

**DEGRADAÇÃO DO PVC CATALISADA  
PELOS CLORETOS DE COBRE(II) E DE COBALTO(II)**

Maria Isabel Felisberti<sup>1</sup>, Rodrigo Gregolin<sup>1</sup> & Valdir Mano<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química - UNICAMP, CP 6154, 13083-970 - Campinas, SP

<sup>2</sup> DCNAT - FUNREL, Praça Dom Helvécio - 74, 36300-000 - São João del Rei, MG

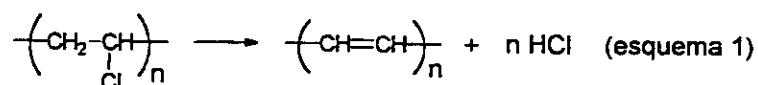
**ABSTRACT**

PVC films impregnated with  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were prepared by casting. The activation energy of dehydrochlorination process of PVC and PVC mixed with different amount of those salts have been determined using thermogravimetric analysis. The values of activation energy decrease with the increase of the amount of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , showing the catalytic effect of these salts in dehydrochlorination process of PVC.

**Palavras-chave:** desidrocloreção do PVC; degradação catalisada por  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{CoCl}_2$ ; energia de ativação.

**INTRODUÇÃO**

O poli(cloreto de vinila), PVC, é um termoplástico com vasta gama de aplicações, podendo ser citada sua utilização em calhas, tubos, luvas, brinquedos, isolamento de condutores elétricos, etc.. Este polímero é muito popular por sua versatilidade, sendo compatível com muitos aditivos como plastificantes, retardantes de chama, supressores de fumaça e outros polímeros [1]. Embora tenha numerosas e excelentes propriedades, o PVC tem sua vida útil reduzida devido à degradação em temperaturas usuais de processamento [2]. Durante a degradação térmica ocorre eliminação de HCl e subsequente formação de ligações duplas conjugadas (esquema 1) [3].



Cloretos metálicos como cloreto de ferro(III) [4], cloreto de antimônio(III) [5] e cloreto de zinco(II) [6] catalisam esse processo de desidrocloreção. Este efeito catalítico tem sido atribuído a interações específicas entre o metal e o polímero, resultando em mudanças expressivas nas bandas de absorção nas regiões do infra-vermelho e do UV/Visível [2,4-8]. Adição de cloreto de ferro(III) acarreta também em drásticas alterações nas propriedades térmicas e mecânicas do PVC [9].

Neste trabalho, determinamos por análise termogravimétrica a energia de ativação para o processo de desidrocloreção de filmes de PVC impregnados com cloretos de cobre e de cobalto em diferentes concentrações em massa.

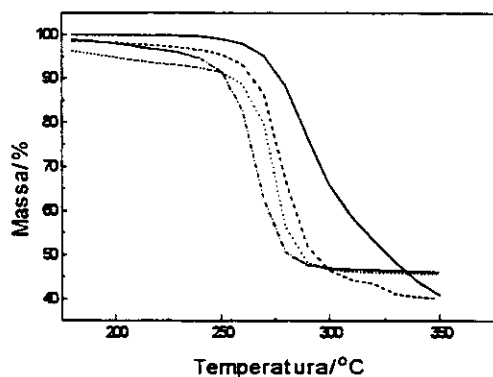
### PARTE EXPERIMENTAL

Filmes de PVC impregnados com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em diferentes concentrações (1, 5, 10, 15, 20 e 25% em massa), foram preparados de acordo com o procedimento geral descrito por Rao e Chopra [10]. Soluções em THF do PVC (Solvay do Brasil,  $M_n = 70000 \text{ g/mol}$ ) e do sal (Vetec, PA) foram depositadas em placas de Petri e o solvente evaporado sob fluxo de nitrogênio durante 48h. Os filmes assim obtidos foram completamente secos em estufa a vácuo por 10h a  $80^\circ\text{C}$ .

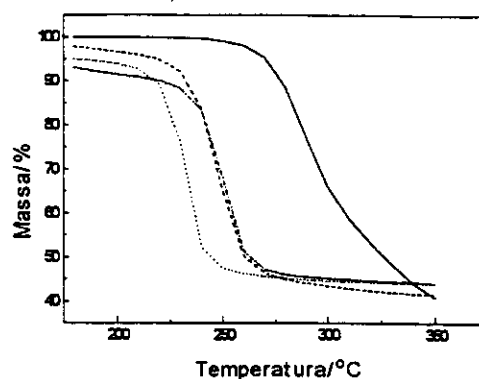
Análise termogravimétrica foi realizada usando um termoanalisador Du Pont 951 sob fluxo de nitrogênio ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Amostras de cerca de 30 mg foram aquecidas de  $25$  a  $400^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de TGA, na faixa de temperatura de  $175$  a  $350^\circ\text{C}$ , para o PVC e para o PVC impregnado com os diferentes sais em diferentes proporções são mostradas nas figuras 1 e 2. Independentemente do sal usado e da sua concentração, há uma rápida perda de massa entre  $225$  e  $300^\circ\text{C}$  devido à desidrocloreção do polímero. De modo a calcular a energia de ativação ( $E_a$ ) para este processo, utilizamos o método descrito por Horowitz e Metzger [11] e os resultados obtidos são apresentados na figura 3.

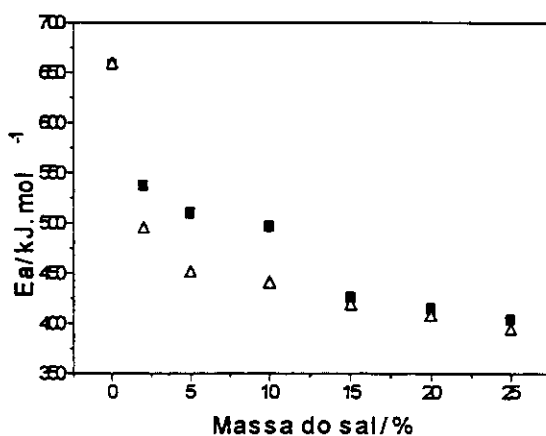


**Figura 1:** Curvas de TGA para PVC (—) e PVC impregnado com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 2 (---), 10 (.....) e 25% (- · -) em massa.



**Figura 2:** Curvas de TGA para PVC (—) e PVC impregnado com  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 2 (---), 10 (.....) e 25% (- · -) em massa.

Nota-se que a energia de ativação diminui acentuadamente para concentrações até 10%. Esta diminuição está associada ao efeito catalítico exercido pelos sais de cobre e cobalto,



**Figura 3:** Energia de ativação em função da concentração dos sais  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (■) e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Δ).

termodinamicamente incompatíveis com o polímero, facilita a expulsão de HCl e reduz o seu efeito autocatalítico sobre a degradação do PVC.

os quais formam um complexo estável do tipo  $\text{H}^+\text{MCl}_3^-$  e criam um cloreto alílico lábil na cadeia de PVC [2]. Para concentrações acima de 10%, o decaimento relativo da energia de ativação é menos acentuado. Este comportamento também foi observado por Manzoor e Ahmad [2] na degradação do PVC catalisada por  $\text{ZnCl}_2$ , e está associado ao aumento da liberação de HCl da matriz polimérica. Aumento na concentração dos sais,

### CONCLUSÕES

Cloretos de cobre(II) e de cobalto(II) exercem efeito catalítico sobre a desidrocloração do PVC. Aumento na concentração dos sais resulta em queda na energia de ativação do processo degradativo. A atividade catalítica dos sais está relacionada com a formação de um complexo estável e de um cloreto alílico lábil. A maior facilidade de expulsão de HCl acarreta em menor decaimento relativo na energia de ativação para altas concentrações dos cloretos metálicos.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] P.V. Smallwood, In J.I. Kroschwitz (ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Vol. 17, 2<sup>a</sup> ed., 1989, p. 295.
- [2] Z. Ahmad e W. Manzoor, *J. Therm. Anal.*, **38** (1992) 2349.
- [3] T. Hjertberg e E.M. Sörvik, In E.D. Owen (ed.), *Degradation and Stabilisation of PVC*, Elsevier, London, 1984, p. 21.
- [4] E.D. Owen e S.R. Brooks, *Polym. Photochem.*, **6** (1985) 21.
- [5] E.D. Owen e K.J. Msayib, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **23** (1985) 1833.
- [6] E.D. Owen e K.J. Msayib, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **27** (1989) 399.
- [7] E. El -Shafee e G.R. Saad, *Polym. Degrad. Stab.*, **41** (1993) 25.
- [8] D.L. Gerrard, C.Y. Ho, J.S. Shapiro e W.F. Maddams, *Polymer*, **32** (1991) 3126.
- [9] V.Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, Resumos da 18<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, QM 070.
- [10] T.V. Rao e K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **60** (1978) 387.
- [11] H.H. Horowitz e G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35** (1963) 1464.