

ASSOCIAÇÃO ENTRE RECICLAGENS MECÂNICA E QUÍMICA DE PET PÓS-CONSUMO. Dennis Akira Kagohara, Sandro Donnini Mancini, Alex Rodrigues Nogueira, Jonas Age Saide Schwartzman, Camila Bernadete Benassi Parra – Materiais Não Metálicos - Engenharia Ambiental – Campus Experimental de Sorocaba.

O poli(tereftalato de etileno) –PET– é um dos plásticos mais consumidos e descartados no país, na forma de garrafas de refrigerante. Estima-se que em 2004 cerca de 48% do PET consumido no país foi reciclado, geralmente para a fabricação de produtos menos nobres, como fios, filamentos, tiras etc [1]. Um dos grandes empecilhos para que se tenham produtos reciclados de PET de maior valor agregado advém da forma de coleta, em que todos os resíduos são normalmente misturados e impurezas, notadamente orgânicas, dificultam a obtenção de produtos tão limpos quanto os que seriam obtidos da resina virgem.

O PET pode ser reciclado de algumas maneiras. A forma mais comum é a reciclagem mecânica, em que os resíduos são submetidos a uma série de processos tais como moagem, lavagem, aglutinação (quando filmes plásticos) e reprocessamento. Outra forma é a reciclagem química, em que o polímero é submetido a reações controladas para a destruição de sua cadeia principal e a obtenção de monômeros ou intermediários úteis. Uma das formas de reação mais comuns em PET grau fibra é a “mercerização”, onde as fibras são imersas em soluções aquosas de hidróxido de sódio para a retirada de material superficial e obtenção de superfície mais próxima a tecidos naturais, o que garantiu o mercado aos poliésteres sintéticos [2-3].

Este trabalho apresenta resultados da associação entre esses dois tipos de reciclagem. Para isto, se propõe através deste trabalho, após a lavagem convencional a introdução de uma lavagem química, onde reagentes adequados (no caso hidróxido de sódio) retiram a superfície original, revelando outra, isenta de impurezas. O esquema básico das reações em pressão atmosférica consistiu da imersão de um balão de fundo redondo de 250 mL, com solução aquosa alcalina e polímero num banho de óleo mantido a temperaturas aproximadamente 10°C acima da desejada internamente. Ao balão, foi acoplado um condensador para o refluxo da água, fato que se fez necessário porque a água era o componente mais volátil da solução e boa parte das reações ocorreram em temperaturas maiores ou próximas à ebulição da água (a temperatura máxima utilizada foi de 90°C), de forma que seu escape alteraria proporções molares pré-estabelecidas. Outro motivo para o uso do condensador foi a manutenção da pressão atmosférica, uma vez que o fechamento do sistema poderia acarretar pressurização do mesmo.

A Figura 1 apresenta um esquema geral do sistema utilizado para as reações de hidrólise em pressão atmosférica.

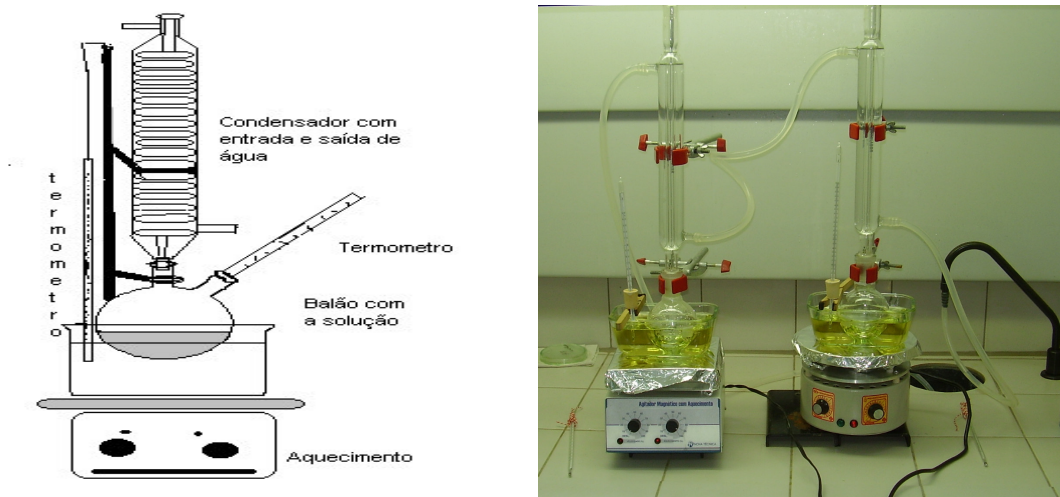


Figura 1 – Esquema experimental para a hidrólise de PET em pressão atmosférica

Montado todo o sistema, considerou-se o início da reação quando a temperatura da solução atingia o valor previamente estabelecido. Foram estabelecidas as temperaturas reacionais de 70°C, 80°C e 90°C, uma vez que temperaturas menores da ordem de 60°C (ao se manter o intervalo de 10°C) estariam certamente abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, registrada entre 70-80°C [2-3]. Abaixo da T_g a mobilidade de segmentos de cadeia da fase amorfa é baixíssima, inviabilizando qualquer reação química.

Para cada temperatura foram estudadas concentrações de hidróxido de sódio em água destilada de 5M, 7,5M e 10M. Estas altas concentrações foram utilizadas pois a literatura reporta baixo nível de reciclagem química em estudos com concentrações inferiores a 5M, em sistemas em que PET grau fibra e de grânulos amorfos (cuja baixa massa molar e ausência de cristalinidade facilitariam o ataque alcalino) foram reagidos.

Após tempo determinado da solução com o polímero, com parâmetros reacionais fixos (granulometria, temperatura e agitação), a reação foi interrompida colocando o balão num banho com água à temperatura ambiente. Após o resfriamento da solução, a fase sólida foi separada da líquida por filtração, sendo que com a fase sólida foram realizados os ensaios de gravimetria para a medição do percentual de PET degradado em cada reação. Os tempos foram fixados em: 0 minutos (tempo necessário para que a solução interna chegasse à temperatura desejada), 10 minutos, 20 minutos e 30 minutos.

A separação da fase sólida da fase líquida após a reação hidrolítica se deu por filtração a vácuo, empregando um frasco de kitassato acoplado a um funil de Buchner e utilizando-se membrana de fibra de vidro Schleicher e Schuell, modelo GF 52-C.

Empregou-se 250 mL de água destilada para as lavagens das fases sólidas separadas após as reações hidrolíticas. Tal volume, conforme determinado em outros estudos, é suficiente para dissolver o tereftalato dissódico formado após altos índices de conversão, deixando no filtro somente o PET não completamente reagido, bem como eventuais impurezas não retiradas pela lavagem convencional [2].

Após a filtração, o material retido, juntamente com a membrana utilizada, foram colocados em recipientes plásticos para proceder a sua secagem total (em estufa FANEM 320-SE, com circulação de ar) e, posteriormente, a medição da extensão de cada reação por gravimetria.

Neste estudo de hidrólise com hidróxido de sódio, a extensão foi considerada a formação de tereftalato dissódico em função do tempo, obtida a partir da massa do polímero antes e após a reação e lavagem da fase sólida (quando ocorria a solubilização do sal que não conseguiu se dissolver na solução reagente). A perda percentual da massa é numericamente igual à formação percentual de tereftalato dissódico.

Desta forma, o percentual de degradação da amostra é dado pela massa inicial (antes da hidrólise) da amostra subtraída da quantidade em gramas do resíduo da filtração, e ainda descontando a contribuição de eventuais impurezas presentes na amostra tida como matéria-prima. Em termos relativos, torna-se:

$$\text{Perda de Massa} = 100 \cdot \frac{[Amostra_{inicial} (g) + Membrana_{inicial} - Membrana_{com\ resíduo}]}{Amostra_{inicial} (g)}$$

Todas as amostras foram fotografadas após a secagem, assim como a matéria-prima inicial (garrafas de refrigerante moídas e lavadas somente com água).

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os resultados da perda de massa em função do tempo de reação para as temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C para as reações que ocorreram com concentrações de 5M, 7,5M e 10M, respectivamente.

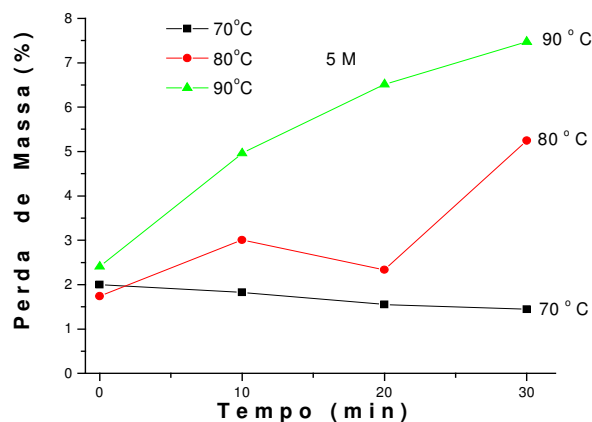


Figura 1 – Perda de Massa em função do tempo de reação para as temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C para as reações que ocorreram com concentração de 5M.

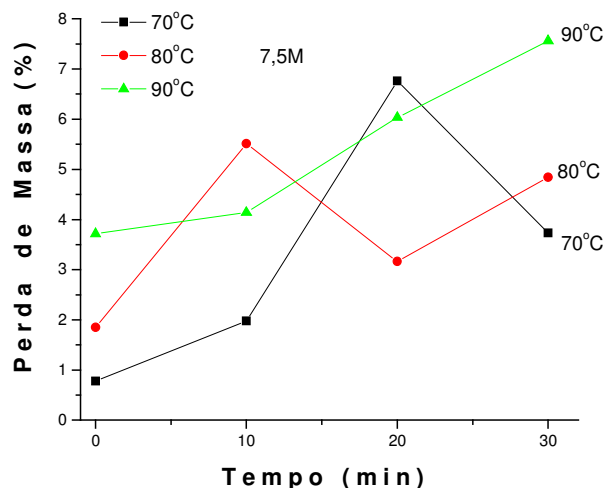


Figura 2 – Perda de Massa em função do tempo de reação para as temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C para as reações que ocorreram com concentração de 7,5M.

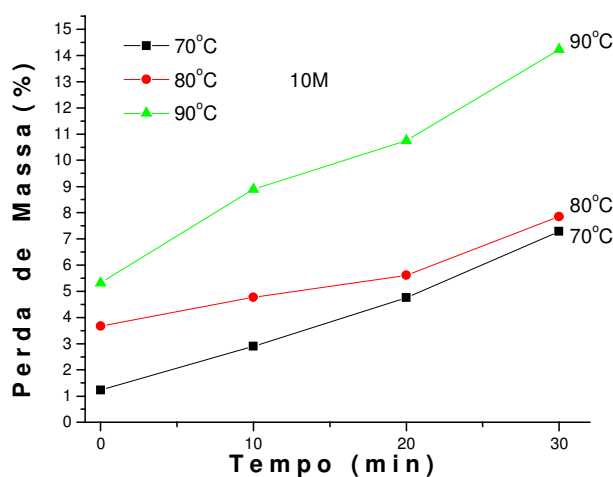


Figura 3 – Perda de Massa em função do tempo de reação para as temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C para as reações que ocorreram com concentração de 10M.

As Figuras mostram que a temperatura de 90°C foi mais efetiva no sentido de favorecer a reação de despolimerização, atingindo mais de 14% quando a concentração utilizada foi de 10M. Era de se esperar que, quanto maior a temperatura e o tempo de reação, maior a efetividade da despolimerização. Esse comportamento só foi obedecido para as três temperaturas para a concentração de 10M, enquanto as concentrações de 5M e 7,5M apresentaram divergências segundo ao esperado em 0 minutos e 20 minutos, respectivamente. Comparando-se com resultados da literatura, pode-se sugerir que os tempos de reação relativamente curtos complicam o estabelecimento da tendência esperada. Para a concentração mais alta (10M), os tempos utilizados mostraram-se adequados experimentalmente.

A Figura 4 apresenta o aspecto visual das amostras de PET antes e após o processo de lavagem química a 90°C para as concentrações de 5M, 7,5M e 10M. Observa-se uma nítida melhora após o processo de lavagem, o que era esperado na medida em que pouco mais de 7% de PET para as reações com soluções de 5M e 7,5M e 14% no caso das reações com solução de 10M de material superficial foi removido, revelando uma superfície nova, obviamente mais limpa que a original. Esse material foi transformado em tereftalato dissódico que foi solubilizado com água durante o enxágue e ficou diluído na solução, que também ficou com alguma impureza dissolvida. Parte

das impurezas ficou retida nas membranas do sistema de filtração, sendo possível ser observado na Figura 4 que as membranas das soluções de 5M e 10M ficaram mais “sujas” que a de 7,5M.

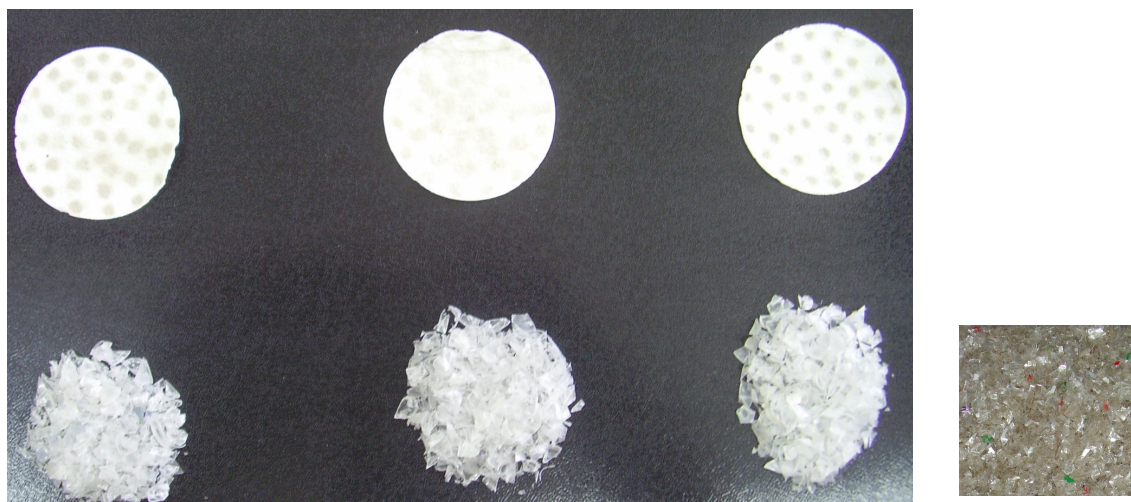


Figura 4 – Aspecto das membranas e do PET após a reação por 30 minutos a 90°C em soluções aquosas de hidróxido de sódio, respectivamente, 5M, 7,5M e 10M. À direita, em destaque, aspecto do PET anteriormente às lavagens convencional e química.

Para a continuidade do projeto, prevê-se uma análise visual mais rigorosa das membranas, apoiada por medidas da massa dessas membranas (sólidos suspensos), na massa de sólidos dissolvidos, sólidos totais e na turbidez na solução. O enxágüe também deverá ser otimizado, para verificar se a quantidade de água utilizada (250mL) foi exagerada ou não, uma vez que foi adotada a partir de estudo sobre a despolimerização completa (100% de perda de massa) de PET.

Referências Bibliográficas

- [1] CEMPRE – COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA A RECICLAGEM. Portal da Entidade. Disponível em <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em 09 out. 2006.
- [2] MANCINI, S.D. **Estudos de Hidrólise de PET Pós-Consumo no Estado Sólido Visando a Reciclagem Química**. 2001. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal. São Carlos.
- [3] HOLMES, S.A. e ZERONIAN, S.H. Surface Area of Aqueous Sodium Hydroxide Hydrolyzed High-Speed Spun Poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 55, p. 1573-1581, 1995.