANIN, M. & MANCINI, S.D. **Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais e Tecnologia**. São Carlos: Editora da UFSCar, 2004.

WIEBECK, H. & PIVA, A. M. **Reciclagem Mecânica do PVC**. São Paulo: Instituto do PVC, 1999.