



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



**LIMPEZA QUÍMICA DO PET PÓS-CONSUMO VISANDO UMA RECICLAGEM
DIFERENCIADA**

Hanniman Denizard Cosme Barbosa

Campina Grande

Julho/2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**LIMPEZA QUÍMICA DO PET PÓS-CONSUMO VISANDO UMA RECICLAGEM
DIFERENCIADA**

Hanniman Denizard Cosme Barbosa

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial
à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadores: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva

Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello

Co-orientador: Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta

Campina Grande

Julho/2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B5951

2008 Barbosa, Hanniman Denizard Cosme

Limpeza química do PET pós-consumo visando uma reciclagem diferenciada / Hanniman Denizard Cosme Barbosa. — Campina Grande, 2008.

63 f.

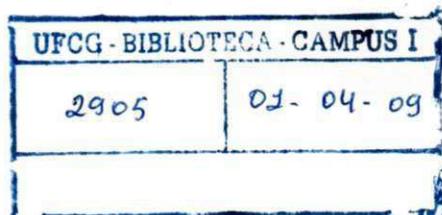
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva; Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabelo; Co-orientador: Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta.

1. Reciclagem. 2. Limpeza Química 3. Resíduos Sólidos I. Título.

CDU – 574.68 (043)



**LIMPEZA QUÍMICA DO PET PÓS-CONSUMO VISANDO UMA
RECICLAGEM DIFERENCIADA**

Hanniman Denizard Cosme Barbosa

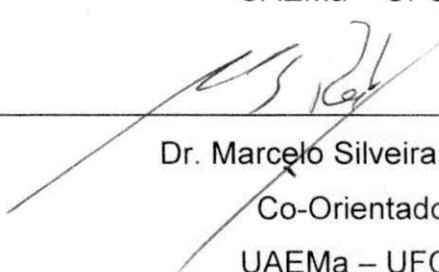
Dissertação aprovada em 04/07/2008 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr^a. Suédina Maria de Lima Silva

Orientadora

UAEMa – UFCG



Dr. Marcelo Silveira Rabello

Co-Orientador

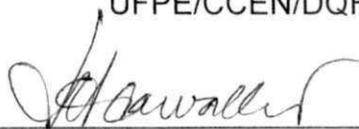
UAEMa – UFCG



Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta

Examinador Externo

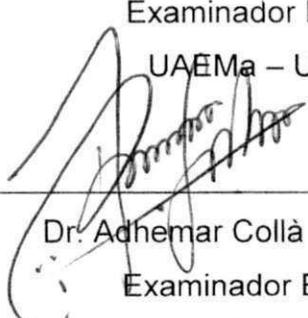
UFPE/CCEN/DQF



Dr^a. Laura Hecker de Carvalho

Examinador Interno

UAEMa – UFCG



Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho

Examinador Externo

UFSCar

***Dedico esta dissertação a minha esposa Nauana,
minha filha Luanna e a todos os meus familiares.***

VITAE DO CANDIDATO

- Técnico em Saneamento pela ETEPB (1998).
- Licenciado em Química pela UFPB (2003).
- Bacharel em Química pela UFPB (2007).
- Engenharia Ambiental pela UNIPB (Em curso)

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva pelo estímulo, dedicação e orientação.

A minha família, pelo apoio e carinho.

A amiga Renata Barbosa pelo acompanhamento na injeção dos corpos de prova.

A amiga Sueila Silva Araújo pelo acompanhamento nos ensaios mecânicos.

Ao amigo Marivaldo Wagner Sousa Silva pelas discussões retóricas e dialéticas que me acrescentam a cada dia.

À Universidade Federal de Campina Grande e ao Departamento de Engenharia de Materiais, pelas facilidades, laboratórios e equipamentos utilizados na realização deste trabalho.

A todos que diretamente e indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

LIMPEZA QUÍMICA DO PET PÓS-CONSUMO VISANDO UMA RECICLAGEM DIFERENCIADA

RESUMO

Para que o PET, proveniente de embalagens pós-consumo, possa ser reciclado é necessária a remoção dos contaminantes presentes nas mesmas, tais como: colas, rótulos, pigmentos, orgânicos, areia e metal. A remoção destes contaminantes é difícil, uma vez que as propriedades do PET não devem ser afetadas de forma significativa durante este processo de remoção. O objetivo do presente trabalho foi verificar a eficiência de remoção de contaminantes utilizando soluções de limpeza a base de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. A escolha da solução de limpeza mais eficiente levou em consideração fatores como: eficiência de remoção de contaminantes, modificação das propriedades do PET, facilidade de implantação em plantas de reciclagem existentes e custo de implantação. A remoção dos contaminantes foi alcançada variando-se parâmetros como concentração e tempo de exposição na solução de limpeza.

CHEMICAL CLEANING OF POST-CONSUMED PET IN AN ATTEMPT TO HAVE A BETTER RECYCLING

ABSTRACT

In order that PET can be properly recycled it is usually necessary to remove the contaminants that are present both in the packaging itself (adhesives, labels and pigments) and also products that are adsorbed during the use of the product (organic, sand, metal). The removal of these contaminants is difficult, since the properties of PET should not be affected by the removal procedure. The purpose of this study was to assess the efficiency of cleaning solutions based on sodium hydroxide and sulfuric acid to remove contaminants from PET bottles. The choice of the most efficient solution for cleaning took into consideration factors such as: efficiency of removal of contaminants, changes in the properties of PET, ease of operation and cost in existing recycling plants. The removal of contaminants was achieved ranging up parameters such as concentration and exposure time of the cleaning solution.

SUMÁRIO

	Pag.
GRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
SUMÁRIO	iv
ÍNDICE DE TABELAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 RECICLAGEM DO PET	4
2.1.1. CONTAMINANTES PRODUTORES DE ÁCIDOS.....	6
2.1.2. ÁGUA.....	6
2.1.3. CONTAMINANTES COLORIDOS.....	6
2.1.4. ACETALDEÍDO	6
2.1.5. OUTROS CONTAMINANTES	7
2.1.6. REMOÇÃO DE CONTAMINANTES	7
2.2 RECICLAGEM ENERGÉTICA DO PET.....	10
2.3 RECICLAGEM QUÍMICA DO PET.....	10
2.3.1 METANÓLISE.....	12
2.3.2 GLICÓLISE.....	13
2.3.3 HIDRÓLISE.....	15
2.3.3.1 HIDRÓLISE NEUTRA.....	18
2.3.3.2 HIDRÓLISE ÁCIDA.....	19
2.3.3.3 HIDRÓLISE ALCALINA.....	20
2.4 RECICLAGEM MECÂNICA DO PET.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 MATERIAIS.....	27
3.2 LIMPEZA QUÍMICA DO PCPET.....	27
3.3 CARACTERIZAÇÃO.....	28
3.3.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	28
3.3.2 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA DE SOLUÇÕES DE P _c PET.....	29
3.3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	31
3.3.4 ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. PROPRIEDADES TÉRMICAS DO PCPET.....	31
4.2. VISCOSIMETRIA.....	42
4.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PCPET.....	47

4.4 ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL.....	50
4.5 FILTRAÇÃO DO PcPET.....	52
5. CONCLUSÕES	54
5.1 EFEITO DO MEIO REACIONAL DE LIMPEZA.....	54
5.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO MEIO REACIONAL E DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO.....	54
5.3 EFEITO NA FILTRAÇÃO.....	54
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

ÍNDICE DE TABELAS

		Pag.
Tabela 1	Parâmetros mínimos para os flakes de PET pós-consumo para ser reprocessado.....	5
Tabela 2	Propriedades térmicas do PET pós-consumo proveniente de garrafas de refrigerante Coca-Cola (PcPET).	34
Tabela 3	Dados das propriedades térmicas do PcPET ₁ que foi submetido a uma limpeza química com o NaOH e H ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 10 minutos.	36
Tabela 4	Dados das propriedades térmicas do PcPET ₁ que foi submetido a uma limpeza química com o NaOH e H ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 30 minutos.	39
Tabela 5	Dados das propriedades térmicas do PcPET ₁ que foi submetido a uma limpeza química com o NaOH e H ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 60 minutos.	41
Tabela 6	Viscosidade relativa (η_r), viscosidade intrínseca ($[\eta]$), massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderal média (M_w) do PET pós-consumo proveniente de garrafas de refrigerante Coca-Cola (PcPET).....	42
Tabela 7	Viscosidade relativa (η_r) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PcPET ₁ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH e H ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por um período de 10 minutos....	44
Tabela 8	Viscosidade relativa (η_r) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PcPET ₁ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH e H ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por um período de 60 minutos....	44

Tabela 9 Propriedades mecânicas do PET pós-consumo proveniente de garrafas de refrigerante Coca-Cola (PcPET).....	48
Tabela 10 Propriedades mecânicas do PcPET ₂ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por 10 e 60 minutos.....	48

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Esquema geral de solvólise de polímeros com heteroátomo na cadeia principal.....	11
Figura 2	Esquema geral de polimerização do PET com uso de EG para deslocamento da reação.....	11
Figura 3	Esquema de hidrólise ácida e neutra de PET.....	16
Figura 4	Esquema de hidrólise alcalina de PET.....	16
Figura 5	Ciclo de vida útil de produtos recicláveis	24
Figura 6	Garrafas PET recebidas pela empresa PETR RECICLÁVEIS para triagem e direcionamento para industria de reciclagem (Autor, 2001).....	25
Figura 7	Linha de moagem e lavagem de PET.....	26
Figura 8	Curvas de DSC, obtidas durante resfriamento (a) e segundo aquecimento (b), do PET pós-consumo proveniente de garrafas de refrigerante coca-cola (PcPET)	33
Figura 9	Curvas de DSC, obtidas durante o resfriamento, do PcPET ₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 10 minutos.....	35

Figura 10	Curvas de DSC, obtidas durante o segundo aquecimento, do PcPET ₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 10 minutos.....	36
Figura 11	Curvas de DSC, obtidas durante o resfriamento, do PcPET ₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 30 minutos.....	37
Figura 12	Curvas de DSC, obtidas durante o segundo aquecimento, do PcPET ₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 30 minutos.....	38
Figura 13	Curvas de DSC, obtidas durante o resfriamento, do PcPET ₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 60 minutos.....	40
Figura 14	Curvas de DSC, obtidas durante o segundo aquecimento, do PcPET ₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 60 minutos.....	40
Figura 15	Reação de hidrólise responsável pela redução de massa molar durante o processamento por fusão do PET (Torres et al., 2000).....	43

- Figura 16** Viscosidade intrínseca $[\eta]$ do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2, 0,6 e 1,0 molar por um período de: (a) 10 minutos e (b) 60 minutos..... 45
- Figura 17** Massa molar numérica média (M_n) do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2, 0,6 e 1,0 molar por um período de: (a) 10 minutos e (b) 60 minutos..... 45
- Figura 18** Massa molar ponderal média (M_w) do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2, 0,6 e 1,0 molar por um período de: (a) 10 minutos e (b) 60 minutos..... 46
- Figura 19** Módulo de Young do PcPET₂ antes e após limpeza química com NaOH nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por um período de 10 e 60 minutos..... 49
- Figura 20** Resistência à tração do PcPET₂ antes e após limpeza química com NaOH nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por um período de 10 e 60 minutos..... 49
- Figura 21** Alongamento na ruptura do PcPET₂ antes e após limpeza química com NaOH nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por um período de 10 e 60 minutos..... 50
- Figura 22** Curvas de absorvância na região do visível do PcPET₂ tratado com NaOH nas concentrações de 0,2 e 1,0 molar por um

período de 10 e 60 minutos.....	51
Figura 23 Curvas de absorvância na região de 400 nm do PcPET ₂ tratado com NaOH nas concentrações de 0,2 e 1,0 molar por um período de 10 e 60 minutos.....	52
Figura 24 Cinzas após 6 horas de filtragem para (a) PcPET ₃ tratado quimicamente e (b) PcPET tratado apenas com surfactante.....	53

SÍMBOLOS E ABREVIações

ABEPET	Associação Brasileira dos Fabricantes de Embalagens de PET
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
BHET	Bis-hidroxietil tereftalato
χ_x	Grau de cristalinidade
CT-GÁS	Centro de Tecnologia do Gás
DMT	Dimetil Tereftalato
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EG	Etilenoglicol
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
PcPET	Polietileno Tereftalato pós-consumo
PET	Polietileno Tereftalato
T_{cc}	Temperatura de cristalização sob aquecimento
T_{ch}	Temperatura de cristalização sob resfriamento
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_m	Temperatura de fusão
TPA	Ácido Tereftálico
DMT	Dimetil Tereftalato
DEG	Dietilenoglicol
DPG	Dipropilenoglicol

1. INTRODUÇÃO

A população mundial de humanos vivos no planeta Terra, segundo estimativa publicada pela ONU, no início de 2007 era de 6,6 bilhões. Este valor continua a crescer a um ritmo sem precedentes (www.ibge.gov.br, 2007). Por conseqüência, o uso e abuso dos recursos naturais vêm se intensificando a taxas nunca vistas. No Brasil a geração de resíduos está em torno de 0,94 Kg de resíduo/habitante/dia (MENATTO et al., 2006).

O desenvolvimento tecnológico vem conseguindo suprir a demanda de bens causada pelo aumento da população, porém está provocando modificações no planeta que coloca em risco a sobrevivência da própria população, seja ela por causa da emissão de gases no ar; líquidos nas águas ou resíduos no solo (ROLIM, 2000).

Os termos “desenvolvimento sustentável” e “poluição” vêm tomando ênfase no último século, mas só foram termos de discussões sérias a partir da década de 60. Os ícones destas discussões foram as Conferências Mundiais para o Meio Ambiente, em 1972 em Estocolmo (Suécia), no Rio de Janeiro em 1992 (Eco – 92) e a Conferência de Tiblise em 1997. Nestas Conferências as discussões foram em torno de como crescer sem depredar a natureza e como substituir o atual modelo de predação, por um relacionamento de parceria sobre uma ótica ambiental (MANCINI, 2001).

Nas Conferências foram abordados dois grandes problemas ambientais. O primeiro é a geração cada vez maior de resíduos sólidos e o segundo é a escassez dos recursos naturais. A reciclagem desempenha um papel fundamental na solução destes dois problemas, uma vez que há redução do resíduo sólido final e o consumo de recursos naturais e, por conseguinte sua escassez (MANCINI, 2001).

A praticidade, utilidade e higiene das embalagens e peças feitas com plásticos os levaram a conquistar os mais variados mercados, desde o automobilístico passando pelo têxtil e chegando ao de embalagens. Por causa destas características o mercado de embalagens se destaca dos outros mercados e é presença marcante nos resíduos sólidos urbanos (BELLO, 1999).

Os resíduos plásticos podem ser reaproveitados através dos diversos tipos de reciclagem (mecânica, química ou energética), geram benefícios como: economia de energia, economia de divisas e recursos naturais. Para que os plásticos possam ser reciclados é necessário que eles sejam separados por tipo de polímero constituinte (PET, PP, PEAD, PEBD, PS, PVC...) (MARQUES, 2003). Em seguida é necessário submeter os polímeros a processos de descontaminação para retirada de areia, cola, graxas, refrigerantes, restos de alimentos, tintas e outros contaminantes (PACI & LA MANTIA; 1999). A remoção destes contaminantes é a etapa mais importante no reprocessamento dos polímeros, pois a presença destes contaminantes durante o reprocessamento leva a processos de degradação do polímero e conseqüentemente perdas de propriedades físico-químicas (BELLO, 1999).

O polietileno tereftalato (PET), vem substituindo o vidro em embalagens carbonatadas desde a década de 80, tendo o mesmo alcançado grande avanço técnico e de custo, aumentando assim seu uso e conseqüentemente seu descarte (MANCINI, 2001).

Existe a necessidade do desenvolvimento de um processo ou alteração dos processos existentes de reciclagem convencional, para obtenção de polímeros com características similares aos virgens do ponto de vista de estabilidade térmica, mecânica e química. Para isto se faz necessário o estudo de meios eficientes e que não afetem a estrutura química e as propriedades do polímero, para a remoção dos contaminantes, que são os principais responsáveis pela redução dos valores das propriedades do material reciclado.

Neste estudo a limpeza química em flakes de garrafas de PET, avaliada visando melhorar sua qualidade para que estes possam ser utilizados em aplicações mais nobres. Neste sentido, foi realizada uma limpeza química do PET pós-consumo. Esta limpeza foi realizada com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio em diferentes concentrações e tempos de exposição. Os efeitos da limpeza química foram correlacionados com a estrutura e as propriedades do PET obtido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Brasil atualmente consome cerca de 411 mil toneladas/ano de resina PET (<http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/43324.html>, 2007). A demanda mundial é de cerca de 5 milhões de toneladas por ano. O consumo e a reciclagem de garrafas PET no Brasil têm aumentado consideravelmente. De 1994 até 2006 o consumo de resina PET aumentou 547 % e sua reciclagem passou de 18,8 % para 51,3% (www.abipet.com.br, 2007).

Na Câmara dos Deputados há um Projeto de Lei 520/07 que dispõe sobre a proibição do uso de garrafas PET para embalagem de alimentos e bebidas. Os artigos 1º e 2º do referido PL, dizem:

Art. 1º Fica proibido o emprego de garrafas PET (polietileno tereftalato) para embalagem de alimentos e bebidas.

Art. 2º Os estabelecimentos industriais terão um prazo de seis anos para adequarem-se às disposições desta lei.

Este Projeto de Lei encontra-se na Mesa Diretora da Câmara dos Deputados para apense-se de outros Projetos de Lei como o PL-2707/2007 que dispõe sobre a produção e comercialização de cerveja em embalagens de resina PET (PolietilenoTereftalato) e posterior apreciação do Plenário.

A Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), considerando a necessidade de constante aperfeiçoamento das ações de controle sanitário na área de alimentos, aprovou a Resolução RDC nº 17, em 17 de março de 2008, que trata sobre o uso de PET reciclado em embalagens que tenham contato com alimento, esta resolução revoga:

- Anexo II, com seus respectivos Apêndices I e II da Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999
- Resolução RDC nº 103, de 01 de dezembro de 2000
- Resolução RDC nº 1, de 02 de janeiro de 2001
- Resolução RDC nº 178, de 17 de outubro de 2001
- Resolução RDC nº 233, de 12 de dezembro de 2001

que tratavam do uso de polímeros reciclados e máquinas que tivessem contato com alimentos.

Segundo a Anvisa, a principal exigência para o uso do polietilenotereftalato (PET) reciclado em contato com alimentos será o registro do produto neste órgão. Além disso, o rótulo da embalagem deverá conter o nome do produtor, o número de lote e a expressão “PET-PCR”. (www.anvisa.gov.br, 2008)

A norma da Anvisa fundamenta-se no surgimento de novas tecnologias capazes de limpar e descontaminar esse tipo de material, independentemente do sistema de coleta. São as chamadas tecnologias Super Clean e Bottle to Bottle. Até o momento, apenas quatro empresas apresentaram pedidos à Anvisa para utilizar esse tipo de tecnologia: duas no Rio de Janeiro, uma em São Paulo e uma na Bahia. (www.anvisa.gov.br, 2008)

O gerente de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Anvisa, Lucas Dantas, ressalta que as novas tecnologias são aplicadas em diferentes fases da cadeia de reciclagem. “O material a ser reciclado passa por várias etapas e testes experimentais, sendo que no final do processo dá origem à resina de PET limpa e própria para a confecção de embalagens que entram em contato com alimentos”, explica Dantas. (www.anvisa.gov.br, 2008)

2.1 Reciclagem do PET

A reciclagem do polietileno tereftalato pós-consumo é um resultado das pressões ambientais para uma melhor administração do desperdício. O outro aspecto que age como força motriz para a indústria de reciclagem do PcPET é o fato dos produtos terem uma taxa lenta de decomposição natural (Edge, 1991). O PET é um plástico não degradável em condições normais, pois não é conhecido nenhum organismo que possa consumir suas moléculas relativamente grandes. Processos caros e complicados precisam ser desenvolvidos para que o PET possa se degradar biologicamente (<http://www.pacia.org.au>, 2002)

Processos de reciclagem são economicamente os melhores modos para reduzir o desperdício de PET (Throne, 1987) (Yoda, 1999) (Farahat, 2000). Por outro lado, como o preço do PET virgem permanece estável, novas tecnologias mais baratas para reciclagem de PET fornecem a indústria de reciclagem com um PET relativamente mais barato.

Muitos pesquisadores relatam que para se alcançar sucesso na reciclagem do PcPET, os flakes deveriam atender a exigências mínimas (Caldicott, 1999) (Olabisi, 1997) (Pawlak, 2000). Exemplos de parâmetros mínimos para os flakes de PcPET estão agrupados na Tabela 1. O fator principal que afeta a reciclagem de dos flake de PcPET é o nível e natureza dos contaminantes presentes nos mesmo (Firas & Dumitru, 2005).

Tabela 1 – Parâmetros mínimos para os flakes de PET pós-consumo para ser reprocessado.

Propriedade	Valor
Viscosidade [η]	>0.7 dl/g
T_m	>240 °C
Umidade	<0.02 %
Tamanho do flake	0.4 mm < D < 8 mm
Pigmentos	< 10 ppm
Índice de amarelecimento	< 20 %
Metais	< 3 ppm (ferro, alumínio, zinco)
PVC	< 50 ppm
Poliiolefinas	< 10 ppm

A contaminação do PcPET é a causa principal da deterioração de suas propriedades físicas e químicas durante o reprocessamento (Giannotta et al., 1994). A redução da quantidade destes contaminantes conduz a um material de melhor qualidade (Torres, 2000). O PcPET é contaminado com muitas substâncias como: produtos ácidos, água, contaminantes coloridos, acetaldeído, entre outros contaminantes, que serão descritos a seguir.

2.1.1. Contaminantes produtores de ácidos

Os ácidos mais prejudiciais para a reciclagem do PcPET são: o ácido acético, que é produzido através da degradação do poli(vinil acetato); o ácido de breu, sendo estes produzidos por adesivos; e o ácido clorídrico que é produzido pelo PVC. Os ácidos agem como catalisadores para as reações de cisão de cadeia durante o reprocessamento do PcPET (Scheirs, 1998) (Cardi et al., 1993). Paci e La Mantia investigaram a influência da adição de pequenas quantidades de PVC durante o reprocessamento do PcPET. Os autores concluíram que a presença de 100 ppm de PVC leva a cisão de cadeia devido ao efeito catalítico do cloreto de hidrogênio que é formado durante a degradação do PVC. A presença de PVC também resulta em descoloração do PcPET durante o reprocessamento.

2.1.2. Água

A presença de água provoca hidrólise do PcPET durante o reprocessamento, reduzindo a massa molar ponderal média (M_w) do PcPET. A umidade dos flakes de PCPET deve estar abaixo de 0.02% para evitar a redução da massa molar ponderal (Scheirs, 1998). A maior parte da água do flake vem do processo de lavagem industrial, mas pode ser reduzido substancialmente com processo de secagem (Firas & Dumitru, 2005).

2.1.3. Contaminantes Coloridos

Fragmentos de garrafas de coloridas e rótulos com tinta impressa causam colorações indesejáveis no reprocessamento do PcPET. Melhorias no processo de lavagem na reciclagem do PcPET pode reduzir contaminantes coloridos.

2.1.4. Acetaldeído

O acetaldeído está presente no PET sendo um subproduto das reações de degradação. A migração de acetaldeído para produtos alimentícios em recipientes de PET é a principal preocupação nas fases do processo de reciclagem do PcPET. As quantidades de acetaldeído podem ser minimizadas devido à sua alta volatilidade, utilizando-se processos de alto vácuo ou secagem (Scheirs, 1998). Estabilizadores como o ácido 4-amino benzóico, difenilamina e o

4,5 - ácido de dihidroxibenzóico são utilizados para minimizar as quantidades de acetaldeído formados (Demertzis et al., 1997).

2.1.5. Outros contaminantes

Uma outra forma de contaminação é o uso de garrafas PET para armazenar outros produtos como: detergentes, combustível, praguicida, etc. Os resíduos destas substâncias podem oferecer perigo se traços destas substâncias permanecerem depois da reciclagem do PcPET (Demertzis et al., 1997). O aumento de consciência das pessoas do perigo de armazenamento destas substâncias para a saúde pública minimizou a quantidade destes contaminantes significativamente (Firas & Dumitru, 2005).

2.1.6. Remoção de contaminantes

A remoção de contaminantes do PcPET é um passo fundamental no processo de reciclagem mecânica do PcPET. A remoção de contaminantes consiste em vários processos. O processo de seleção é usado basicamente para separar garrafas de PVC, PE, PP e outros tipos de plástico. A seleção das garrafas de PET é um passo importante, pois como discutido anteriormente, altos níveis de contaminação, causam a degradação do PcPET durante o reprocessamento (Firas & Dumitru, 2005).

O PVC pode ser removido manualmente das garrafas de PcPET antes do processo de moagem, porém, não mais que 90% do PVC é removido manualmente (Gottesman, 1992). Não há nenhum processo 100% eficiente para separação de misturas de PVC/PET, mas há métodos de separação baseados nas diferenças físico-químicas do PVC e do PET. Gottesman (1992) desenvolveu um método de separação automático baseado nos átomos de cloro que ajudam identificar PVC. Segundo Famechon (1992) 97.5% de PVC eram separados usando o processo de flotação no processamento de moagem em multi-estágio. Métodos de separação competem entre si em uma base de custo. O fato é que a separação manual de PVC está se tornando mais cara do que as técnicas de separação na indústria. (Firas & Dumitru, 2005).

Depois de selecionado, o PcPET é triturado em flakes para facilitar o reprocessamento. Os flakes são lavados e moídos novamente. Há dois modos de lavagem dos flakes (Scheirs, 1998):

- Lavagem a quente com solução aquosa a 2% de NaOH e um detergente a 80 °C seguido por uma lavagem fria com água.
- Lavagem com o solvente tetra-cloro-etileno (TCE).

Sendo este segundo método o que oferece maior risco ao meio ambiente, devido ao alto grau poluidor do solvente.

Os flakes contaminados passam por um processo de fluxo contínuo onde é introduzida uma solução aquosa de limpeza com agitação e atrito constante para remoção dos contaminantes. Algumas empresas operam com processo a temperaturas de 87°C para remoção das impurezas. Depois do processo de lavagem os flakes passam por um processo de secagem e a solução de limpeza é reciclada (Patent US005330581, 1994).

O uso separado de surfactantes líquidos e soluções cáusticas apresentam algumas vantagens. Para um processo de fluxo de contínuo, o surfactante e a solução cáustica podem ser acrescentados à fase de reciclagem da solução de limpeza a taxas individuais predeterminadas para manter uma concentração desejada de cada componente. Quando há uma mudança da concentração no processo, a taxa de fluxo de adição das soluções pode ser ajustada facilmente e a concentração na solução de limpeza alcançará então o nível desejado novamente (Patent US005330581, 1994).

A solução de limpeza deve conter um surfactante adequado para limpar efetivamente o plástico, gerando uma quantidade mínima de espuma. Muita espuma pode reduzir a velocidade do processo de limpeza e poder levar à parada do sistema para remoção do excesso de espuma. O monitoramento e o controle da espuma pode requerer grandes quantidades de anti-espumantes, substâncias químicas geralmente muito caras (Patent US005330581, 1994).

Óxidos de alquila são substâncias orgânicas e podem se apresentar na forma de óxido de etileno, óxido de propileno ou uma mistura deles. Bons surfactantes incluem em sua composição, óxidos de alquila em que o grupo alquila contém 4 a 12 átomos de carbono (Patent US005330581, 1994).

A solução cáustica tem que promover a alcalinidade da solução a fim de remover colas e rótulos dos flakes. Soluções satisfatórias incluem soluções de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, silicato de sódio, carbonato de sódio, metasilicato de sódio e a mistura deles. Uma solução que apresenta uma boa alcalinidade é uma solução de 33% de hidróxido de sódio e 15 % de hidróxido de potássio em solução (Patent US005330581, 1994).

A determinação da concentração mais eficiente de cada líquido (surfactante e cáustico) pode ser feita através de experimentação, de forma que as taxas de fluxo de alimentação sejam fixadas adequadamente. Concentrações de surfactante entre 75 a 200 ppm provaram ser efetivas, mas a concentração ótima pode variar em função do processo de reciclagem usado e os tipos de plásticos que se deseja limpar. Para a solução cáustica, a concentração que deve ser usada é aquela que apresenta melhor rendimento na solução de limpeza. Concentrações diferentes de surfactantes e soluções cáusticas podem ser empregadas em vários tempos, dependendo dos tipos específicos de plásticos a serem processados (Patent US005330581, 1994).

Uma vez determinada experimentalmente à concentração ótima para o surfactante e a solução cáustica, o fluxo de alimentação pode ser fixado de forma que as concentrações permaneçam constantes. Amostras da solução de limpeza devem ser testadas periodicamente para assegurar as concentrações do surfactante e do meio cáustico na solução de limpeza.

A alcalinidade causada por íons hidróxido é um critério utilizado para a adição de hidróxido (também pode ser usado o pH para determinar concentração cáustica). Ácido clorídrico pode ser usado para titular a solução de limpeza na presença de fenolftaleína e bromocresol a fim de se determinar a alcalinidade. Determinada a alcalinidade por hidróxido, pode-se adicionar mais solução cáustica se necessário (Patent US005330581, 1994).

2.2 Reciclagem Energética do PET

Também conhecida como reciclagem quaternária, diz respeito à incineração do polímero, geralmente associada a dispositivos que permitam o aproveitamento do calor gerado para a transformação em outros tipos de energia.

É muito utilizado em países desenvolvidos, como Japão, Suécia e Estados Unidos, para a geração de energia e para diminuir o espaço físico ocupado pelo lixo urbano. O processo de hidrogenação dos plásticos em fase líquida vem se destacando nesta modalidade, cujo rendimento é muito maior que a incineração. Ocorre a 450-490°C sob alta pressão, o que provoca a quebra de macromoléculas (craqueamento), com posterior agregação de hidrogênio, produzindo um óleo sintético que pode ser utilizado com sucesso em refinarias (Wolper, 1994).

O calor gerado com a queima do PET pode ser aproveitado na geração de energia elétrica (usinas termelétricas), alimentação de caldeiras e altos-fornos (www.abipet.org.br, 2007). O PET tem alto poder calorífico (em torno de 5039 Kcal/Kg), e não exala substâncias tóxicas quando queimado (www.cempre.org.br, 2008), desde que a temperatura do alto forno seja mantida acima de 1600 °C.

2.3 Reciclagem Química do PET

Geralmente, as reações solvolíticas de polímeros consistem na clivagem de ligações C-X da cadeia polimérica, onde X é o heteroátomo (O,N,P,S ou Si). No caso da degradação solvolítica de polímeros contendo heteroátomo na cadeia principal, como o PET, a cadeia é degradada de acordo com o esquema da Figura 1, onde YZ é um agente solvolítico como água, álcool, ácido ou álcali (Paszun & Spsychaj, 1997).

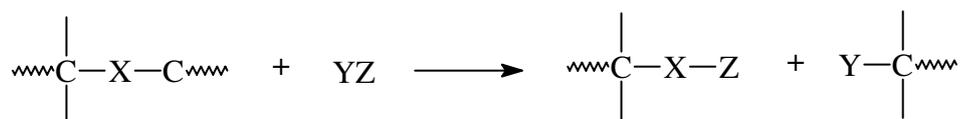


Figura 1 – Esquema geral de solvólise de polímeros com heteroátomo na cadeia principal.

Processos de reciclagem química foram implementados quase que paralelamente à manufatura do PET em escala comercial. No início, a reciclagem química encontrou aplicação como sendo a forma de recuperar resíduos industriais. Com o tempo, a mudança na estrutura do consumo do PET e a pressão de ambientalistas fizeram com que esta reciclagem se voltasse também ao resíduo pós-consumo (Paszun & Spsychaj, 1997).

A reciclagem química de um polímero tem como ponto de partida sua polimerização. No caso do PET a polimerização pode ser feita por esterificação direta ou por transesterificação, utiliza-se o EG (Etilenoglicol), o que contribui para deslocar a reação para os produtos, conforme o esquema abaixo:

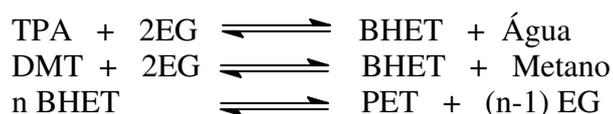


Figura 2 – Esquema geral de polimerização do PET com uso de EG para deslocamento da reação.

As reações de esterificação, transesterificação e policondensação são reversíveis, o que demanda a destilação da água, metanol e etilenoglicol do meio, respectivamente, para auxiliar o deslocamento da reação para o lado dos produtos (Allen & Patrick, 1974). Assim, tais reações no sentido inverso compõem o espectro de possibilidades de despolimerização via solvente e são respectivamente a hidrólise, metanólise e glicólise (Baliga & Wong, 1989). A desvantagem é que não pode haver destilação dos componentes mais voláteis, pois tratam-se justamente dos reagentes. A solução normalmente é utilizá-lo em excesso. Razões históricas e práticas fizeram com que os processos de reciclagem química do PET incluíssem ainda outros processos, como a amonólise e aminólise. De todos os processos de reciclagem química do PET, os mais aplicados em escala comercial são a metanólise e glicólise (Paszun & Spychaj, 1997).

2.3.1 Metanólise

A metanólise consiste na degradação de PET por metanol, normalmente em altas pressões e temperaturas. Os principais produtos da metanólise de PET são o DMT (Dimetil Tereftalato) e o EG. O processo metanólico é utilizado por grandes fabricantes de PET com o Hoechst e DuPont, assim como fabricantes menores (www.eastman.com, 1999). A possibilidade de montar uma linha de metanólise na linha de produção do polímero é uma das vantagens do método. Desta maneira, resíduo de PET advindo do ciclo de produção é utilizado e os monômeros recuperados são usados na manufatura do polímero virgem.

Métodos para a condução da metanólise possuem os mesmo parâmetros básicos similares, isto é, pressões de 20-40 atm e temperaturas de 180-280°C. A reação é catalizada por materiais típicos de transesterificação como acetato de zinco, de magnésio e cobalto. Após o término da reação é necessário desativar o catalisador. Do contrário podem ocorrer, em estágios subseqüentes perdas de DMT como resultado da transesterificação do EG. O DMT obtido é precipitado da mistura pós-reacional após seu prévio resfriamento e então é centrifugado e cristalizado (Paszun & Spsychaj, 1997).

A metanólise também pode ser aplicada na obtenção de TPA (Ácido Tereftálico), num processo em dois estágios. O resíduo polimérico é primeiramente submetido à ação de metanol superaquecido (240-260°C), numa razão de metanol/PET de 3-5:1. O produto do primeiro estágio é hidrolisado por água ou vapor em temperatura de 110-150°C e obtém-se o TPA (Paszun & Spsychaj, 1997).

O rendimento máximo de DMT via metanólise não ultrapassa os 90 %. Estudos mostram que, após a metanólise e separação do DMT, o filtro contém cerca de 1-22% de metil hidroxietil tereftalato (MHET). Este pode ser transformado em DMT por aquecimento sob pressão, durante um período de 0,5-2 horas, sem a adição de catalisadores como carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio. A presença do MHET é a desvantagem durante o processo de destilação posterior do EG formado (Paszun & Spsychaj, 1997).

Quantidades substanciais de EG, geralmente contaminados por poliéster degradado, são formadas durante a metanólise do PET. O diol pode ser recuperado por destilação e introduzido no sistema de polimerização. Entretanto, os resíduos são compostos normalmente por cerca de 80% de BHET (Bis-hidroxietil tereftalato), 5% de EG, diglicóis e poliglicóis etilênicos assim como outros derivados e TPA e EG. Este resíduo tem uma consistência tipo graxa e é prejudicial ao ambiente. Um método foi desenvolvido no qual este resíduo é utilizado no processo de metanólise de PET, por meio de sua introdução no reator com um catalisador de transesterificação apropriado. Este método causa uma melhora de 10 % na metanólise e aumenta significativamente o tamanho dos

cristais de DMT, o que facilita sua retirada da mistura posterior (Paszun & Spychaj, 1997).

2.3.2 Glicólise

O resultado de uma glicólise por EG é primeiramente o BHET. Além do EG são conhecidos processos de glicólise com DEG (dietilenoglicol), propilenoglicol (PG), dipropilenoglicol (DPE) ou ainda uma mistura de glicóis. A temperatura do processo varia de 180-250°C durante 30 minutos a 8 horas. Geralmente é adicionado 0,5% em peso de catalisador, sendo o mais utilizado o acetato de zinco, orto-titanato e até BHET em relação ao conteúdo do PET (Hubert, et al., 1999).

A etilenoglicólise do PET apresenta grandes vantagens perante outras formas de reciclagem química. A primeira delas é que o EG trata-se de um solvente com ponto de ebulição em torno de 200°C, permitindo aplicações de temperaturas relativamente altas mesmo em pressão atmosférica. Teoricamente há apenas um produto, o BHET, que é sólido à temperatura ambiente e funde-se a 110°C, o que faz com que o resfriamento da solução permita sua precipitação, facilitando a separação posterior por filtração. A adição de água fria facilita a remoção de EG não reagido (o BHET é dissolvido por água fervente), o que também por ser feito por secagem. A grande vantagem, porém é que não há necessidade de separação da fase líquida, pois o produto líquido da etilenoglicólise é o próprio reagente (Chen & Chen, 1999).

Chen & Chen (1999) estudaram a etilenoglicólise de PET grau fibra sem catalisador, variando pressão, temperatura e quantidade relativa de EG:PET. O sistema otimizado apresentou 90% de conversão após 4 horas de reação com relação de EG:PET de 4:1 na maior temperatura testada (240°C) e com a maior pressão 6 atm. A extensão da reação foi medida por meio de titrimetria por contagem de grupos finais hidroxílicos. A cinética da reação obedeceu uma relação quadrática com relação à concentração de EG adicionado. Baliga e Wong (1989) conseguiram apenas 75% de conversão, também medida por contagem de grupos finais hidroxílicos, num sistema à pressão atmosférica, 190°C, por 8 horas, também com relação de 4:1 de EG:PET. O PET utilizado foi o grau garrafa pós-

consumo adquirido de recicladoras. Foram testados quatro acetatos como catalisadores: de chumbo, cobalto, manganês e zinco, sendo que o último foi considerado melhor. Tanto Chen & Chen (1999) quanto Baliga & Wong (1989) concluíram que a glicólise termina quando BHET e oligômeros, notadamente dímeros, entra em equilíbrio. O dímero, também sólido, mas com fusão em torno de 170°C constitui a principal impureza do BHET (Chen & Chen, 1999).

Campanelli et al. (1994) utilizaram resina virgem grau garrafa para experimentos de glicólise num reator a temperatura superior à 255°C com uma relação molar de 2:1 de EG:PET. Submeteram o produto final a secagem extensiva e com a massa final calcularam a quantidade de EG consumida. Os autores terminaram a reação após 11 min, quando um máximo de 60 % de conversão foi atingida, e não encontraram nenhum indício catalítico de acetato de zinco.

Oku et al. (1997) reagiram PET virgem grau fibra, etilenoglicol e hidróxido de sódio na relação molar 1:2, 1:9 até 1:2, 1:36 num tubo de ensaio sob atmosfera de nitrogênio, aquecido de 150-180°C com agitação. Dessa maneira, ocorriam duas reações dentro do tubo: etilenoglicólise e hidrólise (saponificação), formando o tereftalato dissódico. Após determinado tempo, resfriava-se o tubo, ao qual era adicionado 50 ml de água destilada, o que dissolvia todo sal formado. Realizava-se então titrimetria para contagem do hidróxido de sódio consumido. Cerca de 10 minutos foram necessários para total conversão, sendo que os autores sugeriram o tratamento da solução de tereftalato dissódico com ácido clorídrico, o que liberaria água com cloreto de sódio e ácido tereftálico. Segundo os autores, o TPA obtido é adequado para fabricação de PET grau garrafa para contato com alimentos com a mesma qualidade do material advindo de insumos petroquímicos.

Produtos da glicólise do PET podem ser aplicados na manufatura de resinas de poliéster insaturado. O produto tem larga aplicação no setor de construção civil, normalmente com a incorporação de fibras de vidro, na fabricação de piscinas, caixas de água, além de assentos para ônibus e metrô. Outros usos da resina são massas plásticas, telhas translúcidas e revestimentos (Bilmeyer & Fred, 1975).

2.3.3 Hidrólise

A hidrólise é considerada o processo degradativo mais importante para o PET, de modo que existe uma série de estudos sobre o assunto, desde o final da década de 50. Pesquisas e abordagens sobre a reciclagem química de PET via hidrólise aproveitam-se das teorias antigas, fornecendo condições mais críticas para forçar uma degradação maior. A hidrólise permite, com apenas uma reação, obter o ácido tereftálico, que pode então ser purificado, visando uma esterificação direta, ou esterificado com metanol, visando a produção de DMT (Hubert, et al., 1999).

O mecanismo dominante de hidrólise em ambiente neutro e ácido ($\text{pH} < 7$) é diferente do mecanismo de degradação em ambiente alcalino ($\text{pH} > 7$). Um esquema de hidrólise ácida e neutra é representado na Figura 3 e outro de clivagem da hidrólise em meio alcalino é apresentado na Figura 4 (Paszun & Sychaj, 1997).

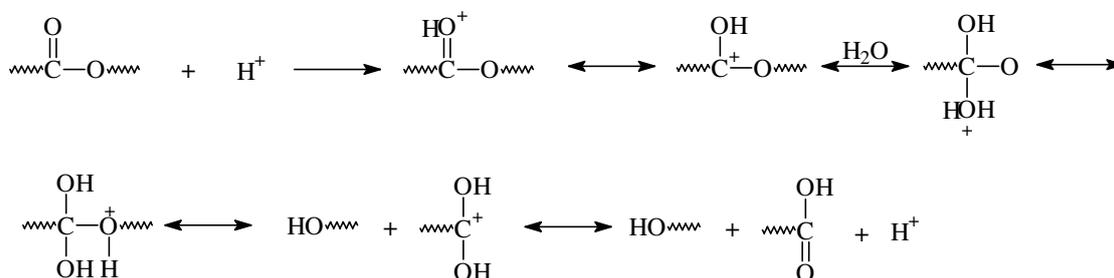


Figura 3 – Esquema de hidrólise ácida e neutra de PET.

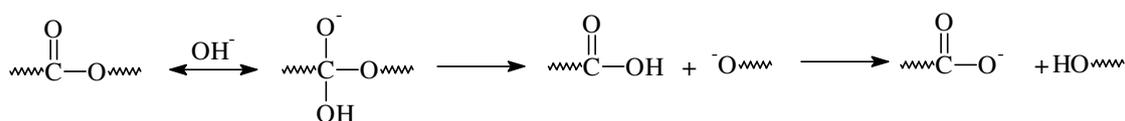


Figura 4 – Esquema de hidrólise alcalina de PET.

A Figura 3 mostra que tanto a hidrólise ácida quanto a neutra depende da ionização do ácido utilizado como catalisador, de um eventual ácido presente, de um grupo final carboxílico ou da própria água. A água tem um fraco grau de

dissociação, tornando mínima a formação de íons a partir de suas moléculas. O TPA e o PET são praticamente insolúveis em água e, como ácidos orgânicos, o TPA também tem baixo poder de ionização. Desta maneira, a formação de íons a partir do PET, oligômeros e do TPA é pouco provável de ocorrer em temperaturas baixas. De um modo geral, pode-se afirmar que a taxa de hidrólise é tanto maior quanto maior for a concentração de íons hidrogênio, o que faz com que a reação em meio ácido seja mais rápida que em meio neutro (Shapiro & Gurvich, 1972).

A hidrólise é considerada uma reação autocatalítica, notadamente no estado fundido, devido à presença cada vez maior de finais carboxílicos. Embora não se discuta o caráter auto-acelerador da reação, ainda há dúvidas se a auto-aceleração seria devido a catálise ácida. Sugeriu-se em 1989 que o aumento na hidrofília, causado pelos próprios finais ácidos, seria responsável pela auto-aceleração (Balara & Verdu, 1989).

Na hidrólise ácida, o íon H^+ desestabiliza a carbonila protonando o carbono e, partir da entrada da água na reação, o oxigênio da ligação éster. Há então a saída do grupo final hidroxílico e a liberação do íon H^+ , refazendo a carbonila e formando um final carboxílico (Shapiro & Gurvich, 1972).

Comparando as Figuras 3 e 4 são observadas diferenças nos mecanismos dos dois tipos de degradação. Em meio alcalino, a ausência da catálise ácida para desestabilizar a carbonila é compensada pelo reagente mais nucleófilo, OH^- ao invés da água (Reich & Stivala, 1971). A degradação em meio alcalino também inicia-se desestabilizando a carbonila sendo que, neste caso, carrega negativamente seu oxigênio. Essa carga negativa é transferida ao grupo final quando o segmento contendo o oxigênio do éster desprende-se da cadeia, formando momentaneamente um final carboxílico, imediatamente desfeito para formação do final hidroxílico. A carbonila fica então ligada a um oxigênio carregado negativamente. A reação será completada com um cátion da base utilizada, mais forte que os poucos íons H^+ eventualmente gerados pela ionização da água. Dessa forma, embora não seja regra como na hidrólise ácida e neutra, a formação de quantidades iguais de finais hidroxílicos e carboxílicos, pode gerar, no limite da degradação, um sal ácido tereftálico. Conseqüentemente, a base utilizada é consumida na reação, não podendo mais ser considerada um

catalisador e sim um reagente. Assim, na hidrólise alcalina, a água participa somente como solvente da base, meio para dissociação da mesma e para a ocorrência da reação (Hart, 1991) (Vogel, 1991).

Apesar da importância da hidrólise na indústria do PET, este poliéster é relativamente resistente ao ataque da água. Isto ocorre, principalmente, devido ao caráter aromático da cadeia principal e ao rígido empacotamento de suas cadeias, o que pode lhe conferir um alto percentual de regiões cristalinas, inacessíveis à água. Entretanto, o PET hidrolisa em temperaturas superiores a transição vítrea, principalmente acima de 100°C. Entre 100-120°C e com umidade relativa de 100%, estima-se que a hidrólise processa-se 10.000 vezes mais rapidamente que a degradação térmica e 5.000 vezes mais rápida que a oxidação. A hidrólise é altamente dependente da quantidade de água à disposição das moléculas para o processo degradativo. Apesar de ser considerado hidrofóbico (baixa afinidade por água), o PET pode absorver umidade rapidamente, inclusive do ar. A extensão desta absorção é dependente do tempo de exposição, tamanho da partícula e umidade relativa do meio em que esta imersa (Buxbaum, 1968).

Para fins de reciclagem química, a hidrólise preenche requisitos com baixo consumo de energia, baixo impacto ambiental e recuperação de materiais que podem prontamente ser assimilado a tecnologias de polimerização, especialmente para utilização de embalagem de alimentos (Ramsdem & Philips, 1996).

2.3.3.1 Hidrólise Neutra

A hidrólise neutra é normalmente feita com o uso de água ou vapor. Eventualmente, utilizam-se catalisadores á base de sais orgânicos ou inorgânicos que, embora possam ter caráter ácido ou básico quando dissociados, estão presentes em quantidades tão pequenas que não afetam o pH do meio, que fica muito próximo de 7. De modo geral, o processo geralmente ocorre em pressões de 10-40 atm e temperaturas de 200-300°C (Paszun & Szychaj, 1997). Estudos sobre a cinética do processo têm gerado controvérsia, não sendo consenso, por exemplo, a ordem da reação, considerações sobre cristalinidade e autocatálise (Mancini, 2001).

Segundo McMahon et al. (1959) há uma relação quantitativa direta entre a massa molar numérica média e a extensão da hidrólise e a usam para determinar taxas de hidrólise em diferentes temperaturas e, a partir destas, a energia de ativação do processo. A massa molar numérica média obtida por meio de resultados de viscosidade intrínseca do polímero e função do tempo de reação foi utilizada para determinar a extensão da degradação. Foram determinadas ainda mudanças em propriedades físicas e elétricas do polímero, a partir da exposição de corpos de prova à várias condições de temperatura e umidade. Os resultados de McMahon et al. (1959) sugerem, à primeira vista, que a reação pode ser autocatalítica, e que o formato da mesma é exponencial. Ao se fazer um estudo mais cuidadoso, verificou-se que as curvas compreendem duas retas com inclinações diferentes, as quais fornecem taxas de reações distintas. A mudança na inclinação ocorre aproximadamente no mesmo nível de degradação, e corresponde a mudança nas propriedades físicas da amostra. Neste ponto a viscosidade do filme foi de aproximadamente 0,3 dL/g, contra 0,58dL/g do polímero original, sendo atingida mais rapidamente quanto maior a temperatura, o tempo e a umidade.

2.3.3.2 Hidrólise Ácida

Embora a aplicação de outros ácidos minerais como o fosfórico, clorídrico e o nítrico seja permitida, a hidrólise ácida é normalmente feita com ácido sulfúrico concentrado (Paszun & Szychaj, 1997). Um estudo pioneiro sobre a hidrólise ácida de PET foi publicado em 1960 por Ravens, com a exposição de fibras amorfas, cristalinas orientadas (30% cristalinas) e cristalinas não orientadas (48% de cristalinidade) a soluções aquosas de ácido clorídrico de 1 a 7 M a 50 e 70°C. A extensão da reação foi acompanhada pela queda na viscosidade intrínseca ($[\eta]$) das soluções diluídas de amostras de PET reagidas. Os resultados de Ravens indicam que a hidrólise de fibras não é controlada pela difusão da água ou do ácido clorídrico na estrutura da fibra nem é limitada à sua superfície. Isso foi concluído uma vez que a degradação de três diferentes espessuras da mesma fibra se apresenta na mesma curva para até 18 dias de reação (Ravens, 1960).

Para os três tipos de fibras testados por Ravens em função da concentração das soluções, houve um crescimento abrupto da taxa de hidrólise acima de 3M, indicando uma estabilidade do polímero até esta concentração. Este resultado concorda com os resultados de McMahon et al. (1959), que reportou que a hidrólise de filmes de PET com ácido clorídrico 0,1M a 130°C não apresentou diferença com relação à hidrólise neutra na mesma temperatura.

Outros autores obtiveram isotermas de absorção dos três tipos de fibras e os resultados obtidos indicam que quanto maior a cristalinidade da amostra, menor a quantidade de ácido clorídrico absorvido. Porém, a acessibilidade da fibra pelo ácido não está somente relacionada à cristalinidade, uma vez que a amostra cristalina e não orientada apresenta uma isoterma similar à amostra amorfa. Difrátogramas de raios-X indicam que os cristalitos das amostras não orientadas são menores que os das orientadas e, dessa maneira, possuem uma área interfacial maior. Isso porque os resultados indicam que a absorção de ácido clorídrico e a hidrólise ocorrem na região amorfa. Ou seja, no caso de amostras com cristalinidades semelhantes e com absorção e taxas de hidrólise diferentes, a maior área interfacial pode explicar os resultados superiores em termos de reatividade e absorção (Ravens, 1960).

2.3.3.3 Hidrólise Alcalina

A hidrólise alcalina de PET é muito utilizada na indústria de fibras de poliéster. A alcalinidade intrínseca dos sistemas de lavagem domésticos aliados às condições de excesso de água e, muitas vezes, de temperatura, faz com que o entendimento da reação seja necessário. Outro importante motivo para os estudos nesta área é que a superfície da fibra parcialmente hidrolisada com bases dá a sensação ao tato humano de ser mais macia e sedosa. Dessa maneira, a reação hidrolítica alcalina é aplicada industrialmente, porém até um certo ponto, a partir do qual a fibra perde propriedades mecânicas, inviabilizando sua utilização. Essa aplicação de hidrólise alcalina é conhecida desde os anos 60 e se baseia no fato de que a reação é predominantemente superficial, mantendo íntegro o interior da fibra. Vários são os estudos de fibras submetidas a tratamento térmico, realizado industrialmente para evitar o encolhimento das mesmas a partir de uma

cristalização induzida por aquecimento no ato de passar roupa (Namboori & Haith, 1968) (Niu et al., 1995).

Para fins de reciclagem química ou quando uma degradação relativamente grande é requerida, a hidrólise alcalina normalmente se processa vagarosamente com solução aquosa de hidróxido de sódio, na concentração 4-20% em peso. Entretanto compostos como surfactantes à base de amônia quaternária, como o brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) ou o cloreto de dodecil benzil de amônio (DBDMAC), podem ser utilizados para catalisar o processo. Normalmente, após a recuperação do TPA por acidificação, o processo gera um resíduo na forma de sal do álcali empregado, como sulfato de sódio ou cloreto de sódio, que pode ser utilizado comercialmente. (Niu et al., 1995) (Paszun & Spychaj, 1997).

Namboori & Haith (1968) foram pioneiros no estudo da hidrólise alcalina de fibras poliéster, comparando a hidrólise alcalina em meio aquoso, à hidrólise em outros meios, mas com íons OH^- . Além do hidróxido de sódio em água, foram testados o metóxido de sódio em metanol, o etóxido de sódio em etanol e o isopropóxido de sódio em isopropanol a 60 °C por 10-60 minutos, em concentrações de 0,5-3,75M. Para quaisquer dos sistemas, a fibra manteve-se estável quando tratada somente pela água ou álcool. Quando da adição de íons hidróxido, provoca-se a degradação. O sistema mais reativo mostrou ser o etóxido de sódio em etanol e o menos reativo o hidróxido de sódio em água. Este último porém, é o mais barato, o que explica sua alta aplicação em sistemas industriais.

Segundo os resultados de Namboori & Haith (1968), degradações que atinjam mais de 40% de redução de peso são inviáveis pois, as fibras ensaiadas perderam metade da tenacidade e 2/3 da elongação na ruptura. Em níveis inferiores a 40 % de redução de peso não houve esse tipo de variação. Dessa forma, os autores sugerem um ataque aleatório das ligações ésteres das moléculas poliméricas presentes na superfície da fibra e sua remoção na forma de pequenas cadeias. Estas são posteriormente hidrolisadas pela base presente na solução, formando um sal de ácido tereftálico ou seus ésteres. Uma vez que nem a água nem os álcoois considerados tiveram qualquer efeito na cristalização do PET, a quebra de ligações intermoleculares pelo solvente e subsequente penetração dos ânions dentro da estrutura não devem ser consideradas, pelo

menos na faixa de temperatura utilizada pelos autores, que foi inferior a T_g do PET .

Ellison et al. (1982) compararam a hidrólise com hidróxido de sódio com aminólise com etilamina em solução aquosa. A conclusão foi que a hidrólise alcalina ocorre topoquimicamente, ou seja, uma reação confinada à superfície sendo removidas camadas de material conforme a reação é processada. Já a etilamina penetra no poliéster e reage inicialmente nas regiões menos ordenadas da fibra. Foram feitas exposições de fibras com viscosidade inicial de 0,576 dL/g e densidade de 1,403 g/cm³ a 21°C em solução aquosa de 2,5M de hidróxido de sódio e etilamina em água. O hidróxido de sódio provocou perda de peso de 10% em duas horas de reação e a viscosidade da fibra remanescente foi medida como sendo 0,534 dL/g e a densidade permaneceu a mesma da fibra original. Já a etilamina provocou, após 4 horas de reação, mínima perda de massa (cerca de 0,04%), porém ocorreu uma redução da viscosidade para 0,414 dL/g e um aumento da densidade para 1,412 g/cm³, indicando cristalização induzida por reação química com o solvente. A superfície da fibra reagida com hidróxido de sódio foi investigada em MEV. Detectou-se uma superfície cheia de vazios, ao contrário da superfície uniforme da fibra reagida com etilamina. Os vazios aumentam em número e tamanho conforme aumenta o tempo de hidrólise alcalina, o que causa um decréscimo de propriedades mecânicas em tempos longos de reação, pois os vazios agem como centros de nucleação de trincas (Ellison et al., 1982).

Collins et al. (1991) investigaram a microestrutura de fibras de PET a partir de conhecimentos sobre a reação com hidróxido de sódio aquoso. Por ocorrer superficialmente, a hidrólise alcalina é indicada para estudos de partes microestruturais internas da fibra, reveladas a partir da remoção de partes mais externas por reação química. Os autores realizaram a reação de fibras em solução aquosa de 2,5-2,8 M de hidróxido de sódio a 60°C, com 0,1% de CTAB. Tanto a perda de massa quanto a diminuição de raio apresentaram dependência linear com o tempo de hidrólise, a partir das quais prevê-se hidrólise total após 14 horas de reação. Apesar da diminuição do diâmetro da fibra, os autores apontam

uma manutenção da geometria da secção transversal, evidenciando o caráter superficial da reação.

Colins & Zeronian (1992) compararam a reação de fibras de PET com o hidróxido de sódio em água (2,8 M a 60°C), com hidróxido de sódio em metanol (2,5M a 21°C). Após a reação, as fibras foram submetidas à extração soxhlet para remoção de oligômeros. A perda de peso após 140 minutos de reação com metanol foi de 83% antes e de 91% após a extração, enquanto após 240 minutos de reação com água foi de 26% antes e 25,4% após a extração. Após a extração, os entulhos desaparecem, sendo posteriormente caracterizados via cromatografia de alto desempenho como oligômeros, mais precisamente trimeros cíclicos. A superfície das fibras tratadas com hidróxido de sódio aquoso apresentou vazios e não sofreu modificação após a extração. De modo geral, os autores sugerem que o hidróxido de sódio metanólico reage muito mais rapidamente do que o aquoso, provavelmente pela ocorrência de duas reações: metanólise interna (muito mais rápida que a hidrólise em água pura) e o ataque superficial do hidróxido de sódio, que não difundiria em nenhum dos casos (Collins & Zeronian, 1991).

Holmer & Zeronian (1995) mediram a área superficial específica de fibras submetidas à hidrólise com hidróxido de sódio (2,5 M a 21°C) por três técnicas: diâmetro de fibras, adsorção de nitrogênio e adsorção de tergitol. A diferença de área medidas pelos autores por adsorção chegou a um máximo de 12% para uma amostra cuja perda de peso após a hidrólise alcançou 57%. Já a área obtida geometricamente foi 50% menor que a obtida por adsorção, o que indica que os vazios presentes nas fibras causados pela hidrólise alcalina chegam a dobrar o valor da área superficial. Estas observações sugerem que a hidrólise alcalina é mais complexa que o inicialmente assumido, com a reação superficial “descascando” o polímero e diminuindo o diâmetro da fibra. A porção da área superficial específica relativa aos vazios parece aumentar mais rapidamente do que a diminuição da parte densa (devido à diminuição do diâmetro) (Holmer & Zeronian, 1995).

2.4 Reciclagem Mecânica do PET

No Brasil o ciclo de vida útil de um produto até a reciclagem é diferente e mais longo se comparado com países desenvolvidos como o Japão, Alemanha, Holanda entre outros. Nestes países o ciclo de vida dos produtos é o mais curto possível (Figura 5.), pois logo após o consumo os resíduos são gerados separadamente, na forma de secos e molhados, recicláveis e orgânicos ou em tipo de material reciclável (plásticos, papel, metal, vidro e etc), sendo este último caso o modelo ideal, mas é também o menos adotado devido ao problema de logística. No Brasil este ciclo é acrescido de uma etapa entre os consumidores e a coleta, que é o direcionamento dos resíduos gerados para aterros sanitários e aterros controlados (lixões). Além deste acréscimo não há políticas públicas em larga escala para geração separada de resíduos, sendo este o primeiro momento onde ocorre a contaminação dos resíduos com outros materiais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Mas é nos aterros onde os resíduos recicláveis sofrem a maior contaminação, pois há uma grande variedade de resíduos encontrados nos aterros brasileiros, desde resíduos de construção civil até corpos de animais em decomposição. No caso específico do PET os contaminantes normalmente encontrados na embalagem como, os produtores de ácidos, água, contaminantes coloridos, acetaldeído, gasolina, detergente e outros, têm o seu potencial de contaminação acrescido de outras substâncias presentes nos aterros. O resultado desta etapa adicional é baixa qualidade e alto nível de contaminação (Figura 6) dos resíduos recebidos pelas indústrias de reciclagem e reprocessamento.



Figura 5 - Ciclo de vida útil de produtos recicláveis. (www.freewebs.com, 2008)



Figura 6 - Garrafas PET recebidas pela empresa PETR RECICLÁVEIS para triagem e direcionamento para industria de reciclagem (Autor, 2001).

A reciclagem mecânica de resíduos industriais de PET é uma atividade normal na indústria transformadora de PET. Caracteriza-se pela moagem de peças fora de especificação, restos de injeção e outras sobras, retornando, após nova secagem à transformação no mesmo produto ou eventualmente em um outro produto (Marques, 2003).

No Brasil, a maioria do PET reciclado passa pelo processo de reciclagem mecânica. As embalagens são captadas do lixo comum e são revalorizadas. Resumidamente as etapas envolvidas na reciclagem das garrafas de PET são (Pacheco, 2006),:

- **Etapa 1:** As embalagens são separadas por cor. A separação é necessária para que os produtos obtidos tenham uniformidade de cor, facilitando, assim sua aplicação no mercado.

- **Etapa 2:** A prensagem é feita para que o transporte das embalagens seja viabilizado, pois como comentado, elas ocupam um grande volume em relação ao seu peso.

- **Etapa 3:** As garrafas são moídas, lavadas e secas, ganhando valor no mercado. O produto que resulta desta fase é o floco da garrafa, comumente denominado *flake*. Essa etapa é conhecida como beneficiamento.

- **Etapa 4:** Os flocos limpos podem ser utilizados diretamente como matéria-prima para a fabricação em diversos produtos na etapa de transformação. Nesta etapa, os flocos serão transformados em grânulos ou em um novo produto.

Uma linha convencional de moagem e lavagem de PET, esta esquematizada na Figura 7.

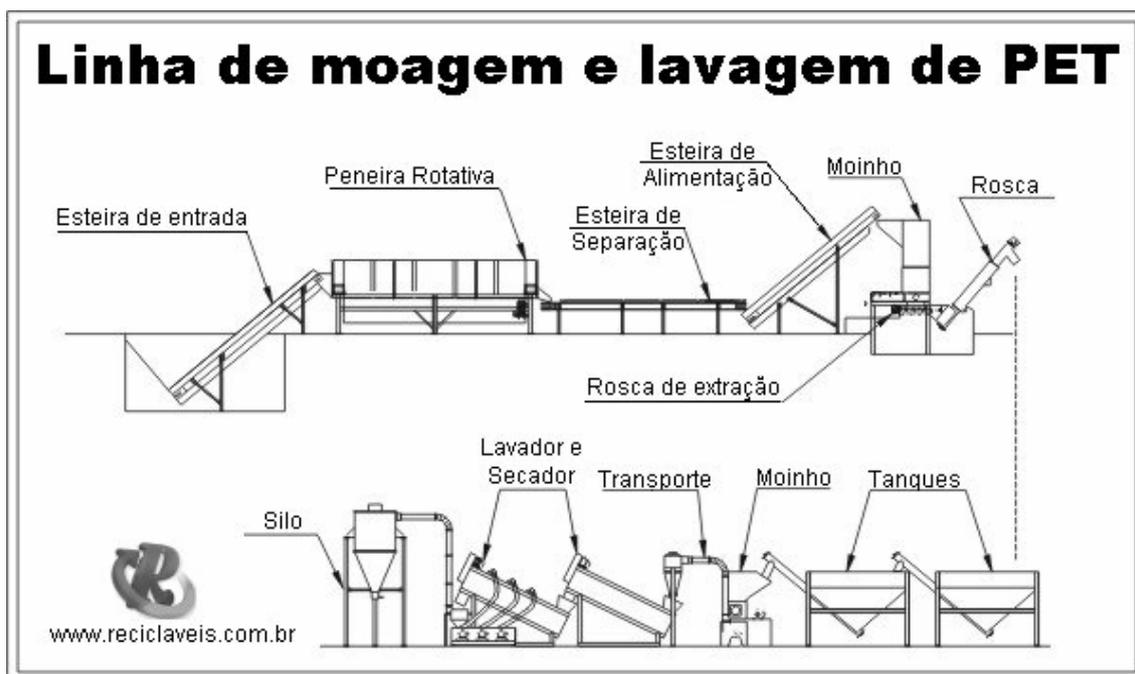


Figura 7 – Linha de moagem e lavagem de PET (www.reciclaveis.com.br, 2001)

O processo de lavagem das garrafas de PET não é feito apenas com água, o que leva as recicladoras a usar produtos químicos para otimização do processo. Tais produtos têm pH básico, o que também pode contribuir para a degradação, caso não seja feito um enxágüe adequado dos flocos de PET (La Mantia & Vinci, 1994).

A última etapa no processo de beneficiamento é a secagem, após esta etapa os flocos de PET estão prontos para o processamento por extrusão. Esta última etapa de beneficiamento é importante por que níveis de umidade superiores a 5 ppm podem acarretar a quebra de cadeias e diminuição de massa molar, com isso obtém-se um produto com menor leque de aplicação e diminuindo seu valor agregado (La Mantia & Vinci, 1994).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste estudo foram utilizadas as seguintes amostras do polietileno tereftalato pós-consumo, PcPET, são eles:

- PcPET₁ : Proveniente de garrafas de refrigerantes de Coca-Cola, na forma de *flakes* com diâmetro médio de 6-8 mm. Proveniente de descarte doméstico selecionado.
- PcPET₂ : Proveniente de garrafas de refrigerantes de Coca-Cola origem industrial (Coca-Cola/Recife-PE), na forma de *flakes* com diâmetro médio de 6-8 mm obtidos através de um processo de reciclagem industrial.
- PcPET₃ : As garrafas de PcPET utilizadas nesta amostra foram provenientes de aterros, sendo estas constituídas de diversas marcas de refrigerante e sucos com diferentes níveis de contaminação. O tamanho médio dos flakes foi o mesmo do PcPET₁ e PcPET₂.

3.2 Limpeza química do PcPET

A limpeza química do PcPET₁ e do PcPET₂ foram conduzidas em um balão de vidro de 500 ml. Os *flakes* do PcPET (10 g) foram adicionados em 100 ml da solução de limpeza (hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico) em concentrações que variaram de 0,2 a 1,0 molar. Com um agitador magnético ajustado para 60 RPM a mistura (PcPET e reagente químico) foi agitada continuamente à temperatura ambiente (30 °C) por diferentes tempos entre 10 e 60 minutos. Após tempos específicos de reação, o material foi retirado da solução, lavado com água destilada para remover o excesso de ácido ou hidróxido e seco em uma estufa da marca QUIMIS modelo Q314M por 24 h a 70 °C. A limpeza química do PcPET₃ foi realizada em escala piloto, num teste otimizado onde a solução de limpeza de hidróxido de sódio estava na concentração de 0,1 molar, o tempo de exposição foi de 15 minutos e a temperatura do meio foi mantida em torno de 80°C.

Para moldagem por injeção foram utilizadas as amostras de PcPET₂, por causa da quantidade requerida para moldagem, cerca de 1,5 Kg, o que inviabilizou a utilização do PcPET₁. Foram utilizados corpos de prova de tração tipo I (ASTM D 638), em injetora Fluidmec H3040 de 30 T, operando a 300°C. A temperatura do molde foi mantida a 12°C e o tempo de resfriamento foi de 20 s.

Para efeitos de comparação injetou-se também o PcPET que não foi submetido à limpeza química. O PcPET₂ e PcPET foram secos em estufa a 180 °C por 2 horas. As condições de injeção foram às mesmas empregadas para moldagem das amostras submetidas à limpeza química.

Para avaliar a remoção de contaminantes inorgânicos foi realizado um ensaio de filtração, utilizando uma extrusora monorosca da marca MIOTTO, modelo M100, razão L/D de 32:1, velocidade de rotação de 50 RPM, com 6 zonas de aquecimento mantidas a 300 °C. Filtros em aço inox com malha de 200 mesh foram utilizados para filtragem do PcPET₃. Foram utilizadas três toneladas do PcPET₃ no ensaio de filtração, o que impossibilitou o uso do PcPET₁ ou PcPET₂.

3.3 Caracterização

3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico do PcPET antes e após a etapa de limpeza química foi analisado por calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises foram realizadas em um aparelho Shimadzu modelo DSC 60 empregando uma quantidade de material de 6-9 mg em panelinha de alumínio abertas, antes das análises o equipamento foi submetido a calibração. As amostras foram submetidas a um primeiro aquecimento de 30 a 300 °C a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio a 20 mL/min. Em seguida, foram resfriadas a uma taxa de 10 °C/min até 50 °C. A partir dos termogramas de resfriamento calculou-se a temperatura de cristalização sob resfriamento (T_{ch}) e a entalpia de cristalização sob resfriamento (ΔH_{ch}). Um segundo aquecimento foi conduzido nas mesmas condições do primeiro aquecimento e a partir dos termogramas do segundo aquecimento calculou-se a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização a frio (“*cold crystallization*”) (T_{cc}), temperatura de fusão (T_m), entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}) e entalpia de fusão (ΔH_m). A percentagem de cristalinidade das amostras de PET (χ_c) foi calculada a partir da Equação 1.

$$x_c (wt.\%) = 100 \frac{\Delta H_m - |\Delta H_{cc}|}{\Delta H_m^0} \quad Eq.1$$

onde ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do PET 100 % cristalino ($\Delta H_m^0 = 135,8 Jg^{-1}$) (Starkweather et al., 1983).

3.3.2 Determinação da Viscosidade Intrínseca de Soluções de PcPET

Medidas da viscosidade de soluções das amostras de PcPET, antes e após a etapa de limpeza química, foram conduzidas visando determinar a viscosidade intrínseca destas soluções de forma que a correlação entre este parâmetro e a massa molar pudesse ser feita. Utilizou-se a norma ASTM D 4603 (Método de Teste Padrão para Determinar a Viscosidade Inerente de Poli (Tereftalato de Etileno)-PET. Este método permite determinar a viscosidade intrínseca de uma amostra de PET medindo o tempo de fluxo da solução com uma única concentração. Isto significa que não existe a necessidade de medidas adicionais de tempos de fluxo fazendo sucessivas diluições da solução original como no método ASTM D 2857 (Método de Teste Padrão para Viscosidade de Solução Diluída de Polímeros) . As medidas de viscosidade foram conduzidas em um viscosímetro do tipo Ubbelohde U 4944 2KRK ($\varnothing = 0,75$ mm). Uma mistura de solventes composta de fenol/tetracloroetano em uma razão de 6:4 em massa foi necessária para preparar as soluções de PcPET. Os flakes de PcPET foram previamente triturados visando acelerar a solubilização e secos em estufa de secagem da marca QUIMIS modelo Q314M por 6 h a 70 °C para evitar a degradação do polímero. A concentração de polímero foi de 0,2475-0,2525 g/100 mL. Cada amostra de polímero foi dissolvida na mistura de solventes a 125-130 °C e após completa solubilização, cada solução foi filtrada, colocada no viscosímetro e as medidas conduzidas a 30 °C.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi calculada a partir de uma única medida da viscosidade relativa usando a relação de Billmeyer, Eq. 2 (Billmeyer, 1949).

$$[\eta] = 0,25(\eta_{rel} - 1 + 3 \ln \eta_{rel})/C \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

$$\eta_{rel} = t/t_0$$

t = tempo de fluxo médio da solução, em segundos,

t₀ = tempo de fluxo médio do solvente puro (mistura dos solventes), em segundos,

C = concentração da solução polimérica em g/dL.

Os resultados de viscosidade intrínseca foram transformados em massa molar numérica (\overline{Mn}) de acordo com a equação 3.3 (Berkowitz, 1984). Segundo o autor a validade da equação foi verificada para massas molares de 2000 a 200000 g/mol, a partir das medidas de viscosidade. A massa molar ponderal média (\overline{Mw}) foi calculada a partir da suposição do índice de polidispersividade, $\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2$, normalmente encontrado para o PET grau garrafa (Berkowitz, 1984).

$$\overline{Mn} = 3,29 \cdot 10^4 [\eta]^{1,54} \quad Eq. 3.3$$

$$\overline{Mw} = 2 * \overline{Mn} \quad Eq. 3.4$$

Onde:

\overline{Mn} = Massa Molar Numérica Média

\overline{Mw} = Massa Molar Ponderal Média

$[\eta]$ = Viscosidade Intrínseca

3.3.3 Propriedades Mecânicas

As medidas de resistência à tração das amostras de PcPET₂, antes e após a etapa de limpeza química, foram conduzidas em uma máquina universal de ensaios Lloyd LR, equipada com uma célula de carga de 10KN. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente (25 °C) a uma velocidade de 10 mm/min em

corpos de prova a tração tipo I. Cinco amostras foram testadas para cada caso para garantir reprodutibilidade.

3.3.4 Espectrofotometria UV-Visível

Medidas de absorvância na região do UV-Visível, foram realizadas nos corpos de prova a tração, com o Espectrofotômetro Cary 50 da Varian com uma resolução de 2nm e taxa de varredura de 300 nm/min (Fechine et al., 2004). A variação do índice de amarelecimento, pode ser estimada na região de 400nm, deve-se principalmente a presença de quinona e diquinona formados durante o processo de degradação (Edge, 1991).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações do PET pós-consumo, proveniente de garrafas de Coca-Cola (PcPET₁ e PcPET₂), antes de ser submetido à etapa de limpeza química e após limpeza química com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por tempos de exposição entre 10 e 60 minutos em temperatura de 30 °C. Também serão apresentados os dados de filtração do PcPET₃, estes dados serão comparados com amostras de flakes de PET que não foram submetidos a nenhum tratamento de limpeza química adicional.

4.1. Propriedades Térmicas do PcPET

As propriedades térmicas do PET pós-consumo (PcPET₁) antes e após limpeza química com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por tempos de exposição entre 10 e 60 minutos, foram estudadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Inicialmente avaliou-se as propriedades térmicas do PcPET que não foi submetido à limpeza química. Entretanto, antes das análises de DSC, as amostras ficaram expostas à temperatura e umidade ambiente. O PcPET₁ foi submetido a um primeiro aquecimento a uma taxa de 10 °C/min e em seguida foi resfriado na mesma taxa. A curva de DSC obtida durante o resfriamento está mostrada na Figura 8 a. A

temperatura de cristalização sob resfriamento (T_{ch}) foi de aproximadamente 154,0 °C (Tabela 2). Após resfriamento até 50°C o PcPET₁ foi submetido a um segundo aquecimento na mesma taxa (10 °C/min) e a curva obtida (Figura 8 b) mostra:

- a temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 78 °C;
- um pico exotérmico conhecido como “cristalização a frio” (“*cold crystallization*”) proveniente da cristalização da fase amorfa (Cobbs & Burton, 1953). Este fenômeno é típico de polímeros tais como PET, PPS ou PEEK. Este pico surge devido a pouca mobilidade do núcleo benzênico polar (hibridização sp^2 do carbono) e pode ser facilmente explicado: se as cadeias estão congeladas, o aquecimento confere uma mobilidade crítica contribuindo para uma reorganização da estrutura. A título de comparação a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PcPET₁ é menor (145,9 °C) que a de uma amostra de PET virgem grau garrafa (160°), com viscosidade de 0,76 dl/g (Torres et al., 2000) . Isto sugere que a cristalização do PET pós-consumo (PcPET₁) é mais fácil de ocorrer do que a de uma amostra de PET virgem. A presença de impurezas que pode atuar como agentes de nucleação; a mais baixa massa molar do PcPET e a formação de grupos polares podem ter contribuído para formação de grupos carboxílicos (Rabello & White, 1997).
- um pico endotérmico associado com a fusão da fração cristalina em aproximadamente 243,8 °C (Tabela 2) encontra-se na mesma faixa da temperatura de fusão (T_m) de uma amostra de PET virgem grau garrafa com viscosidade intrínseca de 0,76 dl/g submetida a uma segunda corrida de aquecimento (243 °C) (Torres et al., 2000). O PcPET₁ tem uma entalpia de cristalização (ΔH_{cc}) bem inferior (3,3 J/g) que a entalpia de fusão (ΔH_m) que foi de 31.2 J/g (Tabela 2). Isto significa que cristais foram formados durante a etapa de resfriamento do PcPET. Conforme Tabela 2, o grau de cristalinidade do PcPET, após resfriamento a 10 °C/min, foi de 20,5 %. Se o

PcPET fosse completamente amorfo depois do resfriamento, todos os cristais formados durante o aquecimento deveriam fundir e a entalpia de cristalização (ΔH_{cc}) deveria ser igual a entalpia de fusão (ΔH_m) (Torres et al., 2000).

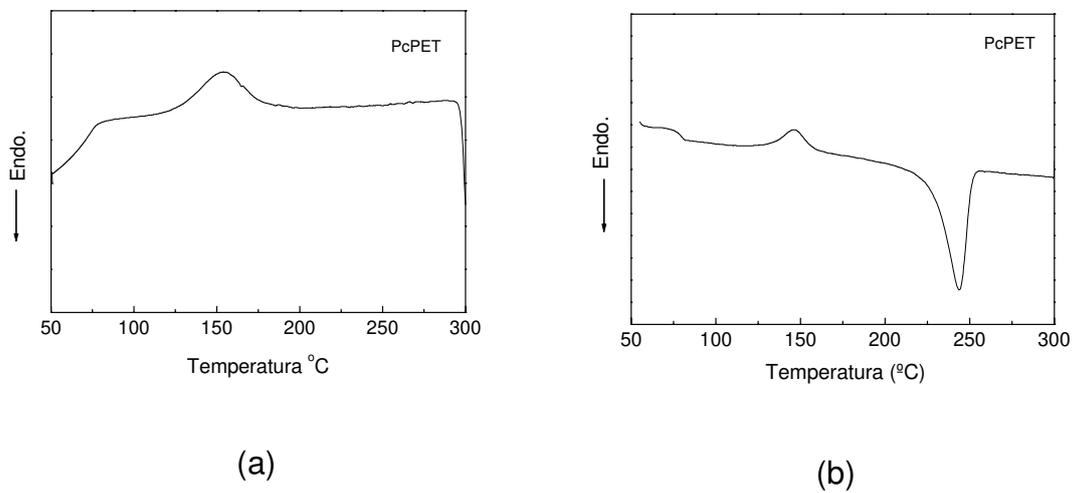


Figura 8 - Curvas de DSC, obtidas durante resfriamento (a) e segundo aquecimento (b), do PET pós-consumo proveniente de garrafas de refrigerante coca-cola (PcPET)

Tabela 2 - Propriedades térmicas do PET pós-consumo proveniente de garrafas de refrigerante coca-cola (PcPET).

Propriedade	PcPET
T_{ch} (°C)	154,0
ΔH_{ch} (J/g)	19,6
T_g (°C)	78
T_{cc} (°C)	145,9
ΔH_{cc} (J/g)	3,3
T_m (°C)	243,8
ΔH_m (J/g)	31,2
χ_c (%)	20,5

Os dados das propriedades térmicas do PcPET₁ submetido a limpeza química com NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 10 min estão mostrados nas Figuras 9 e 10 e Tabela 3. Observa-se que o tipo de meio, se alcalino ou ácido, teve pouco influência nas transições térmicas do PcPET₁. A temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m) praticamente não foram afetadas pela concentração da solução para este tempo de exposição. Observa-se que os valores das temperaturas de cristalização sob resfriamento (T_{ch}) e sob aquecimento (T_{cc}) do PcPET que foi limpo quimicamente com NaOH e H₂SO₄ em concentração de até 0,6 molar praticamente não foram modificados e estão na mesma faixa dos valores apresentados pelo PcPET que não foi limpo quimicamente. Por outro lado, a T_{ch} e T_{cc} foram afetadas quando a limpeza química do PcPET foi conduzida nas soluções de NaOH e H₂SO₄ em concentração acima de 0,6 molar. Para concentrações acima de 0,6 molar, os valores de T_{ch} passaram de aproximadamente 154-155 °C para ~162 °C (0,8 molar) e ~170°C (1,0 molar). Estes resultados mostram que a cristalização do PcPET foi facilitada quando a concentração do meio na limpeza química do PcPET₁ foi acima de 0,6 molar. O aumento no grau de cristalinidade (χ_c) do PcPET₁ para concentrações acima de

0,6 molar também foi observado. Estes aumentos podem ser atribuídos à maior velocidade de cristalização do polímero, provavelmente, devido ao fato de que concentrações acima de 0,6 molar afetaram não só a remoção de impurezas, mas também a massa molar do polímero. Fator este também evidenciado pela ausência dos picos de cristalização sob aquecimento (T_{cc}) nos termogramas de DSC (Figura 10). A diminuição da massa molar do polímero pode resultar na maior velocidade de cristalização e, portanto, maior T_{ch} e ausência de T_{cc} .

Uma vez que o aumento na velocidade de cristalização do PcPET pode ser resultante da diminuição de sua massa molar média, é necessário determinar a massa molar média deste polímero antes e após limpeza química para se entender melhor o comportamento térmico aqui descrito. Lin (1983) estudou a velocidade de cristalização de uma amostra de PET por DSC e reportou que a velocidade de cristalização torna-se maior quando a massa molar diminui.

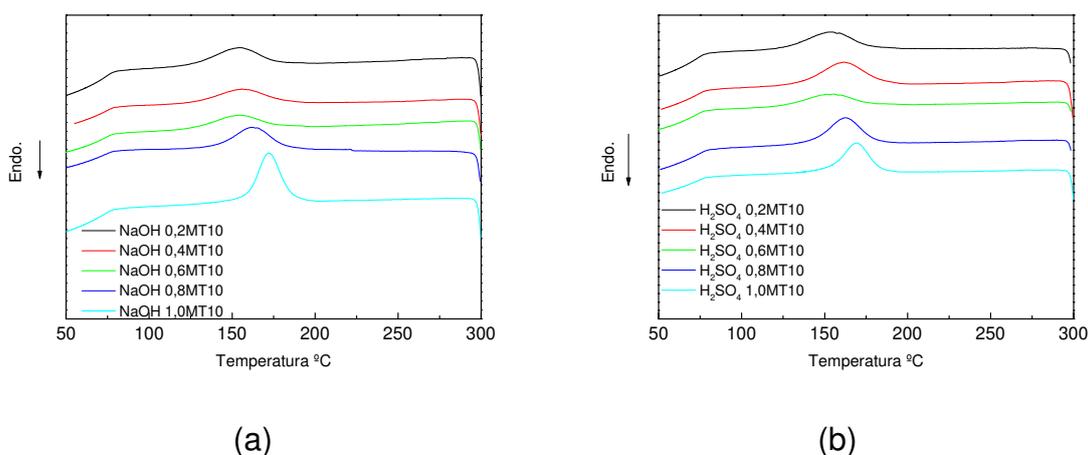


Figura 9 - Curvas de DSC, obtidas durante o resfriamento, do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H₂SO₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 10 minutos.

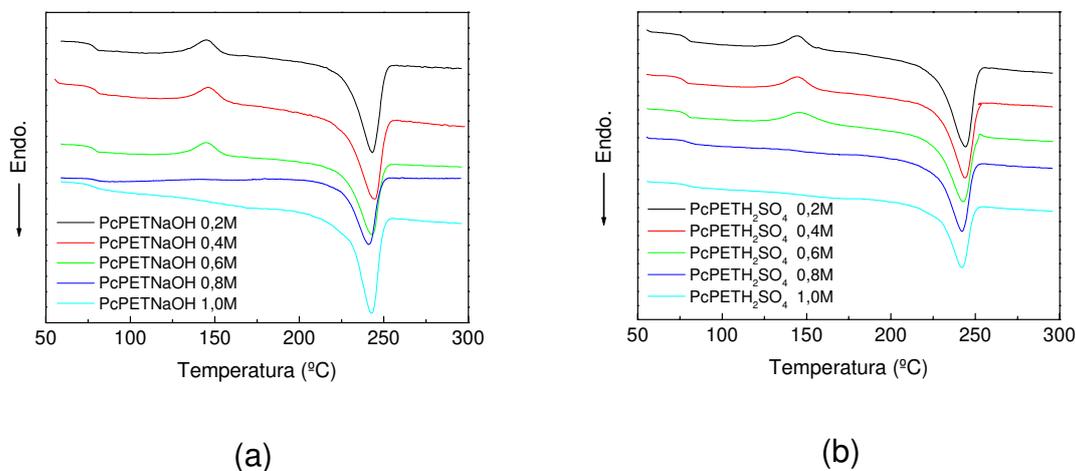


Figura 10 - Curvas de DSC, obtidas durante o segundo aquecimento, do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H₂SO₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 10 minutos.

Tabela 3 - Dados das propriedades térmicas do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com o NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 10 minutos.

Propriedade	PcPET NaOH					PcPET H ₂ SO ₄				
	Concentração Molar					Concentração Molar				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
T _{ch} (°C)	154,3	155,8	154,6	162,1	172,0	153,2	152,4	155,3	162,6	169,3
ΔH _{ch} (J/g)	21,1	25,6	20,2	33,5	39,2	24,0	21,6	17,6	33,8	37,3
T _g (°C)	78	78	78	79	79	78	78	78	81	80
T _{cc} (°C)	145,1	145,4	144,6	-	-	144,0	145,7	145,4	-	-
ΔH _{cc} (J/g)	5,38	5,62	5,71	-	-	2,89	3,24	5,04	-	-
T _m (°C)	243,2	242,4	242,7	240,9	242,7	244,1	243,6	242,8	242,1	242,1
ΔH _m (J/g)	34,1	31,3	31,5	30,1	36,6	31,1	32,6	32,9	33,3	32,7
χ _c (%)	21,1	18,9	18,9	22,2	26,9	20,7	21,6	20,5	24,5	24,1

O PcPET₁ tratado quimicamente por 30 minutos, em ambos os casos, apresentou temperaturas de cristalização sob resfriamento (T_{ch}) e sob aquecimento (T_{cc}), que se encontraram na mesma faixa dos apresentados pelo PcPET que não foi tratado, apenas no caso onde a concentração foi de 0,2 molar (Figuras 11 e 12 e Tabela 4). Por outro lado, concentrações acima deste valor resultaram no aumento da T_{ch} para valores em torno de 165-173°C e ausência do pico referente a T_{cc} . O aumento no grau de cristalinidade (χ_c) do PcPET para concentrações acima de 0,2 molar também foi observado. Isto evidencia que para um tempo de exposição de 30 minutos, concentração acima de 0,2 molar já pode ser suficiente para diminuir a massa molar do PcPET e resultar no aumento da velocidade de cristalização do mesmo.

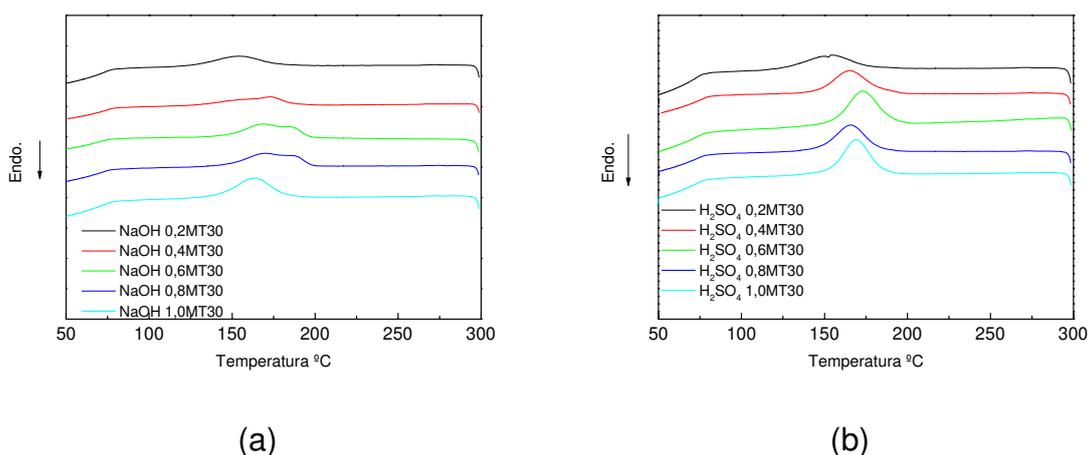


Figura 11 - Curvas de DSC, obtidas durante o resfriamento, do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H₂SO₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 30 minutos.

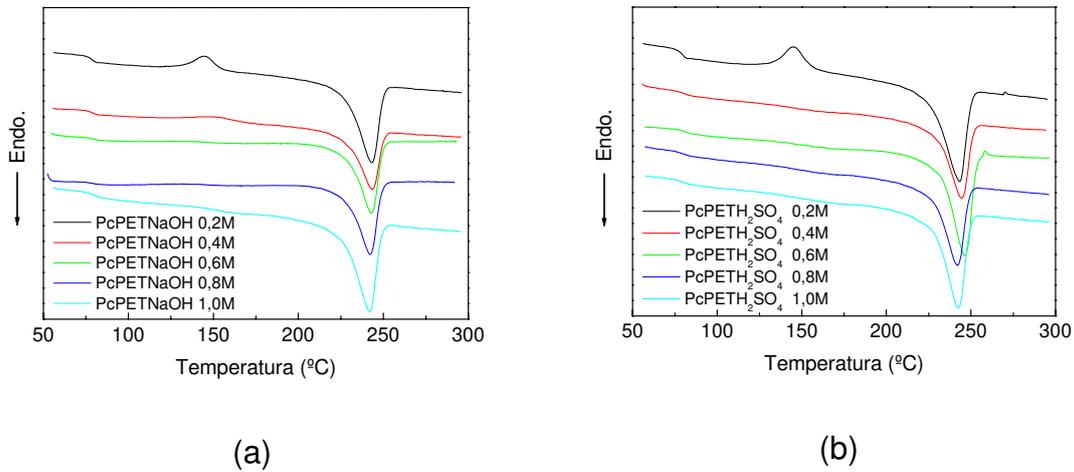
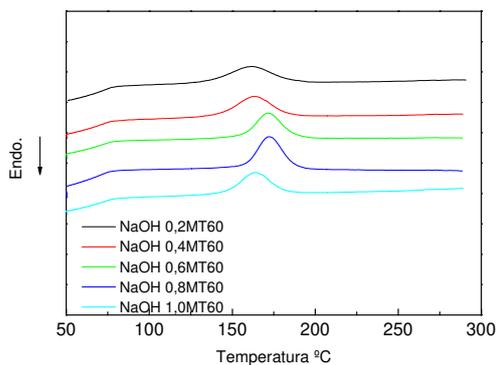


Figura 12 - Curvas de DSC, obtidas durante o segundo aquecimento, do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H₂SO₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 30 minutos.

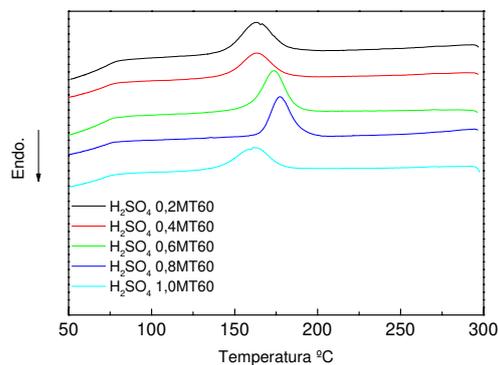
Tabela 4 - Dados das propriedades térmicas do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com o NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 30 minutos.

Propriedade	PcPET NaOH					PcPET H ₂ SO ₄				
	Concentração Molar					Concentração Molar				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
T _{ch} (°C)	154,3	172,3	168,8	169,7	164,5	153,9	165,3	173,1	165,8	168,9
ΔH _{ch} (J/g)	22,8	5,8	33,5	39,9	34,1	35,62	37,5	36,2	34,9	37,9
T _g (°C)	77	78	80	79	80	78	81	82	81	79
T _{cc} (°C)	143,9	-	-	-	-	145,0	-	-	-	-
ΔH _{cc} (J/g)	4,4	-	-	-	-	6,1	-	-	-	-
T _m (°C)	243,2	243,5	243,0	242,2	241,9	243,2	244,5	246,4	242,0	242,6
ΔH _m (J/g)	30,3	31,3	30,9	35,3	34,8	33,28	35,3	35,2	33,2	33,8
χ _c (%)	19,1	23,0	22,7	25,9	25,6	20,0	25,9	25,9	24,4	24,8

As curvas de DSC referentes ao PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química nas soluções de NaOH e H₂SO₄, por um tempo de exposição de 60 min, estão mostradas nas Figura 13 e 14. Observa-se que os picos característicos da temperatura de cristalização sob aquecimento (T_{cc}) estão ausentes e que os valores da temperatura de cristalização sob resfriamento (T_{ch}) se mantiveram em torno de 160-177°C (Tabela 5) para todas as concentrações estudadas. O grau de cristalinidade (χ_c) do PcPET para todas as concentrações estudadas foi superior ao apresentado pelo: (a) PcPET que não foi submetido a limpeza química, (b) PcPET submetido a limpeza química nas soluções de NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2; 0,4 e 0,6 molar por tempo de exposição de 10 minutos e (c) PcPET submetido a limpeza química nas soluções de NaOH e H₂SO₄ na concentração de 0,2 molar por tempo de exposição de 30 minutos. A cristalinidade do PET depende fortemente da estrutura molecular e das condições de cristalização (Firas & Dumitru, 2005). O aumento na cristalinidade é esperado quando a massa molar do PET diminui devido à diminuição dos contatos entre as cadeias (*chain entanglements*) e a facilidade das cadeias se dobrar em uma estrutura cristalina. Com base nestes resultados, podemos sugerir que o tempo de exposição de 60 minutos resultou em uma eficiente limpeza química, mas por outro lado provocou maior redução de massa molar do PcPET₁.

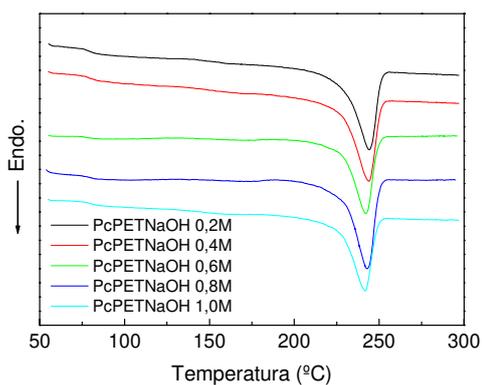


(a)

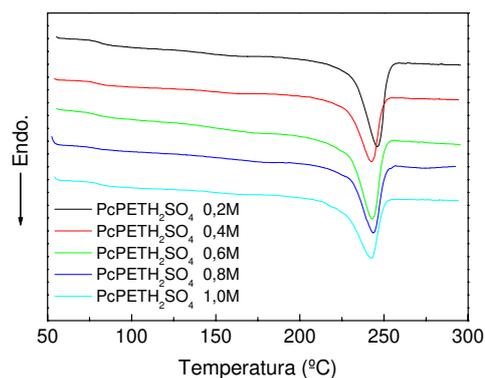


(b)

Figura 13 - Curvas de DSC, obtidas durante o resfriamento, do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H₂SO₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 60 minutos.



(a)



(b)

Figura 14 - Curvas de DSC, obtidas durante o segundo aquecimento, do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com: (a) NaOH e (b) H₂SO₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 60 minutos.

Tabela 5 - Dados das propriedades térmicas do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com o NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2 a 1,0 molar por um período de 60 minutos.

Propriedade	PcPET NaOH					PcPET H ₂ SO ₄				
	Concentração Molar					Concentração Molar				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
T _{ch} (°C)	161,6	162,8	171,8	172,3	164,0	163,0	163,2	173,7	177,3	161,2
ΔH _{ch} (J/g)	36,4	34,4	41,4	38,4	36,7	33,4	26,8	38,6	39,5	32,5
T _g (°C)	78	80	79	79	79	80	80	79	79	80
T _{cc} (°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ΔH _{cc} (J/g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T _m (°C)	244,8	243,9	242,1	242,8	241,7	246,0	242,4	242,9	243,6	242,7
ΔH _m (J/g)	32,9	33,8	38,1	32,6	32,3	32,3	27,4	37,9	32,9	32,4
χ _c (%)	24,2	24,8	28,1	24,0	23,7	23,7	20,2	27,9	24,2	23,8

4.2. Viscosimetria

As Tabelas 6, 7 e 8 mostram os valores da viscosidade relativa (η_r), viscosidade intrínseca ($[\eta]$), massa molar numérica média (M_n) e a massa molar ponderal média (M_w) do PET pós-consumo, proveniente de garrafas de refrigerante de Coca-Cola (PcPET₁), antes e após ter sido submetido à limpeza química com NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por períodos de 10 e 60 minutos e secagem à 180°C por 2 horas. Conforme Tabela 6, o PcPET₁ empregado neste estudo, possui um valor de $[\eta]$ inferior aquela apresentada por uma amostra de PET virgem grau garrafa que se encontra na faixa de 0,73-0,8 dL/g. Entretanto esse valor se encontra na mesma faixa dos reportados para embalagens de PET usadas para sucos, refrigerantes e água mineral que apresentaram viscosidade intrínseca de 0,70-0,77 dL/g (Mancini et al., 2004). Isto pode ser causado pela presença simultânea de umidade retida nos *flakes* de PcPET já que estes têm uma área superficial específica maior do que a dos grânulos (*pellets*) e de contaminantes. Traços de umidade e impurezas induzem o processo de cisão de cadeia que leva a uma redução na viscosidade e na massa molar média do PET reciclado. Esta diminuição é maior quando o PET pós-consumo é proveniente de depósitos heterogêneos onde se tem uma mistura de garrafas de várias cores e com elevados níveis de contaminação (Lin, 1983).

Tabela 6 - Viscosidade relativa (η_r), viscosidade intrínseca ($[\eta]$), massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderal média (M_w) do PET pós-consumo proveniente de garrafas de refrigerante coca-cola (PcPET).

Propriedade	PcPET
η_r	1,3956 ± 0,04
$[\eta]$	0,6978 ± 0,01
M_n	18904 g/mol
M_w	37807

Uma vez que a contaminação de PET pós-consumo é uma das principais causas de deterioração das propriedades físicas e químicas durante o reprocessamento (Giannotta et al., 1994), pressupõe-se que a diminuição da quantidade de contaminantes levará a um reciclado de melhor qualidade (Torres et al., 2000). Entretanto, dependendo do processo de limpeza empregado, o mesmo poderá não só atuar na remoção das impurezas mas, também catalisar a quebra hidrolítica da ligação éster gerando grupos terminais carboxílicos e grupos terminais hidroxila-éster (Figura 15). Conseqüentemente, o processo de limpeza do PET pós-consumo poderá induzir a cisão de cadeia que levará a uma redução na viscosidade intrínseca e na massa molar média do polímero.

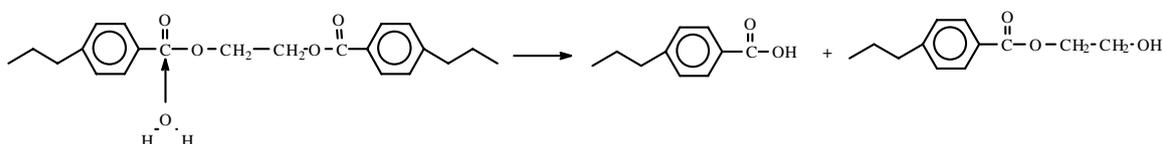


Figura 15 – Reação de hidrólise responsável pela redução de massa molar durante o processamento por fusão do PET (Torres et al., 2000)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7 fica evidenciado que a viscosidade relativa (η_r), viscosidade intrínseca ($[\eta]$), massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderal média (M_w) do PcPET₁, praticamente, não foram afetadas quando a limpeza química do polímero foi conduzida nas soluções de NaOH e H₂SO₄ com concentrações molares de 0,2 por um período de exposição de 10 minutos (Figuras 16 a, 17 a, 18 a). Por outro lado, a limpeza conduzida nas soluções de NaOH e H₂SO₄, com concentrações acima de 0,2 molar por 10 minutos, não só atuaram na remoção de contaminantes mas também na cisão de cadeia do polímero especialmente para o caso onde concentração de 1,0 molar foi empregada. O tempo de exposição de 60 minutos para limpeza química apresentou em todas as faixas de concentração, os menores valores de $[\eta]$, M_n e M_w , em ambos os meios reacionais (Tabela 8) (Figuras 16 b, 17 b, 18 b), quando comparados com o PcPET sem tratamento e com o PcPET exposto aos meios reacionais por 10 minutos em concentrações de até 0,6 molar. Observa-se também que os menores valores de $[\eta]$, M_n e M_w são apresentados pelo PcPET limpo com a solução de H₂SO₄. Estes resultados

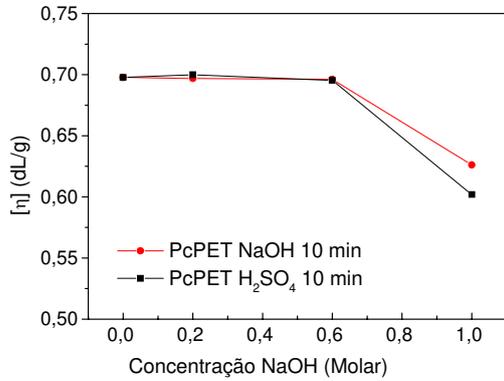
mostram que a limpeza química pode resultar na remoção de contaminantes sem levar a degradação do PcPET desde que conduzida em soluções de NaOH ou H₂SO₄ a baixas concentrações (0,2 molar) e por tempos de exposição curtos, menores que 10 minutos.

Tabela 7 relativa e viscosidade intrínseca do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por um período de 10 minutos.

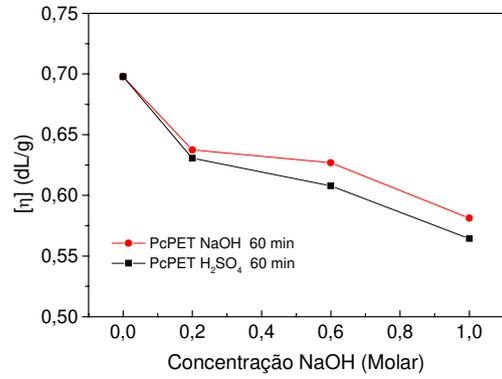
Propriedade	PcPET	PcPET ₁ NaOH			PcPET ₁ H ₂ SO ₄		
		Concentração Molar			Concentração Molar		
		0,2	0,6	1,0	0,2	0,6	1,0
η_r	1,3956	1,3950	1,3946	1,3506	1,3970	1,3940	1,3356
$[\eta]$	0,6978	0,6969	0,6962	0,6262	0,6999	0,6953	0,6019
M_n	18904	18865	18836	15999	18993	18799	15056
M_w	37870	37729	37672	31998	37985	37599	30111

Tabela 8 - Viscosidade relativa e viscosidade intrínseca do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por um período de 60 minutos.

Propriedade	PcPET	PcPET ₁ NaOH			PcPET ₁ H ₂ SO ₄		
		Concentração Molar			Concentração Molar		
		0,2	0,6	1,0	0,2	0,6	1,0
η_r	1,3956	1,3576	1,3511	1,3229	1,3534	1,3393	1,3126
$[\eta]$	0,6978	0,6374	0,6269	0,5812	0,6306	0,6079	0,5644
M_n	18904	16444	16027	14263	16175	15285	13633
M_w	37870	32887	32053	28526	32351	30569	27266

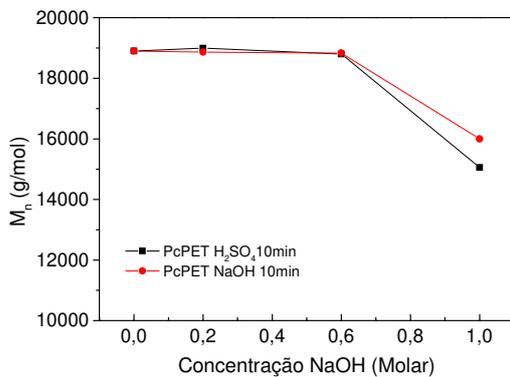


(a)

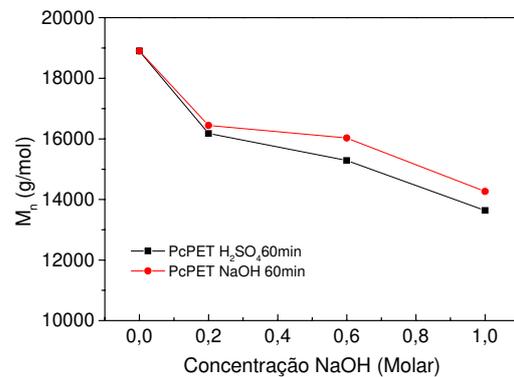


(b)

Figura 16 -Viscosidade intrínseca $[\eta]$ do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2, 0,6 e 1,0 molar por um período de: (a) 10 minutos e (b) 60 minutos.

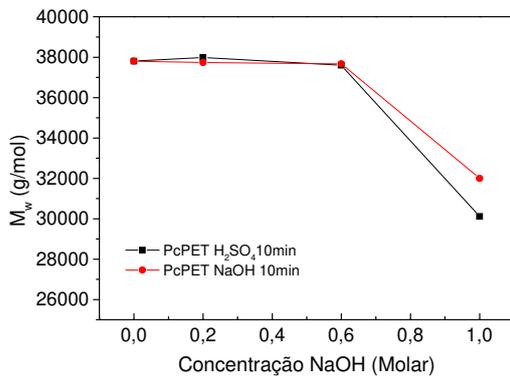


(a)

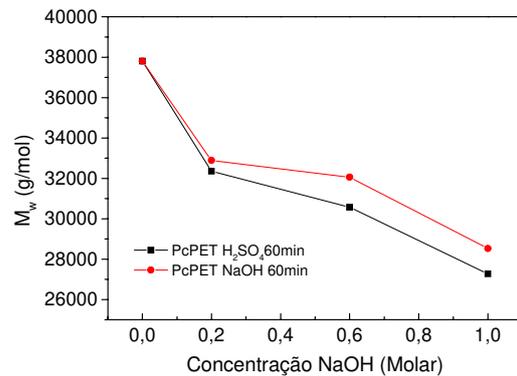


(b)

Figura 17 - Massa molar numérica média (M_n) do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2, 0,6 e 1,0 molar por um período de: (a) 10 minutos e (b) 60 minutos.



(a)



(b)

Figura 18 - Massa molar ponderal média (M_w) do PcPET₁ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH e H₂SO₄ nas concentrações de 0,2, 0,6 e 1,0 molar por um período de: (a) 10 minutos e (b) 60 minutos.

Destes dois meio reacionais, o hidróxido de sódio apresenta algumas vantagens, no que diz respeito à utilização em escala industrial, são elas:

- Soluções de hidróxido de sódio a 25 °C não são voláteis o que dispensa o uso de exaustores ou medidas de contenção de voláteis. Por outro lado, o ácido sulfúrico em função da sua alta volatilidade só pode ser manuseado em reatores fechados ou em equipamento com exaustão forçada (Shreve & Brink, 1967).
- As colas utilizadas para fixar os rótulos em embalagens PET são solúveis em meio básico. (EHRING, 1992).
- Os custos de implantação do hidróxido de sódio em escala industrial são menores que do ácido sulfúrico, em função do menor número de medidas de contenção (Shreve & Brink, 1967).
- O custo de obtenção de hidróxido de sódio é cerca de 400% menor que do ácido sulfúrico, isso se deve a matriz de obtenção e custo energético envolvido (Shreve & Brink, 1967).

- Os equipamentos não necessitam de revestimento anti-corrosão para trabalharem com o hidróxido de sódio, já no caso do ácido sulfúrico é necessário revestimento em epóxi ou tintas a base de chumbo (Shreve & Brink, 1967).

Em função destas vantagens, dos dados de DSC, viscosidade relativa (η_r), viscosidade intrínseca ($[\eta]$), massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderal média (M_w) terem apresentado um perfil semelhante ao PcPET sem tratamento para concentrações de até 0,6M, o hidróxido de sódio foi escolhido para ser testado em escala industrial, mantendo-se os mesmos parâmetros de concentração (0,2 M, 0,6M e 1,0 M) e tempos de 10 e 60 minutos exposição.

4.3. Propriedades Mecânicas do PcPET

A Tabela 9 apresenta os dados de propriedades mecânicas do PcPET sem tratamento. Os resultados de Módulo de Young e alongamento se encontram na mesma faixa dos dados relatados por Torres et al. (2000). A Tabela 10 apresenta os dados de propriedade mecânica do PcPET₂ submetido a tratamento químico com hidróxido de sódio em diferentes concentrações e tempos de exposição. As propriedades mecânicas do PcPET₂ submetido à limpeza química, nas concentrações de 0,2 e 0,6 molar, com tempo de exposição de 10 min apresentaram valores semelhantes ao do PcPET sem tratamento. Mas o PcPET₂ tratado com a concentração de 1,0 molar e tempo de exposição de 10 minutos e todos com exposição de 60 minutos, apresentaram as menores médias do Módulo de Young (1543), fato atribuído às reações de hidrólise que levam cisão de cadeias principalmente na região das moléculas que participam de mais de uma lamela cristalina (moléculas atadoras), pois uma massa molar menor leva a uma redução das moléculas atadoras, provocando deteriorização na resistência. A reação de cisão pode ser observada pela redução de massa molar do polímero.

Como este foi um teste realizado em escala industrial, é possível que a degradação tenha sido mínima, refletindo em pequenas variações nas propriedades mecânicas, para confirmar esta degradação seriam necessárias determinação de viscosidade e massa molar.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas do PET pós-consumo proveniente de garrafas de refrigerante coca-cola (PcPET).

Propriedade	PcPET
Módulo de Young (MPa)	1836 (± 103)
Resistência à tração (MPa)	58,69 ($\pm 1,92$)
Alongamento na ruptura (%)	4,90 ($\pm 0,09$)

Tabela 10 - Propriedades mecânicas do PcPET₂ que foi submetido a uma limpeza química com NaOH nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por 10 e 60 minutos.

Propriedade	PcPET NaOH 10 minutos			PcPET NaOH 60 minutos		
	Concentração Molar			Concentração Molar		
	0,2	0,6	1,0	0,2	0,6	1,0
Módulo de Young (MPa)	1917 (± 52)	1864 (± 63)	1543 (± 103)	1619 (± 151)	1602 (± 117)	1597 (± 167)
Resistência à tração (MPa)	57,63 ($\pm 0,70$)	57,75 ($\pm 0,42$)	57,21 ($\pm 2,44$)	58,12 ($\pm 1,27$)	58,00 ($\pm 1,41$)	57,37 ($\pm 1,67$)
Alongamento na ruptura (%)	4,77 ($\pm 0,09$)	4,77 ($\pm 0,37$)	5,24 ($\pm 0,14$)	5,16 ($\pm 0,17$)	5,20 ($\pm 0,18$)	5,12 ($\pm 0,22$)
Aspecto do corpo de prova	Transp.	Transp.	Transp.	Transp.	Transp.	Transp.

Observa-se que as propriedades mecânicas de forma geral não sofreram variações significativas, o que está de acordo com os dados de massa molar e de certa forma com os dados de Nemboori & Haith (1968), que dizem que as propriedades mecânicas sofrem variação a partir de perda de massa superior a 40% na degradação, embora este estudo tenha sido realizado em fibras.

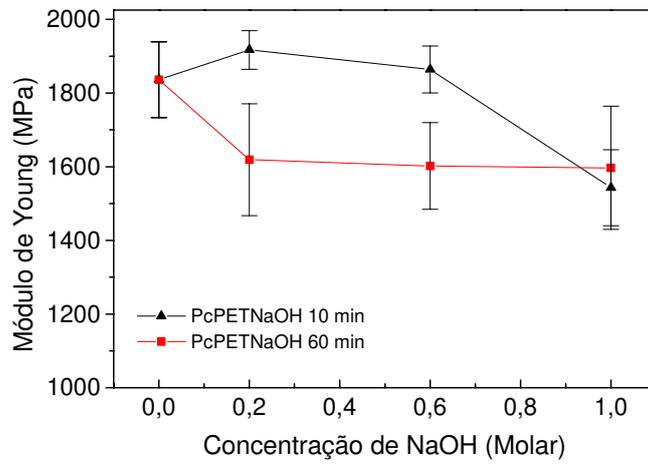


Figura 19 - Módulo de Young do PcPET₂ antes e após limpeza química com NaOH nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por um período de 10 e 60 minutos.

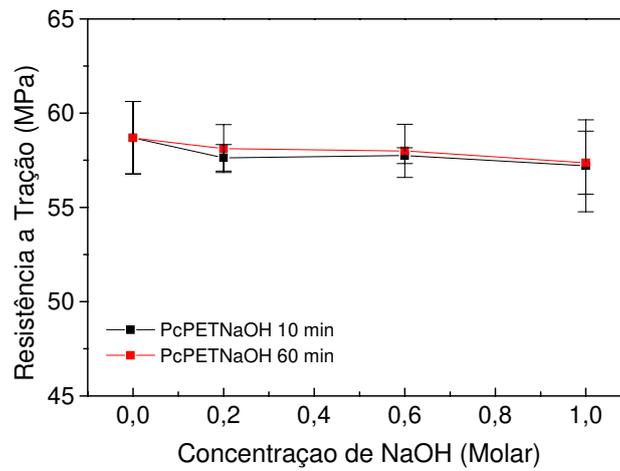


Figura 20 - Resistência à tração do PcPET₂ antes e após limpeza química com NaOH nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por um período de 10 e 60 minutos.

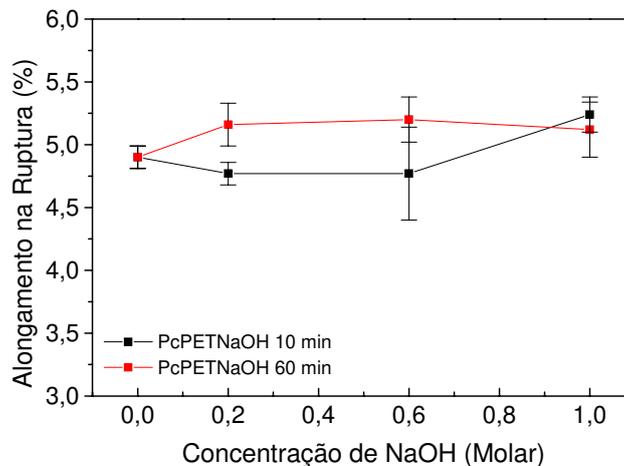


Figura 21 - Alongamento na ruptura do PcPET₂ antes e após limpeza química com NaOH nas concentrações de 0,2; 0,6 e 1,0 molar por um período de 10 e 60 minutos.

4.4 Espectrofotometria UV-Visível

As Figuras 22 e 23 apresentam as curvas de absorbância na região do UV-visível do PcPET sem tratamento e do PcPET₂ submetido a tratamento de limpeza com hidróxido de sódio nas concentrações de 0,2 e 1,0 molar, com tempos de exposição de 10 e 60 minutos. Segundo Marques (2003), a espectroscopia UV-vis pode ser utilizada para determinar o índice de amarelecimento de polímeros, porém, existem equipamentos específicos para esse fim que são usados com maior frequência pela indústria de processamento. Conforme a Figura 22 é possível observar um pico de absorção no comprimento de onda de 676 nm, esta é uma região no visível compreendida entre a região do amarelo e do vermelho, que reflete o amarelecimento do PcPET₂. Os PcPET₂ expostos à concentração de limpeza de 1,0 molar, apresentaram as maiores absorções nesta região que o PcPET sem tratamento, o que evidencia uma maior degradação da cadeia polimérica. Estes dados podem ser confirmados por medidas de DSC, propriedade mecânica e viscosimetria. O PcPET₂ tratado com solução alcalina na concentração de 0,2 molar com exposição de 10 minutos, apresentou um pico de absorção menos intenso que o PcPET sem tratamento, o que reflete um menor nível de contaminação do PcPET, e segundo Giannotta et

al. (1994) o nível de contaminação é uma das principais causas de deterioração das propriedades físicas e químicas durante o reprocessamento. A diminuição da quantidade de contaminantes deverá levar a um reciclado de melhor qualidade (Torres et al. 2000). Estes resultados estão de acordo com os dados de DSC, propriedades mecânicas e viscosimetria do PcPET₁, que para uma condição de limpeza química semelhante não apresentaram redução de suas propriedades.

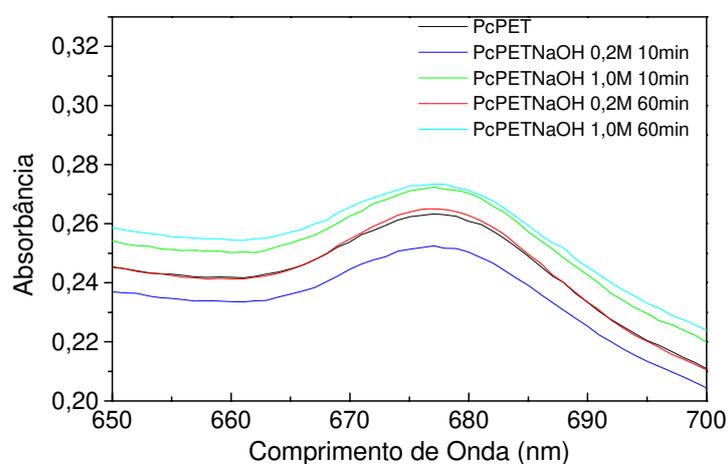


Figura 22 - Curvas de absorvância na região do visível do PcPET₂ tratado com NaOH nas concentrações de 0,2 e 1,0 molar por um período de 10 e 60 minutos.

Na Figura 23 o PcPET₂ tratado com a solução alcalina de 1,0 molar e tempo de exposição de 60 minutos foi o que apresentou maior absorção na região de 400 nm em relação ao PcPET sem tratamento. De acordo com Edge (1991), esta absorção deve-se principalmente a presença de quinona e diquinona formados durante um processo de degradação.

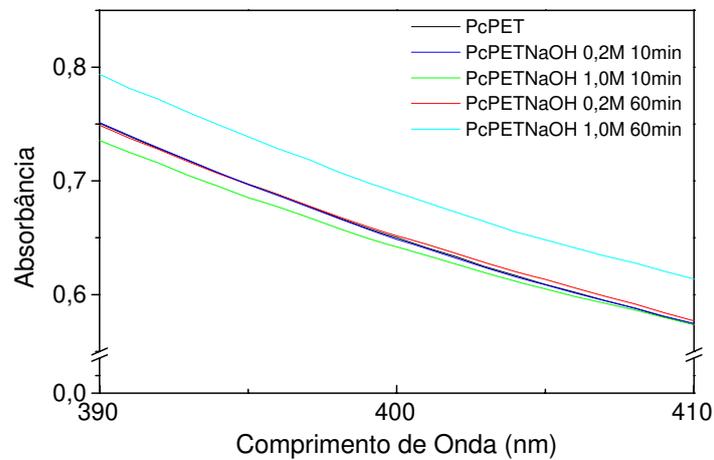


Figura 23 - Curvas de absorvância na região de 400 nm do PcPET₂ tratado com NaOH nas concentrações de 0,2 e 1,0 molar por um período de 10 e 60 minutos.

4.5 Filtração do PcPET

Um dos efeitos da contaminação nos polímeros pós-consumo é o baixo rendimento da filtração pós-extrusão, pois as telas de filtração evidenciam os contaminantes presentes no polímero que não foram removidos durante o processo de lavagem. A fim de averiguar a eficiência na remoção de contaminantes do meio reacional hidróxido de sódio, uma vez que este não provocou degradação significativa no PcPET₁ e PcPET₂ foi feito um teste de limpeza em escala piloto, para obtenção de dados de eficiência de remoção de contaminantes inorgânicos. Foi então executado o tratamento químico em três toneladas de flakes PcPET₃ provenientes de aterros, diferentemente das outras amostras esta era constituída de diversas marcas de refrigerante e sucos e com diferentes níveis de contaminação. Conforme descrito anteriormente, a solução de limpeza estava na concentração de 0,1 molar e o PcPET₃ foi exposto por 15 minutos à solução de limpeza, sendo a temperatura do meio reacional mantida em torno de 80°C. A limpeza química realizada nestas condições resultou em um aumento na vida útil das telas de filtração (malha de 200 mesh) de 4 horas para 26 horas, um aumento equivalente a 650%. Posteriormente as telas de filtração foram submetidas a um processo de queima a 900 °C, para obtenção dos

contaminantes inorgânicos depositados no elemento filtrante. Conforme visualizado (Figura 24), a menor quantidade de impurezas (1,8 gramas) foi encontrada na tela do PcPET₃ tratado com a solução de hidróxido de sódio (Figura 24 a). A mostra de PcPET₃ tratado apenas com surfactante, apresentou em sua tela de filtração cerca de 9,9 gramas de cinzas (Figura 24 b), evidenciando que o tratamento químico reduz em 82% os contaminantes inorgânicos.



(a)



(b)

Figura 24 – Cinzas após 6 horas de filtragem para (a) PcPET₃ tratado quimicamente e (b) PcPET₃ tratado apenas com surfactante.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho a remoção de contaminantes e seus efeitos nas propriedades físicas do PET, após limpeza com soluções de hidróxido de sódio e ácidos sulfúrico, foram analisados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), viscosimetria, ensaios mecânicos (tração), espectroscopia UV-Vis e filtração do PET fundido.

5.1 Efeito do meio reacional de limpeza

As amostras de PcPET₁ que foram expostas aos meios reacionais de limpeza, hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, não apresentaram variação significativa entre os meios, nas transições térmicas e nos resultados de massa molar, num mesmo tempo de exposição e concentração.

5.2 Efeito da concentração do meio reacional e do tempo de exposição

Para tempos de exposição de 10 minutos a T_g e a T_m praticamente não foram afetadas pela concentração da solução para concentrações abaixo de 0,6 molar. Para concentrações acima de 0,6 molar a houve um aumento da T_{ch} e do aumento do grau de cristalinidade, estes aumentos podem ser atribuídos à redução de massa molar do polímero.

No tratamento de limpeza realizado por 30 minutos, apenas a concentração de 0,2 molar apresentou transições térmicas na mesma faixa do PcPET sem tratamento. Para concentrações acima de 0,2 molar houve um aumento da T_{ch} e do grau de cristalinidade. Isso evidencia que o tempo de exposição pode resultar não só na remoção de contaminantes, mas também na redução da massa molar.

O tempo de exposição de 60 minutos apresentou aumento da temperatura de cristalização sob resfriamento e grau de cristalinidade em todas as faixas de concentração estudadas. Com base nestes resultados, o tempo de exposição de 60 minutos pode ter resultado em uma maior limpeza química, não significando, no entanto uma reciclagem eficiente, pois uma reciclagem adequada não afeta as propriedades do reciclado.

O amarelecimento do PcPET₂ foi mais intenso nas amostras submetidas à concentração de 1,0 molar de hidróxido de sódio, nos tempos de exposição de 10 e 60 minutos, quando comparados com o PcPET sem tratamento. Apenas o PcPET₂ exposto à solução alcalina 1 molar por 60 minutos apresentou maior intensidade de absorção maior que o PcPET sem tratamento, na região de 400 nm, que deve-se principalmente a presença de quinona e diquinona formados durante um processo de degradação.

5.3 Efeito na filtração

A filtração do PcPET₃ evidencia o caráter de remoção de contaminantes particulados presente da superfície do polímero, o aumento na vida útil das telas de filtração demonstram que a limpeza química com hidróxido de sódio é eficiente na remoção deste tipo de contaminante.

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

As sugestões para pesquisas futuras são:

- Estudo de outros meios reacionais de limpeza
- A influencia da temperatura do meio reacional no processo de remoção de contaminantes.
- O uso de meios reacionais na presença de agente de redução de tensão superficial da água (surfactantes)

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, P.E.M. & PATRICK, C.R. **Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions**. Ed. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1974, 596p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **Standard Guide For The Development of Standards Relating to the Proper Use of Recycled Plastics / D5033-90**, Philadelphia, v. 8.3, p. 307-309.1991.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) / ASTM D4603**, Philadelphia, v. 8.1, 1994.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Dilute Solution Viscosity of Polymers / ASTM D 2857**, Philadelphia, v. 8.1, 1994.

BALARA, A. & VERDU, J. Physical Aspects of the Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 26, p. 361-374, 1989.

BALIGA, S. & WONG, W.T. – Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Post-consumer Soft-Drink Bottles. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, p. 2071-2082, 1989.

BELLO, Douglas Rodrigues. – **O plástico na Embalagem Alimentícia: uma contribuição à identificação de fatores que influenciam seu desenvolvimento**. 1999, 207 p. Dissertação (Mestrado em Administração de Empresas). Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo-SP.

BERKOWITZ, S. Viscosity-molecular weight relationships for poly(ethylene terephthalate) in hexafluoroisopropanol-pentafluorophenol using SEC-LALLS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, p. 4353-4361, 1984.

BILLMEYER, F.W. Methods for estimating intrinsic viscosity. **Journal of Polymer Science**, v. 4, p. 83-86, 1949.

BUXBAUM, L.H. Degradation of Poly(ethylene terephthalate). **Angew. Chem. International Edition**, v. 7, p.182-190,1968.

CALDICOTT R.J. The basics of stretch blow molding PET containers. **Plast Eng.** v. 35, p.35-43. 1999

CAMPANELLI, J.R.; COPER, D.G.; KAMAL, M.R. Catalyzed Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate Melts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 53, p.585-991, 1994.

CARDI N, PO R, GIANNOTTA G. Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2,bis(2-oxazoline). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, p.1501–1510,1993

CHEN, J.W. & CHEN.L.W. The Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, p.35-40, 1999.

COBBS, W.H. & BURTON, R.L. Crystallization of Poly(ethylene Terephthalate). **Journal of Polymer Science**, v.10, p. 275, 1953.

COLLINS, M.J. & ZERONIAN S.H. – The Molecular Weight Distribution and Oligomers of Sodium Hydroxide Hydrolyzed Poly (ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v.45, p. 797-804, 1992.

COLLINS, M.J. ZERONIAN, S.H. ; SEMMELMEYER, M. The Use of Aqueous Alkaline Hydrolysis to Reveal the Fine Structure of Poly (ethylene terephthalate) Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, p.2149-2162, 1991.

DEMERTZIS P.G.; JOHANSSON F.; LIEVENS C.; FRANZ R.; Studies on the development of a quick inertness test procedure for multi-use PET containers-sorption behaviour of bottle wall strips. **Pack Technol Sci.** v. 10, p.45–58,1997

EDGE M.; HAYES M.; MOHAMMADIAN M.; ALLEN N.S.; JEWITT T.S.; BREMS K.; JONES K. Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. **Polym Degrad Stab.** v. 32, p131–53, 1991.

EHRING, R.J. **Plastics Recycling: Products and Processes.** 2^a ed., New York, Hanser Publishers, 1992, 289 p.

ELLISON, M.S. et al. Physical Properties of Poliéster Fibers Degraded by Aminolysis and by Alkaline Hydrolysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 247-257, 1982.

FAMECHON R. Separation of poly(vinyl chloride) from poly(ethylene terephthalate) by micronyl process. **Macromol Chem. Macromol Symp**, v. 57, p.95–102, 1992.

FARAHAT M.S.; ABDEL-AZIM A.A.; ABDEL-RAOWF M.E.; Modified unsaturated polyester resins synthesized from poly(ethylene terephthalate) waste, 1. Synthesis and curing characteristics. **Macromol Mater Eng**, v.283, p.1–6, 2000.

FECHINE, G.J.M.; RABELLO, M.S.; SOUTO MAIOR, R.M.; CATALANI, L.H. Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers. **Polymer**, v. 45, p.2303-2308, 2004.

FIRAS A. & DUMITRU P. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1453–1477, 2005.

GIANNOTTA G.; PO G.; CARDI N. Processing effects on poly(ethylene terephthalate) from bottle scraps. **Polym Eng Sci** v. 34, p.1219, 1994.

GIANNOTTA, G.; PO G.; CARDI N. Processing effects on poly(ethylene terephthalate) from bottle scraps. **Polym Eng Sci**, v.34 p.1219, 1994.

GOTTESMAN R.T. Separation of poly(vinyl chloride) from poly(ethylene terephthalate) and other plastics using automatic sortation devices. **Makromol Chem, Macromol Symp**. v. 57, p.133–143,1992

HART, J.W. **Química Orgânica**. Ed. Guanabara. Rio de Janeiro-RJ, 1991, 320p.

HOLMER, S.S & ZERONIAN, S.H. Surface Área of Aqueous Sodium Hydroxide Hydrolized High-Speed Spun Poly (ethylene terephthalate) Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 55, p. 1573-1581, 1995.

HUBERT, F.; DURAN, G.; TERSAC, G.. Equilibria in the Alcoholysis Reactions of Terephthalic Esters and Chemical Valorization of Polyethylene terephthalic Waste. I. Equilibrium Constants Determination. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, p. 329-340,1999.

LA MANTIA, F. P. & VINCI. – Recycling poly(ethyleneterephthalate). **Polymer degradation and Stability**, v.45, p. 121-125, 1994.

LIN, C.C. The rate of crystallization of poly (ethylene terephthalate) by differential scanning calorimetry. **Polymer Engineering and Science**, v. 23, p. 113,1983.

MANCINI, S.D. **Estudos de hidrólise de PET pós-consumo no estado sólido visando a reciclagem química. 2001, 397p. Tese de Doutorado.** Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP.

MANCINI, S.D.; MATOS, I.G.; ALMEIDA R.F. Variação da Viscosidade intrínseca do poli(tereftalato de etileno) de embalagens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 14, p.69-73, 2004.

MARQUES, G. A. **Separação de PVC e PET para reciclagem.** 2003, 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

McMAHON, W. et al. Physical Properties Evaluation of Compounds and Materials: DegradatioStudies of Polyethylene Terephthalate. **Journal of Chemical Engineerig Data**, v.4, p. 57-59,1959.

MENATTO, C.; FUKAI, C.; SILVEIRA, D.; TADA, K.; CAMACHO, M. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2006. **Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais**. p. 80-95, 2007.

NAMBOORI,C.G.G; HAITH M. Steric Effects in the Basic Hydrolysis of Poly (ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 12, p. 1999-2005, 1968.

NIU, Shouhura et al. Influence of a Quarernary Ammonium Surfactant on Alcaline Hydrolysis of Heat-Set Poly (ethylene terephthalate) Fibers. **Textile Research Journal**, v. 65, p. 771-775, 1995.

OKU, A.; HU, L.C.; YAMADA, E. – Alkali Decomposition of Poly (ethylene terephthalate) with Sodium Hydroxide in Nonaqueous Ethylene Glycol: A Study on Recycling of Terephthalic Acid and Ehylene Glycol. **Journal of Applied Polymer Science**, v.34, p. 595-601, 1997.

PACHECO, E.B. **As etapas da reciclagem de PET e o seu crescimento no Brasil.** <http://www.niead.ufri.br/artigoelen6.htm>. Página consultada em Dezembro 2006.

PACI, M.; LA MANTIA, F. P. **Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate.** *Polymer Degradation and Stability*. v. 63, p.11-14, 1999.

PASZUN, D & SPYCHAJ, T. – Chemical Recycling of Poly (ethylene terephthalate) – **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 1373-1383,1997.

PATENT US 005330581 – **Use of caustic and surfactant as a cleaner for recycled plastic.** 19, Jul. 1994.

PAWLAK A, PLUTA M, MORAWIEC J, GALESKI A, PRACELLA M. Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate). **European Polymer Journal**, v.36 p. 1875–1884, 2000.

RABELLO, M. S. & WRITE, J. R. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene – II. Re-crytallization of degraded molecules. **Polymer**, v.38, p.6389-6399, 1997.

RAMSDEM, J. & PHILIPS, J.A. Factors Influencing the Kinetics of the Alkaline Depolymerization of Poly (ethelene terephthalate). **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 67, p. 131-136, 1996.

RAVENS, D.A.S. The Chemical Reactivity of Polyethylene Terephthalate: Heterogeneous Hydrolysis by Hydrochloric Acid. **Polymer** , v. 1, p. 375-383, 1960.

REICH, L. & STIVALA,S.S. – **Elements of Polymer Degradation.** Ed. McGraw Hill, Nova Iorque, 1971, 361 p.

SCHEIRS J. **Polymer recycling, science, technology and application.** Ed. John Wiley and Sons Ltd, 1998, 600 p.

SHAPIRO, S. & GURVICH,Y. **Analytical Chemistry** Ed. Mir Publishers, Moscou, 1972, 559 p.

SHREVE, R.N. & BRINK, J.A. **Chemical Process Industries.** Editora Mir Publishers, EUA, 1967, 717 p.

Site : www.eastman.com . Página consultada em Janeiro 1999.

Site : www.abipet.org.br. Página consultada em Janeiro 2008.

Site : www.demet.ufmg.br. Site do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Página consultada em maio de 2007.

Site: <http://www.pacia.org.au>. Site da Pacia National Plastics Recycling Survey. Página consultada em Julho de 2002.

Site: <http://www.plastico.com.br/revista/p342/reciclagem4.htm>. Página consultada em Agosto de 2007.

Site: www.anvisa.gov.br. Site da Agência Nacional de Vigilância Sanitária Instituto do PVC. Página consultada em Março 2008.

Site: www.cempre.org.br. Associação empresarial dedicada à promoção da reciclagem e gestão integrada do lixo. Página consultada em Janeiro 2008.

Site: www.ibge.gov.br. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Página consultada em Fevereiro de 2007.

Site: www.institutodopvc.org. Site do Instituto do PVC. Página consultada em Junho 2007.

Site: www.reciclaveis.com.br. Portal da Reciclagem e Meio Ambiente na Internet. Página consultada em Julho 2007.

Site: <http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/43324.html>. Página consultada em março de 2007.

STARKWEATHER, H.W.; ZOLLER, P.; JONES, G.A. The heat of fusion of Poly (ethylene terephthalate). **J. Polym. Sci., Polym. Phys.**, v.21, p.295, 1983.

THRONE J.L. Effect of recycle on properties and profits, algorithms. **Adv Polym Technol.** v. 7, p. 347, 1987.

TORRES, N.; ROBIN, J.J.; BOUTEVIN, B. Study of Thermal and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Poly(ethylene terephthalate) Before and After Injection Molding. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 2075-2080, 2000.

VOGEL, Arthur I. **Textbook of Practical Organic Chemistry**. 5^a Ed, Longman Scientific and Technical, Essex, 1991, 1514 p.