

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TERMOQUÍMICO EM PET PÓS-CONSUMO NO SEU GRAU DE CRISTALINIDADE

Leticia S. Hamester¹, Aline D. Gabbardo², Harald F. Wachter.³, Ruth M. C. Santana^{4*}

^{1,2,3,4*} Universidade Federal Grande do Sul - UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre-RS
^{4*} ruth.santana@ufrgs.br

RESUMO. Uma das embalagens plásticas descartáveis mais encontradas no resíduo municipal é o poli-(tereftalato de etileno), PET, o que leva a formação de grandes volumes deste resíduo, portanto se faz necessário a reutilização e/ou reciclagem deste material. No processo de reciclagem, a limpeza deste resíduo torna-se uma etapa essencial. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é avaliar e quantificar a influência do tratamento termo-químico do PET pós-consumo nas suas propriedades estruturais. Flocos de PET pós-consumo foram tratadas quimicamente com soluções de 0,5; 1,0 e 2,0% em massa de NaOH à 25°C e a 60°C. Resultados da caracterização térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram que a amostra de PET tratada com 2% a 60°C apresentou maiores modificações estruturais quando comparada com a sem tratamento, pelo aumento do grau de cristalinidade e densidade de 68,5% e 1,35 g/cm³ respectivamente.

Palavras-chave: PET, reciclagem, cristalinidade, tratamento térmico, tratamento químico, NaOH

Influence of thermo-chemical treatment of post-consumer PET in its cristalinity grade

ABSTRACT. One of the most disposable plastic packages founded at municipal residues is poly(terephthalate ethylene), PET, that results in a big volume of this residue, therefore, it is necessary to reuse and/or recycle this material. For the recycling process the cleaning of all the residues in PET it's an essential stage. Therefore, the aim of this work is to evaluate and to quantify the influence of the thermo-chemical treatment of post-consumer PET in its structural properties. Post-consumer PET flakes were chemical treated with 0,5; 1,0, and 2,0% w/w NaOH solutions at 25°C and 60°C. Results of the differential exploratory calorimeter (DSC) characterization showed that the PET's sample with higher structural modifications was the treated with 2% at 60°C, when compared with the sample without treatment. This sample showed an increasing of cristalinity and density, 68,5% and 1,35 g/cm³.

Keywords: PET, recycling, cristalinity, thermal treatment, chemical treatment, NaOH

Introdução

O politereftalato de etila, ou PET, é um poliéster termoplástico, formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol.

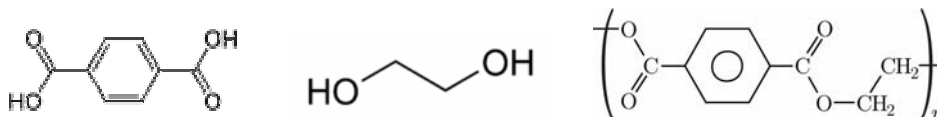


Figura 1: Estrutura química do ácido tereftálico, do etileno glicol e do PET.

Devido as suas características como, alta resistência mecânica (impacto) e química, o PET encontra-se entre os polímeros mais consumidos no dia a dia. Por ter excelente barreira para gases e odores, além de um peso muito menor que embalagens tradicionais, o PET é

amplamente utilizado como recipiente para indústria de bebidas (ABIPET). Suas aplicações mais comuns são: garrafas de refrigerantes, produtos farmacêuticos, produtos de limpeza, mantas de impermeabilização, fibras têxteis, entre outros.

O PET chegou ao Brasil em 1988, sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil. A partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, principalmente para os refrigerantes e garrafas de água mineral. Segundo dados da ABIPET [1] no ano 1994 o consumo para embalagens de PET era de 80.000 toneladas, cinco anos depois triplicou esse valor e no ano 2007 atingiu um consumo de 432.000 toneladas. Atualmente o PET está presente nos mais diversos produtos.

Como a maioria das embalagens de PET são descartáveis, e em vista das enormes quantidades utilizadas, surge a necessidade de reciclagem do material. Esta é uma questão que envolve a sociedade como um todo: consumidores, política municipal, indústria e pesquisadores.

O PET pode ser reciclado de três maneiras diferentes: reciclagem química, reciclagem mecânica e reciclagem energética, sendo a mecânica a mais praticada pela sua simplicidade e viabilidade econômica quando comparada com os outras, isto porque este processo consiste na conversão dos descartes plásticos pós-consumo em grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros produtos, como vassouras, solados, pisos, mangueiras, componentes de automóveis, fibras, embalagens não-alimentícias, etc. (PLASTIVIDA) [2]. Segundo dados da ABIPET a reciclagem do PET pós-consumo aumentou exponencialmente de 13 toneladas no ano 1994 a 231 toneladas no ano 2007, como pode ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 1: Histórico da reciclagem de PET no Brasil (fonte ABIPET¹).

Ano	Reciclagem pós-consumo (ktoneladas) / índice
1994	13 / 18,8%
1995	18 / 25,4%
1996	22 / 21,0%
1997	30 / 16,2%
1998	40 / 17,9%
1999	50 / 20,42%
2000	67 / 26,27%
2001	89 / 32,9%
2002	105 / 35%
2003	141,5 / 43%
2004	167 / 47%
2005	174 / 47%
2006	194 / 51,3%
2007	231 / 53,5%

Com o objetivo de aprimorar as técnicas de reciclagem do PET, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos. Entre estes estudos estão o tratamento térmico e tratamento químico do PET (com NaOH, detergente entre outros) [3, 4]. A hidrólise do PET com soda vem sendo amplamente estudada, onde esta reação tem como produto o ácido tereftálico, baseando-se na reversibilidade da reação de polimerização do material em questão, obtendo-se novamente os monômeros que o originaram podendo ser recuperados e purificados para posteriores polimerizações [5, 6]. Trabalhos realizados nesta área de estudo mostram que a despolimerização do PET só atinge rendimentos significativos quando utiliza-se concentrações elevadas de soda, altas temperaturas ou pressões [5, 7].

Na indústria de reciclagem de PET a etapa de lavagem das embalagens é de grande importância para eliminação de resíduos e os adesivos utilizados que são um grande problema no material após reprocessado caso não sejam eliminados. Neste processo de lavagem a reação de hidrólise ocorre apenas superficialmente e é considerada uma forma de tornar a reciclagem de PET mais limpa, resultando em um produto com maior valor agregado e bem próximo do material virgem. Além disso, o ataque da superfície do PET pode ser empregado para alterar a sua densidade conforme a necessidade de separá-lo de outros materiais plásticos.

Em estudos como estes, que visam aprimorar os processos de reciclagem deste e dos demais polímeros, é sempre de grande importância monitorar o efeito que tais procedimentos terão sobre as propriedades dos materiais, pois isto dependerá quantas vezes o polímero poderá ser reprocessado.

Quando estes procedimentos afetam a distribuição de massa molar destes polímeros e, conseqüentemente, todas as demais propriedades do material, ele não mais produzirá produtos com bom desempenho para as aplicações a que se destinaria se sua cadeia mantivesse-se sempre intacta.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é avaliar e quantificar a influência do tratamento termo-químico do PET pós-consumo na etapa da limpeza sobre suas propriedades estruturais.

Experimental

Materiais

O PET pós-consumo utilizado neste estudo foi proveniente de garrafas de água mineral de cor azul (5L). Para o tratamento de lavagem utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH), da empresa Vetec química fina Ltda.

Tratamento químico

O PET pós-consumo foi moído no moinho de facas na forma de flakes, com tamanho médio de 1cm de lado. Estas amostras foram lavadas durante 30 minutos com 3 tipos de concentrações de uma solução de NaOH (0,5%; 1,0%; 2,0% m/m). O tratamento em cada uma das concentrações foi realizado na temperatura ambiente (25°C) e a de 2% de NaOH também foi realizado à 60°C como mostrada na Tabela 2. Após a lavagem, os flakes foram enxaguados até o seu pH baixar para aproximadamente 7. O processo de secagem foi realizado em estufa a uma temperatura de 60°C por 3 horas.

Tabela 2: Simbologia das amostras tratadas em diferentes condições de limpeza.

Amostra	Temperatura (°C)	NaOH (%m/m)
PET*	25	0,0
A1	25	0,5
B1	25	1,0
C1	25	2,0
C2	60	2,0

* PET pós-consumo sem tratamento.

Caracterização

O PET antes e após-tratamento foi caracterizado através de suas propriedades: física (densidade) e térmica. A densidade foi mensurada pelo método da picnometria baseado na norma ISO 1183-1:2004(E), cujo solvente usado é o álcool etílico (Fradera et al., 2009; Mancini et al, 2004). Para a análise térmica foi usado calorímetro exploratório diferencial (DSC) da TA Instrument, com taxa de aquecimento de 10°C/min, no intervalo de temperatura ambiente até 300°C, e em ambiente inerte de nitrogênio.

Resultados e Discussão

Influência do tratamento químico

O estudo da influência do tratamento químico no comportamento térmico das amostras de PET pós-consumo pode ser observado através da análise das curvas obtidas por DSC conforme a Figura 1. As análises realizadas envolvem a comparação das curvas das amostras de PET tratadas quimicamente à temperatura ambiente a diferentes concentrações. Para efeito comparativo amostra do PET pós-consumo sem tratamento químico foi usada como padrão.

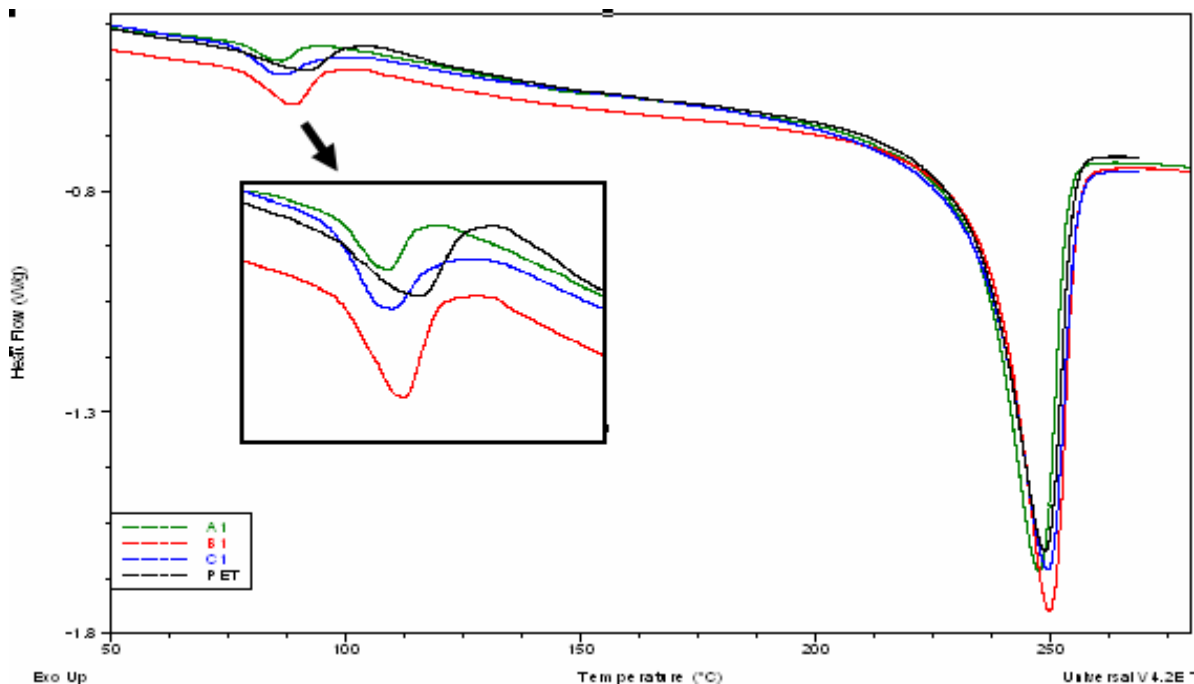


Figura 1: Curvas de DSC do PET sem e com tratamento químico de NaOH a 25°C.

A amostra A1 tratada com 0,5% de NaOH apresenta pouca variação das propriedades térmicas em relação ao PET padrão que pode ser considerado desprezível. Isso pode ser devido à menor temperatura de tratamento e à baixa concentração em que é conduzida a reação de hidrólise não diferenciando-a significativamente da amostra sem tratamento.

As diferenças mais significativa no acréscimo nos valores do grau de cristalinidade e da Tg do PET são apresentadas pela amostra B1 (NaOH 1%), onde a reação ocorre de maneira efetiva. Ao elevar a concentração do NaOH para 2% provoca-se uma diminuição destas propriedades pela maior agressividade do meio em que a reação de hidrólise é conduzida.

A Tabela 3 apresenta os valores das propriedades térmicas referentes às amostras avaliadas, onde pode ser observado que o aumento da concentração da solução de NaOH, influencia no ligeiro aumento da temperatura de transição vítrea (Tg), a temperatura de fusão e entalpia de fusão do PET. Observa-se um ligeiro aumento do grau de cristalinidade, porém esse acréscimo pode ser considerado não significativo.

Tabela 3: Propriedades físicas das amostras de PET padrão e PET tratadas quimicamente com NaOH a 25°C.

Amostra	Tratamento com NaOH a 25°C	Tg (°C)	Tm (°C)	Entalpia de Fusão (J/g)	Cristalinidade (%)
PET	0	79,9	248,7	81,6	58,3
A1	0,5	80,2	247,4	81,4	58,2
B1	1,0	84,3	249,8	85,7	61,2
C1	2,0	80,8	249,3	84,9	60,6

Influência da Temperatura

O efeito exercido pela temperatura no tratamento químico pode ser acompanhado pela variação exercida sob o grau de cristalinidade do polímero. A Figura 2 mostra as curvas de DSC das amostras de PET tratadas com 2% de NaOH a 25°C e 60°C. A Figura 3 mostra as curvas de DSC obtidas numa segunda corrida de aquecimento da amostra tratada a 60°C. A segunda corrida consiste em um resfriamento a taxa controlada e novo aquecimento.

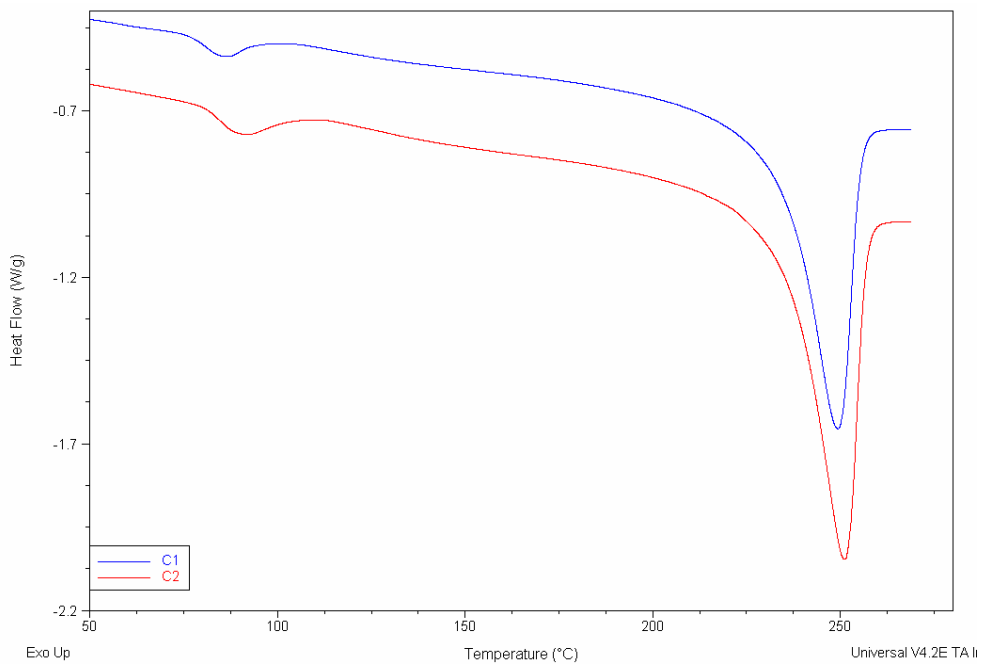


Figura 2 DSC de amostras de PET tratado no primeiro aquecimento: C1 (NaOH 2% a 25°C) e C2 (NaOH 2% a 60°C).

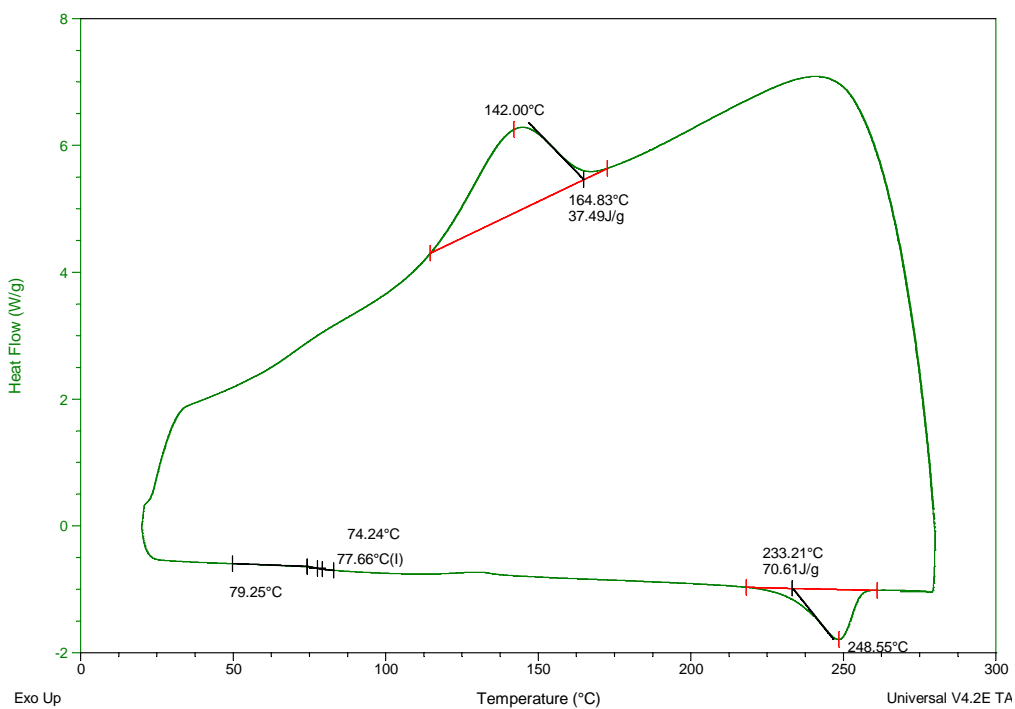


Figura 3: DSC do PET tratado com NaOH 2% a 60°C, curva de resfriamento seguida pelo segundo aquecimento.

Na Tabela 4 é possível observar um aumento do grau de cristalinidade do material tratado a 60°C quando comparado à amostra tratada a 25°C, mantendo-se a concentração de NaOH constante (2% m/m), resultado que pode ser melhor visualizado na Figura 4. Fato que pode ser devido, a que o PET submetido a condições drásticas de temperatura e concentração da solução de NaOH, resulta na sua degradação hidrolítica por cisalhamento da cadeia, e onde as moléculas menores são muito mais fácil de reorientar e aumentar sítios cristalinos, no tratamento térmico posterior (secagem).

Observa-se também na Tabela 4 que quando a amostra é submetida ao primeiro aquecimento, toda a cristalinidade vinda de sua história térmica (tratamento termoquímico) é destruída e, durante o resfriamento tem-se uma nova cristalização conforme a taxa de resfriamento utilizada. Por isso, no segundo aquecimento observa-se um grau de cristalinidade inferior resultante de um resfriamento mais rápido e controlado, sendo o valor encontrado de 50,4%.

O grau de cristalinidade da amostra nas duas corridas de aquecimento foi calculado pela fórmula: $X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ) * 100$, onde o ΔH_f° do PET é 140 J/g e ΔH_f a entalpia mostrada pela curva.

Tabela 4: Propriedades térmicas das amostras de PET C1 e C2 tratadas com 2% de NaOH a 25°C e 60°C, respectivamente.

Amostra	Temperatura do tratamento (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)	Entalpia de Fusão (J/g)	Cristalinidade (%)
C1	25	80,8	249,3	84,9	60,6
C2	60	84,6	251,0	95,9	68,5
C2*	60	77,7	248,6	70,6	50,4

* segunda corrida de aquecimento precedido de resfriamento controlado.

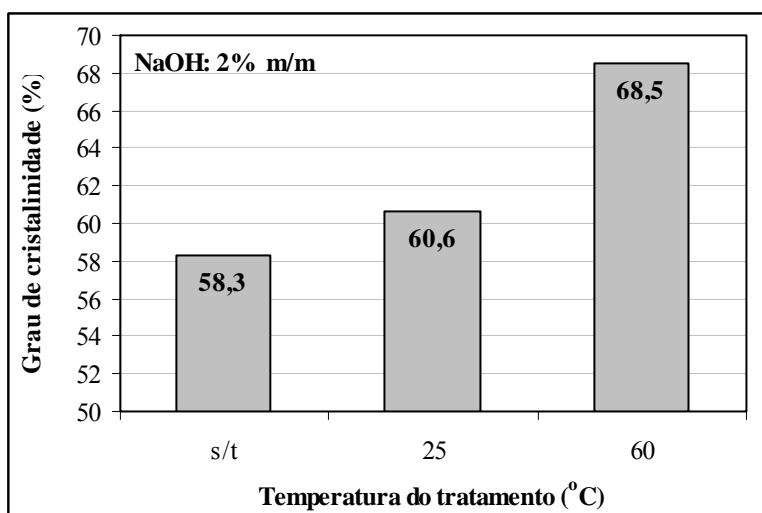


Figura 4. Grau de cristalinidade do PET antes e após tratamento termoquímico.

Nota-se que além de influir no grau de cristalinidade do material, a temperatura do tratamento químico também interfere na temperatura de transição vítrea. Observa-se uma elevação da Tg de 3,77°C da amostra C2 em relação à amostra com tratamento realizado em temperatura ambiente, C1.

Já em relação às curvas C2 e C2* nota-se diferença entre os valores de Tg obtidos devido à história térmica presente no primeiro aquecimento. O tratamento térmico a 60°C é confirmado pela presença de um pequeno pico endotérmico junto à Tg da amostra proveniente da relaxação das cadeias, não observado no segundo aquecimento. Este pequeno pico na curva C2, por ser muito próximo à Tg, pode ser o responsável pela diferença entre os valores encontrados.

Influência do tratamento termoquímico sobre as Propriedades Físicas

A influência das concentrações de soda sobre a densidade do PET está relacionada diretamente com o grau de cristalinidade das amostras. Como pode se observar, na Tabela 5, a amostra que apresenta maior densidade é a que corresponde a de maior cristalinidade, no caso, a amostra B1.

Tabela 5: Densidade das amostras tratadas com diferentes tratamentos termoquímicos de NaOH.

Amostra	T (°C)	[NaOH] (%m/m)	Densidade (g/cm³)
A1	25	0,5	1,293 ± 0,027
B1	25	1,0	1,390 ± 0,033
C1	25	2,0	1,337 ± 0,004
C2	60	2,0	1,348 ± 0,035

Conclusões

As principais propriedades do PET afetadas pela reação de hidrólise com NaOH são seu grau de cristalinidade e densidade. Com relação às diferentes concentrações de soda usadas, a amostra que sofreu maiores modificações foi a B1 (1% a 25°C), apresentando densidade de 1,39 e 61,21% de cristalinidade. Já quanto à temperatura de reação, o aumento para 60°C produziu uma amostra de maior grau de cristalinidade e densidade. Uma análise global dos efeitos mostra que a maior temperatura de tratamento termoquímico leva uma redução da massa molar facilitando a um maior grau de cristalinidade apresentada pela amostra tratada com 1% à 25°C.

Portanto, com o objetivo de obter maior variação da densidade do PET sem afetar significativamente suas propriedades térmicas, o tratamento mais adequado é o que utiliza concentração de 1% de NaOH a 25°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem a técnica Laíse Costa Borba por ter realizado os ensaios de análise térmica.

Referências Bibliográficas

1. ABIPET – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET.
2. PLASTIVIDA – INSTITUTO SÓCIO AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS.
3. J. Drelich; T. Payne; J.H.Kim; J.D. Miller. *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38(9), 1378.
4. M.M PACHECO; A.L MÜLLER; R.M.C. SANTANA. In: 18° CBECIMAT-2008, Porto de Galinhas, PE-Brasil, 24 - 28 de Novembro, 2008.
5. H. Zhang; I.M.Ward. *Macromolecules*, 1995, 28, 7622.
6. S.M. MANCINI; M. ZANIN. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12, nº1, São Carlos, 2002.
7. L.D.SOUZA; M.C.TORRES; A. C. RUVOLO FILHO. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2008, 18(4), 2, 334.