

DEGRADAÇÃO DE PVC E PVC RECICLADO FRENTE AO ATAQUE ÁCIDO EM SISTEMAS DE COLETA DE ESGOTO¹

Adriano de Souza Nogueira²
André Schramm Brandão³
Ênio Pontes de Deus⁴

Resumo

A infraestrutura de macrorredes coletoras de esgoto em sistemas de esgotamento sanitário de grandes cidades possui uma imensa diversidade de materiais em tubos instalados, que vão desde o concreto até o PVC. Há ausência de estudos aprofundados sobre as características do material ideal para instalação em redes de saneamento, considerando o meio a que são expostos, onde transtornos ocasionados pela corrosão química são frequentes. Este fato confere à Ciência de Materiais o atributo de conhecer e decidir o futuro dessas grandes empresas de saúde - as companhias de saneamento - no que diz respeito estudar e desenvolver materiais que resistam às cadeias químicas reacionais que se formam nos sistemas de coleta e disposição de efluentes sanitários. Este trabalho consiste numa pesquisa para avaliar o comportamento do PVC e do PVC-Reciclado frente aos ataques promovidos por ácido sulfúrico, em escala de bancada laboratorial. O estudo comparativo entre os dois materiais, apresenta resultados de perda de massa estrutural do material testado, em função do contato com os ácidos gerados durante o processo de transporte de efluentes sanitários.

Palavras-chave: PVC; PVC-Reciclado; Degradação química; Esgotamento sanitário.

DEGRADATION OF PVC AND RECYCLED PVC BY ACID ATTACK ON SEWAGE COLLECT SYSTEMS

Abstract

The infrastructure of macrorredes sewage systems in major cities have a huge variety of materials on pipes, ranging from the concrete to the PVC. There aren't detailed studies on the characteristics of the material ideal for installation in sewerage networks, considering the environment they are exposed, where disorders caused by chemical corrosion are common. This fact gives the Materials Science attribute to meet and decide the future of these large companies - the sanitation companies - with regard to study and develop materials that will withstand chemical chain reaction that form the systems of collection and disposal of wastewater. This paper is a survey to assess the behavior of PVC and PVC-Recycled against the attacks promoted by sulfuric acid in a bench scale laboratory. The comparative study between the two materials, presents the results of loss of structural mass of the material tested, depending on contact with acids generated during the transport of sewage.

Key words: PVC; PVC-Recycled; Chemical degradation; Sanitation.

¹ *Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

² *Doutorando em Engenharia e Ciências de Materiais (Universidade Federal do Ceará).*

³ *Mestrando em Engenharia e Ciências de Materiais (Universidade Federal do Ceará).*

⁴ *Dr. Especialista em Análise Estrutural e Professor Associado II - Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais (Universidade Federal do Ceará).*

1 INTRODUÇÃO

Dentre vários fatores que influenciam o estado físico e químico dos materiais encontra-se uma grande vilã da degradação: a corrosão. Os materiais poliméricos são espécies utilizadas em grande escala por várias áreas, inclusive a de saneamento. Quilômetros de tubos são instalados anualmente por todo o mundo, em sistemas de esgotamento sanitário, sem um conhecimento aprofundado da adequabilidade da composição destes materiais ao meio a que são submetidos. Sabe-se que muitos tubos - fabricados em material polimérico ou não - conduzem elevadas vazões de efluentes sanitários, que por sua vez degradam o material dos tubos ao passar do tempo, causando vazamentos, custos adicionais de operação e manutenção, necessidade de obras em trechos urbanos de difícil acesso e elevados transtornos de fluxo do trânsito nas grandes cidades. Este trabalho objetivou analisar o comportamento da estrutura do polímero Policloreto de Vinila (PVC) frente ao ataque químico provocado por um ácido comercial, especificamente o ácido sulfúrico, como forma representativa do ataque ácido que ocorre nos processos operacionais das empresas de saneamento, em suas redes coletoras de esgoto.

1.1 Policloreto de Vinila (PVC)

O PVC é extremamente versátil em sua composição estrutural devido à incorporação de aditivos durante seu processamento, o que o torna adaptável a variadas aplicações.^(1,2)

O ciclo de vida útil do PVC é considerado de longa duração, pois sua durabilidade em construções é superior a 50 anos, segundo atesta o Instituto do PVC. A aplicabilidade do produto se dá nas formas de perfis para janelas, tubos de distribuição de água e de esgotamento sanitário, revestimento de cabos entre outros. A variabilidade da utilização deste policloreto em obras de construção civil, e a respectiva durabilidade são definidas pela presença de diferenciados aditivos estruturais, que podem apresentar modificações em suas propriedades por contato com agentes oxidantes, interveniência do tempo, temperatura e outros parâmetros físicos, químicos e até biológicos.

A abrangência do termo reciclagem permite prospectar o desenvolvimento de materiais inovadores no mercado de polímeros. A utilização de fibras naturais em matrizes poliméricas incrementa a viabilidade do uso de PVC em obras de saneamento no país, tendo em vista que este setor apresenta um histórico de baixos investimentos ao longo da história universal e que o tempo de retorno dos investimentos nessas obras geralmente são demorados. O interesse crescente de industriários no uso de fibras naturais, como reforçadores para estruturas termoplásticas, provém das características de reforço que estas propiciam ao polímero, além do fato da biodegradabilidade, baixo custo, leveza e ausência de abrasividade.

A representatividade do Policloreto de Vinila (PVC) na geração de resíduos poliméricos no Brasil define-se pela apresentação gráfica da Figura 1. Os percentuais abaixo estratificados correspondem a 6% em peso de materiais plásticos encontrados em lixões. Ainda que a dimensão desta fração seja pequena diante do acumulo total de resíduos, a parcela plástica – inclusive o PVC - enquadra-se no cenário dito aparente do lixo, ou seja, lixo visual.

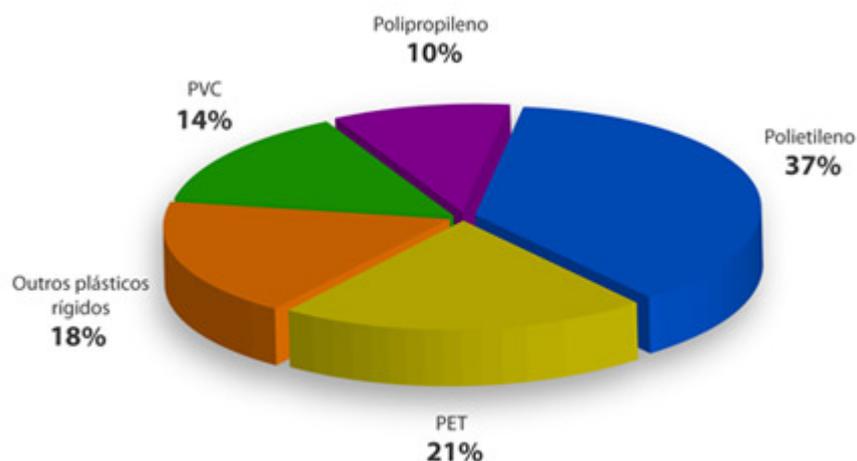


Figura 1 – Distribuição percentual da disposição de resíduos poliméricos em lixões no Brasil.

O PVC é um material que pode ser totalmente reciclado. Este polímero é o único plástico que não se constitui inteiramente de material fóssil petrolífero. Em sua composição, grupamentos radicais de cloro mantêm ligações químicas covalentes do tipo sigma, apresentando neste aspecto um diferencial da estrutura polimérica onde variados estudos e pesquisas em química fina de materiais podem aplicar-se. A reciclagem do PVC é um processo industrial consolidado que admite resíduos industriais, tais como: aparas provenientes do processo de conformação ou de corte e usinagem, artefatos fora de especificação ou com defeito, resíduos produzidos durante a partida de equipamentos.

Átomos de cloro com considerável volume são observados no cerne estrutural da cadeia do Policloreto de Vinila (Figura 2). Essa característica confere ao PVC propriedades de incompatibilidade com hidrocarbonetos não-polares, apresentando maior resistência à gasolina e óleos minerais. Entretanto, apresenta-se solúvel em solventes de forte polaridade. Dentre estes pode ser citada a acetona e hidrocarbonetos clorados.^(3,4)

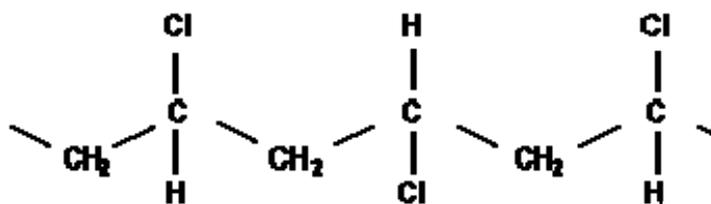


Figura 2 – Estrutura química básica do PVC.

Tratando-se de reciclagem, a estrutura do PVC facilita a sua separação automatizada em meio aos demais resíduos sólidos urbanos, devido a atuação do átomo de cloro como um marcador específico dos produtos de PVC.⁽⁵⁾

A peculiar estrutura do PVC é obtida por processos que utilizam matérias-primas comercialmente conhecidas, conforme se observa na Figura 3.

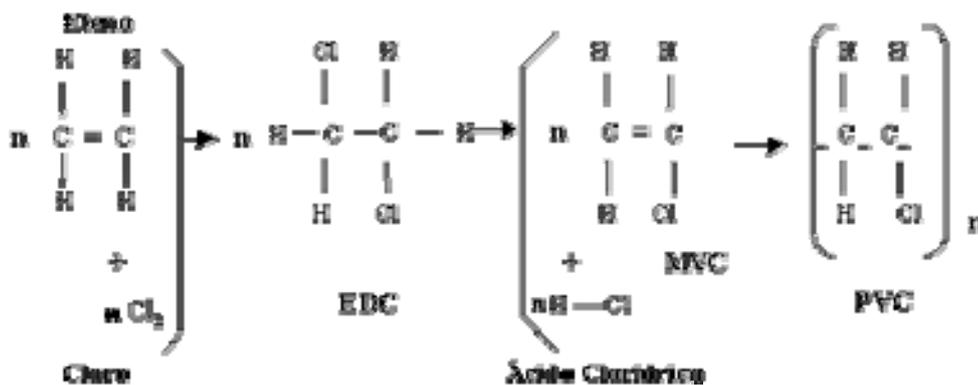


Figura 3 – Produção do PVC utilizando matérias-primas básicas. ⁽⁶⁾

1.2 Corrosão e Degradação de Tubos Utilizados em Saneamento

A infraestrutura de macrorredes coletoras de esgoto em sistemas de esgotamento sanitário de grandes cidades possui uma imensa diversidade de materiais em tubos instalados, que vão desde o concreto até o PVC. A ausência de estudos aprofundados sobre as características do material ideal para instalação em redes de saneamento, considerando o meio a que são expostos, onde transtornos ocasionados pela corrosão química são frequentes, confere à Ciência de Materiais o atributo de conhecer e decidir o futuro dessas grandes empresas de saúde – as companhias de saneamento – no que diz respeito estudar e desenvolver matérias que resistam às cadeias químicas reacionais que ocorrem nos sistemas de coleta e disposição de efluentes. Os processos reacionais ocorrem conforme ilustra a Figura 4. ⁽⁷⁾

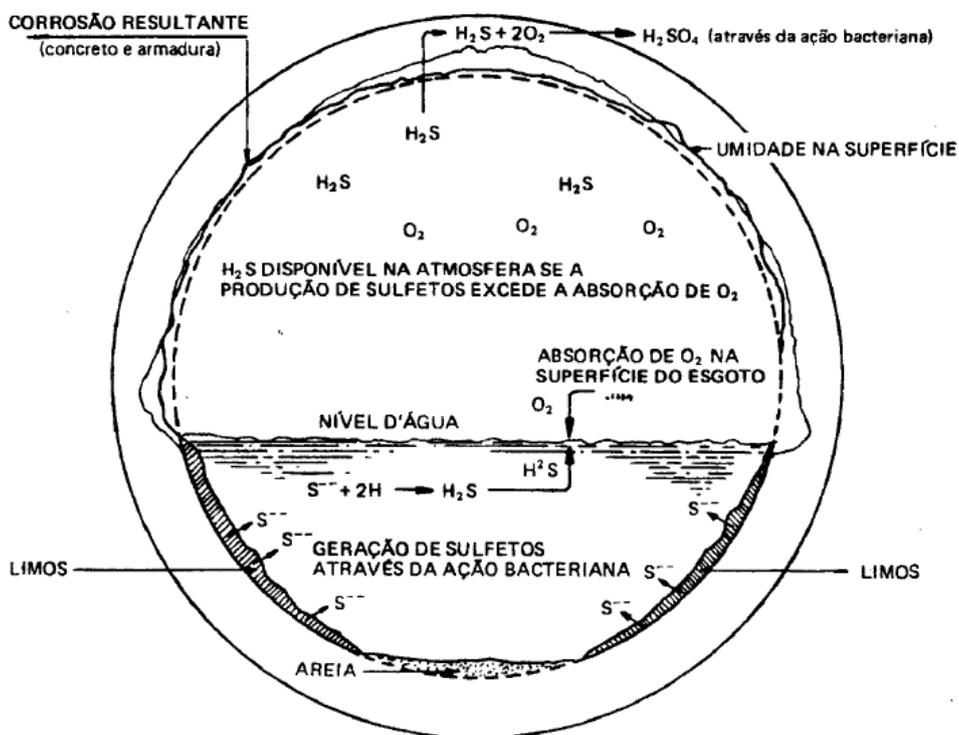


Figura 4 – Processo de formação de ácidos em redes coletoras de esgoto. ⁽⁶⁾

A formação do ácido sulfídrico em sistemas de coleta de esgoto se dá pela seqüência a seguir:

- bactérias redutoras de sulfatos necessitam de oxigênio para consumir a matéria orgânica existente na água do esgoto. Quando o oxigênio não está disponível, estes microrganismos o retiram dos íons sulfato (SO_4^{2-}) disponíveis no meio aquoso deixando livres os íons sulfeto (S^{2-});
- a reação do sulfeto, com a água, resulta no gás sulfídrico H_2S , conhecido pelo seu cheiro característico de ovo podre;
- o gás liberado é absorvido pelas partes superiores do coletor de concreto, sendo novamente oxidado e transformado em ácido sulfúrico (H_2SO_4); e
- o H_2SO_4 ataca o concreto nas partes superiores do coletor, transformando o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do concreto em gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Os ácidos citados se formam e atacam quimicamente as paredes dos tubos de concreto, danificando-os por processos corrosivos. Assim, da necessidade de tubos mais resistentes às reações específicas que ocorrem em efluentes sanitários, surgiram os tubos revestidos internamente por PVC (Figura 5). Contudo, as reações continuam a ocorrer da mesma forma e os ácidos gerados permanecem em contato com a estrutura polimérica, provocando modificações na interface de contato.

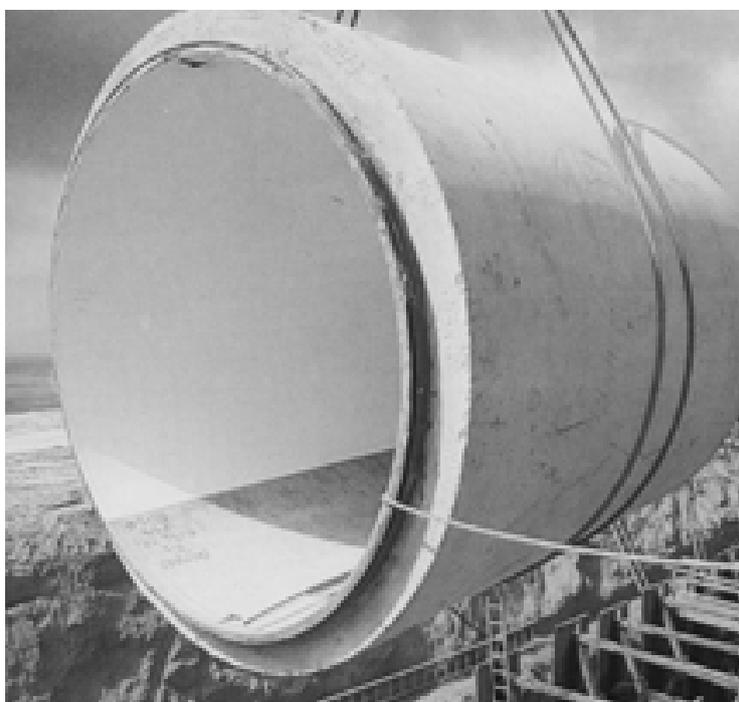


Figura 5 – Tubo de concreto revestido com PVC. ⁽⁹⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais utilizados no desenvolvimento do projeto foram: corpos de prova de tubos de PVC (virgem e reciclado), ácido sulfúrico concentrado (PA) e soluções com concentrações variadas (10%, 30% e 80%), produzidas e padronizadas em laboratório certificado a partir do ácido primário concentrado. Estes materiais foram disponibilizados pelo Laboratório de Mecânica da Fratura e Fadiga (LAMEFF) da Universidade Federal do Ceará.

2.2 Caracterização dos Materiais e Métodos

2.2.1 Preparação dos corpos de prova em PVC

Os tubos de PVC e de PVC-Reciclado, disponibilizados pelo Laboratório de Mecânica da Fratura e Fadiga (LAMEFF), foram recortados em tamanho padronizado de 1,5cm x 1,5cm e, em temperatura controlada de 25°C, denominados corpos de prova. Cada um destes corpos foi pesado em uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais.

2.2.2 Preparação de soluções ácidas de H₂SO₄

As soluções de ácido sulfúrico foram preparadas nas concentrações 10%, 30% e 80% e padronizadas. Além destas foi utilizado no experimento o próprio ácido concentrado.

2.2.3 Hidrólise ácida do produto PVC e PVC-Reciclado

Em balão de 50 mL, foram adicionados os corpos de prova em PVC e PVC-Reciclado, identificados e pesados (P1) em balança analítica com precisão de quatro casas decimais. As peças foram imersas em 40 mL de H₂SO₄, em quantidade suficiente para completa imersão do material polimérico no ácido. A reação foi mantida sob repouso, por 24, 48, 72, 96 e 120 horas. Ao final da reação em cada balão, o corpo de prova era retirado e lavado com água em pH neutro. Em seguida, o material era levado a uma estufa a vácuo, previamente calibrada a 60°C, na qual permanecia até peso constante. Seguidamente, o produto era pesado (P2) novamente em balança analítica e seus resultados anotados.

2.2.4 Composição e análise gráfica dos dados obtidos

Os dados obtidos com as pesagens de PVC e PVC-Reciclado foram lançados em planilha do Microsoft Excel, onde se geraram gráficos para análise do comportamento do material frente aos procedimentos de ataque químico aos quais foram submetidos os corpos de prova.

3 RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta o peso de cada corpo de prova de PVC, antes e depois da imersão em ácido sulfúrico, nas respectivas datas de retirada destes do meio ácido. Ressalta-se que a data de imersão de cada corpo, ou seja, a data inicial do experimento fora a mesma (24/10/2011) para todas as peças de PVC.

Tabela 1. Pesos dos corpos de prova de PVC (P1=original; P2=data)

DATA	original	25/10/2011	original	26/10/2011	original	27/10/2011	original	28/10/2011	original	29/10/2011
PA	0,6266	0,6238	0,4843	0,4826	0,6128	0,6091	0,58	0,5754	0,5793	0,5789
80%	0,5940	0,5914	0,6174	0,6152	0,5494	0,5488	0,5934	0,5903	0,6309	0,6278
30%	0,5684	0,5651	0,6138	0,6103	0,5907	0,587	0,5754	0,5712	0,5759	0,5775
10%	0,5501	0,5489	0,6197	0,6188	0,6241	0,6222	0,4819	0,481	0,6241	0,5691

A Tabela 2 também apresenta os pesos dos corpos de prova em datas específicas. Diferenciando-se apenas por tratar-se do PVC-Reciclado. A data de imersão de todas as peças de PVC-Reciclado em meio ácido foi 9/10/2011. Assim, cada peça fora retirada ao tempo determinado e expresso na metodologia deste trabalho.

Tabela 2. Pesos dos corpos de prova de PVC-Reciclado (P1=original; P2=data)

DATA	original	10/11/2011	original	11/11/2011	original	14/11/2011	original	17/11/2011
PA	0,5753	0,586	0,6577	0,6563	0,6128	0,5995	0,58	0,6252
80%	0,6337	0,633	0,5848	0,5833	0,6197	0,5577	0,6241	0,6381
30%	0,5949	0,5945	0,6339	0,6314	0,5689	0,5643	0,5907	0,6034
10%	0,6332	0,6325	0,5522	0,5523	0,6174	0,575	0,594	0,5567

Observam-se abaixo dois gráficos que representam as perdas de massa de cada corpo de prova submetido ao ataque do ácido sulfúrico em diferentes concentrações. O total de peças em PVC e PVC-Reciclado utilizadas no experimento foi de 36 corpos de prova. Assim como nas Tabelas 1 e 2, as Figuras 6 e 7 apresentam resultados considerando a concentração do ácido utilizado, sendo a denominação “PA” utilizada para o ácido concentrado.

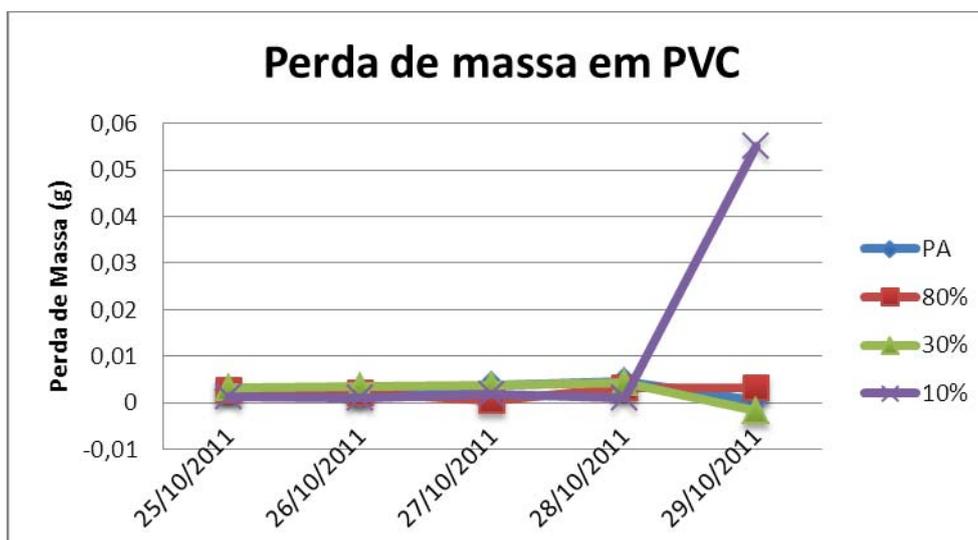


Figura 6. Gráfico das perdas de massas nos corpos de prova de PVC.

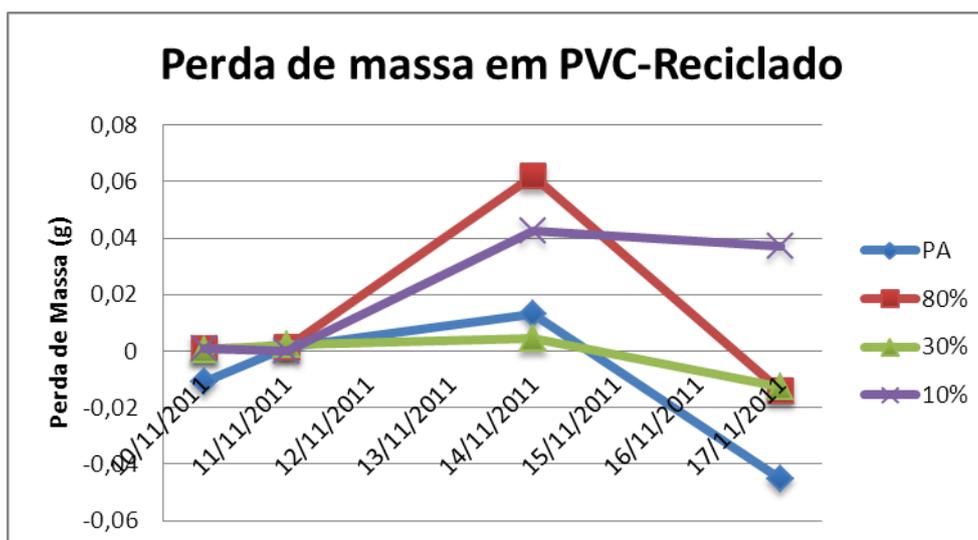


Figura 7. Gráfico das perdas de massas nos corpos de prova de PVC-Reciclado.

4 DISCUSSÃO

Percebe-se pela análise dos gráficos apresentados que, inicialmente, houve uma perda crescente de massa tanto para o PVC como para o PVC-Reciclado, dado o

ataque ácido provocado pela imersão das peças neste reagente. Observa-se que para o PVC, a perda de massa se dá de forma discreta nas primeiras 96 horas (Figura 6), indicando que esse material possui maior resistência à degradação ácida se comparado ao PVC-Reciclado. Contudo, após o quinto dia, todas as peças apresentaram um intumescimento característico com variação positiva da massa dos corpos de prova, exceto para a peça imersa no ácido menos concentrado. Isto pode ter relação com a baixa concentração de radicais ácidos disponíveis no meio após o ataque proporcionado à estrutura de PVC. O meio mais concentrado de H^+ nas demais soluções (PA, 80%, 30%), onde se encontravam imersas outras peças de PVC, pode ter contribuído para o aumento de massa percebido após o quinto dia de imersão, devido a atuação das forças de interação entre os grupamentos ácidos e a estrutura de caráter nucleofílica do PVC.

O PVC-Reciclado denotou significativa perda de massa nos cinco primeiros dias (Figura 7), se comparado ao PVC (Figura 6). O que caracteriza a estrutura deste material menos resistente ao ataque de ácidos. Entretanto, assim como o PVC, o PVC-Reciclado apresentou aumento de massa após os 5 dias iniciais de degradação provocada pelo H_2SO_4 . Isto ratifica a condição de intumescência do polímero após degradação inicial. A estrutura halogenada do PVC, bem como do PVC-Reciclado, pode nesse momento efetuar reações de substituição de grupamentos onde o peso molecular dos novos grupamentos pode conferir maior massa à estrutura polivinílica estudada, ocasionando a curva ascendente observada ao final das 192 horas de experimento com o PVC-Reciclado.

5 CONCLUSÃO

Dado o comportamento do PVC e do PVC-Reciclado frente ao ataque de ácido sulfúrico, pode inferir que tubos não reciclados de PVC possuem maior resistência ao ataque de ácidos, apresentando menor perda de massa após determinado período de contato. Considerando apenas este fator, o PVC-Reciclado teria uma dada desvantagem em sua utilização. Contudo, esta característica do PVC-Reciclado de possibilitar, em uma primeira análise, maior interação dos radicais de sua estrutura com outros radicais ácidos (perda de massa e reconstituição desta pela agregação de radicais do meio), permite vislumbrar estudos com melhores resultados sobre a redução de compostos clorados – constituintes da estrutura do PVC – e plastificantes que podem atuar nos organismos vivos como precursores de células cancerígenas. Afirma Zaioncz⁽¹⁰⁾ que ftalatos já foram encontrados acumulados no sangue, no pulmão, no tecido do fígado e na gordura, quando usados como plastificantes de produtos a base de PVC, destinados para uso médico. Também se ressalta que pacientes de hemodiálise, que usam a tubulação de PVC, mostraram mudanças celulares pré-cancerosas (peroxissomas) após um ano de tratamento.^(11,12) Assim, conclui-se que o PVC-Reciclado torna-se um material muito promissor, tendo em vista que estruturas poliméricas menos agressivas poderão ser desenvolvidas com maiores possibilidades de sucesso.

Agradecimentos

À Empresa Tubo Leve, pela doação de PVC-Reciclado ao Laboratório de Mecânica da Fratura e Fadiga (Lameff) da Universidade Federal do Ceará.

REFERÊNCIAS

- 1 RODOLFO JR., A. Estudo da processabilidade e das propriedades de PVC reforçado com resíduos de pinus. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) 2005.
- 2 RODOLFO Jr., A., NUNES, L. R., ORMANJI, W., Tecnologia do PVC, 2^o ed., ProEditores Associados, São Paulo, 2002. MEDINA, S.F., LÓPEZ, F.; MORCILLO, M. La investigación siderúrgica en el CENIM. Revista de Metalurgia, v. 39, n. 2, p. 193-204, mayo-jun. 2003.
- 3 WIEBECK, H. & PIVA, M. A., Reciclagem mecânica do PVC. CD-ROM Instituto do PVC, 2001
- 4 NUNES, L. R., Tecnologia do PVC. ProEditores, São Paulo, SP, 2002.
- 5 RODOLFO JR., A. & MEI, L. H. I., Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, n. 3, p. 263-275, 2007.
- 6 INSTITUTO DO PVC. Produção do PVC utilizando matérias-primas básicas. Disponível em: <http://www.institutodopvc.org/reciclagem/base.htm>. Acesso em: 6 nov. 2011.
- 7 THOMAZ, E. C. S. Portal da Engenharia de Fortificação e Construção. Disponível em: www.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/fissuracao/exemplo126.pdf. Acesso em: 5 nov. 2011.
- 8 INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA. Processo de formação de ácidos em redes coletoras de esgoto. Disponível em: www.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/fissuracao/exemplo126.pdf. Acesso em: 6 nov. 2011.
- 9 INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA. Tubo de concreto revestido com PVC. Disponível em: www.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/fissuracao/exemplo126.pdf. Acesso em: 6 nov. 2011.
- 10 ZAIONCZ, SORAIA. Estudo do efeito de plastificação interna do pvc quimicamente modificado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química. 73p. Curitiba, 2004
- 11 LAKSHMI, S.; JAYAKRISHNAN, A. Synthesis, Surface Properties and Performance of Thiosulphate-Substituted Plasticized Poly(vinyl chloride). Biomaterials, v. 23, p. 4855-4862, 2002.
- 12 FERRUTI, P. et al. Polycaprolactone-POLY(ETHYLENE GLYCOL) Multiblock Copolymers as Potential Substitutes for Di(ethylhexyl) Phthalate in Flexible Poly(vinyl chloride) Formulations. Biomacromolecules, v. 4, p. 181-188, 2003.