

III-315 - OBTENÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO (TPA) E MATERIAL ADSORVENTE A PARTIR DA RECICLAGEM DE GARRAFAS DE POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)

Eliana Isabela Braun Finger⁽¹⁾

Acadêmica do Curso de Química Industrial na Universidade de Santa Cruz do Sul UNISC-RS; bolsista do Programa UNISC de Iniciação Científica; Bolsista PIBIC-CNPq.

Adriane Lawisch Rodriguez⁽²⁾

Professora do Departamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul, UNISC; Doutora em Engenharia pela Universidade Tecnológica de Berlim, Alemanha; Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Escola de Engenharia da UFRGS; Engenheira Química pela Escola de Engenharia da PUC-RS

Cláudia Mendes Mählmann⁽³⁾

Professora do Departamento de Química e Física da Universidade de Santa Cruz do Sul, UNISC; Doutoranda em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEM/UFRGS; Mestre em Física pela Universidade Federal de Santa Catarina; Graduada em Física pela Universidade de Santa Cruz do Sul.

Diosnel Antonio Rodriguez Lopez⁽⁴⁾

Professor do Departamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul, UNISC; Doutor em Engenharia pela Universidade Tecnológica de Berlim, Alemanha; Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Escola de Engenharia da UFRGS; Engenheira de Minas pela Escola de Engenharia da UFOP-MG

Enio Leandro Machado⁽⁵⁾

Professor do Departamento de Química e Física e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul, UNISC; Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEM/UFRGS.

Endereço⁽¹⁾: Rua Magnus Maria Forster, 51 – Araçá – Vera Cruz – RS – CEP: 96880-000 – Brasil - Tel: (51) 9681-8465 - e-mail: eliana1@mx2.unisc.br

RESUMO

Os polímeros são materiais presentes em várias atividades da vida cotidiana. Alguns deles, como: polietileno, polipropileno, poliestireno, os nylons, o politereftalato de etileno (PET), podem ser mencionados como uma pequena amostra dos mais comuns. Em termos ambientais o grande problema com os polímeros é a resistência deles frente à degradação microbiana. Alguns polímeros como o PET, podem ser degradados por vias químicas. A hidrólise do PET vem sendo estudada em virtude de sua importância enquanto processo degradativo. Por exemplo, através da reação de hidrólise do PET é possível obter os produtos de partida que são o ácido tereftálico (TPA) e o etileno glicol (EG). Estes podem ser utilizados para obtenção do polímero novamente. Sendo uma grande vantagem da utilização da hidrólise para reciclagem química, a possibilidade de obtenção de TPA com apenas uma reação. A fim de obter novos produtos a partir de material reciclado, este trabalho aborda a obtenção de ácido tereftálico (TPA) de forma rápida, eficiente e barata, visando uma futura aplicação na fabricação de garrafas, fibras e outras resinas, em substituição ao original, a partir da reciclagem química de garrafas de refrigerante de PET pós-consumo. Foram realizados vários testes controlando as condições de reação para produzir a hidrólise parcial do PET, que ocorreu com o reagente hidróxido de sódio e a utilização de etileno glicol. O PET em contato com a solução alcalina formou um precipitado branco, o qual, após purificado, foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. Nas reações realizadas também se obteve uma quantidade de PET que não dissolveu completamente, a qual foi devidamente purificada e utilizada para experimentos de adsorção com o corante azul de metileno. Para o teste das amostras foi utilizado um método, onde 20 mL de solução de azul de metileno de concentração conhecida (5 mg L⁻¹), foi submetida à agitação com a amostra. Após o tempo determinado, alíquotas dessas amostras líquidas foram coletadas e monitoradas por medidas espectrofotométricas e tabuladas, para a confecção dos gráficos de adsorção. Os dados obtidos mostram a possibilidade da obtenção de um TPA de grande pureza e material adsorvente com capacidade para adsorver o corante, indicando assim, a viabilidade do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Politereftalato de etileno, hidrólise, ácido tereftálico, material adsorvente.

INTRODUÇÃO

A introdução dos polímeros no setor de embalagens plásticas tem uma ampla utilização em vários setores industriais como, por exemplo, o de embalagens. Paralelamente à tendência do crescimento da utilização de artigos plásticos, surge a necessidade de um reaproveitamento, economicamente viável, com o propósito de evitar o acúmulo destes materiais no ambiente e a perda de recursos econômicos. A reciclagem de plásticos apresenta-se não só para a economia de recursos naturais, não renováveis (como petróleo, matéria-prima para a produção da maioria dos plásticos), mas também como forma de redução da quantidade de resíduos plásticos industriais e urbanos, que constituem um dos tantos problemas da sociedade moderna. Sendo desafiadora, tecnológica e em partes ambientalmente correta, a reciclagem destes materiais, possibilita um novo ciclo de vida na forma de novos produtos. No caso específico dos resíduos plásticos, três formas principais de reciclagem podem ser utilizadas: a mecânica, a energética e a química. Na reciclagem mecânica, o material é novamente fundido através da extrusão; na reciclagem energética o resíduo, em função de seu alto poder calorífico, é utilizado na geração de energia e, a reciclagem química objetiva a obtenção da matéria prima inicial para produção de novos polímeros. (BARBOZA, 2002).

O polímero PET utilizado nos experimentos desta pesquisa, tem como características básicas a leveza, a resistência e a transparência, propriedades ideais para satisfazer a demanda do consumo doméstico de refrigerantes e produtos que necessitam de embalagens transparentes e resistentes. Apresenta uma estrutura cristalina compacta com boas propriedades mecânicas, dielétricas e ópticas, resistentes a vários solventes, ácidos e meios alcalinos. (SOUZA et al., 2008).

Ele é formado pela reação de ácido tereftálico (TPA) e etilenoglicol (EG). A primeira etapa de reação do PET é entre o TPA e o EG, a altas temperaturas, entre 160 a 180°C, com catalisador e a produção de um intermediário, o tereftalato de bis-hidroxietila (BHET). Na segunda etapa o BHET é aquecido numa temperatura de 280°C sob vácuo, levando após seis horas a um PET cujo peso molecular é adequado para manufatura de fibras. Como reações de condensação são reversíveis, é necessário remover EG e água. (LOPES, 2001).

O PET, assim como todo polímero sofre a ação da água, oxigênio, gás carbônico, radiação ultravioleta do sol, esforços mecânicos e altas temperaturas. A interação do PET com esses componentes gera mecanismos diferentes de degradação, que implicam em mudanças das propriedades físico-químicas e físico-mecânicas. Define-se degradação como o conjunto de reações que envolvem a quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero, e formação de outras, com consequente mudança da estrutura química e redução da massa molar. (SANTOS, 2008).

A hidrólise do PET vem sendo estudada desde o final dos anos 50 em virtude de sua importância enquanto processo degradativo. A utilização da hidrólise como uma maneira de despolimerizar o poliéster está normalmente associada a sistemas pressurizados que permitam temperaturas superiores às da ebulição da água. Ela conduz à recuperação dos monômeros de partida através de uma reação com excesso de água à alta temperatura na presença de um catalisador. Uma grande vantagem da utilização da hidrólise para reciclagem química do PET possibilita a obtenção de TPA com apenas uma reação. (MARCINI et al., 2002) Neste contexto, o presente trabalho aborda os resultados do projeto de pesquisa envolvendo a reciclagem química do PET para a obtenção do ácido tereftálico (TPA) e material adsorvente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reação de hidrólise do PET

O PET pós-consumo utilizado para esta análise, foi recebido na forma de *flakes* da Jampet Plásticos Ltda. Em seguida foi lavado com água e detergente e seco em estufa.

A reação de hidrólise ocorreu com o reagente hidróxido de sódio na concentração de 7,5 mol L⁻¹ e com o etilenoglicol 1,1 mol L⁻¹ (considerando a densidade do etilenoglicol como 1,113 g mL⁻¹). Onde misturou-se 20 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio com 2 g de PET, no balão 1. (ROSMANINHO et al., 2009) No balão 2, misturou-se 2 g de PET com uma solução (1:1) de hidróxido de sódio 7,5 mol L⁻¹ e de etilenoglicol 1,1 mol L⁻¹. (CURTI et al., 2006) Estas reações foram mantidas sob refluxo durante quatro horas a uma temperatura de 125 °C.

Purificação do TPA após a hidrólise

Logo após a hidrólise ocorreu a purificação do TPA que teve a função de recuperar boa parte dele sem a presença de impurezas, como por exemplo, os flakes de PET não dissolvidos e impurezas vindas dos reagentes. Ocorreu logo após a hidrólise conforme segue: o ácido tereftálico foi dissolvido em solução de hidróxido de sódio a 3,5%, no erlenmeyer, com agitação e posterior aquecimento para dissolução do ácido. Após filtrou-se a solução para eliminar impurezas e reter-se PET não dissolvido. Recolheu-se o filtrado em outro erlenmeyer. Para a recristalização gotejou-se uma solução de ácido clorídrico comercial sobre o TPA dissolvido, em constante agitação. Filtrou-se os cristais em finil de Buchner e secou-se o sólido em estufa a 110°C, por uma hora. (MANO et al., 2004)

Caracterização dos produtos obtidos

Para a caracterização do ácido tereftálico obtido realizou-se a análise de infravermelho com a preparação das amostras na forma de pastilhas com brometo de potássio.

A caracterização do material que não dissolveu, ou seja, do material adsorvente, foi determinada com experimentos de adsorção utilizando-se o corante azul de metileno. (ROSMANINHO, 2009)

Com o intuito de verificar o poder de adsorção do PET parcialmente hidrolisado, foram feitos testes de comparação com o carvão vegetal ativado granulado. Onde foi variada a quantidade de massa do adsorvente e os testes de avaliação da cinética de adsorção para os diferentes ensaios.

Após a adsorção, a quantidade de azul de metileno adsorvida foi monitorada por medidas espectrofotométricas e tabuladas, para a confecção dos gráficos de adsorção. A quantidade adsorvida foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e a final, para todas as amostras.

Com o objetivo de remover o azul de metileno adsorvido na superfície do material foram feitos testes de dessorção com as amostras. Os testes para a remoção do azul de metileno foram feitos com a adição de álcool e água e posterior agitação de 15 minutos.

Os flakes de PET parcialmente hidrolisados foram também analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual apresenta excelente profundidade de foco, permitindo a análise de superfícies irregulares, como as superfícies de fratura. Após a hidrólise e a posterior lavagem, para remoção do ácido tereftálico da superfície do PET, as amostras de PET pós-consumo foram encaminhadas para o Centro de Microscopia da ULBRA, para a análise de superfície com aumento de 100 µm, utilizando voltagem de aceleração de 20kV.

Para indicar a porosidade no PET ativado, foram feitas análises de titulações com soluções de iodo. O número do iodo pode ser usado como uma aproximação da área de superfície para algum tipo de carbono ativado. Podendo variar com mudanças na matéria-prima do carbono e nas condições de processamento. Seguiu-se o método da Designação D 4607 – 94, para a determinação do número de iodo em carbono ativado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Hidrólise do PET

Com o objetivo de estudar a possibilidade de dissolução do PET com hidróxido de sódio, as condições de reação foram controladas para produzir ácido tereftálico.

Analisando-se estas reações, observou-se que elas apresentaram a possibilidade de obtenção de um precipitado, o ácido tereftálico. O qual, foi recuperado após a hidrólise pela acidificação do meio reacional e posterior purificação e secagem. O ácido tereftálico foi obtido em maior quantidade, em torno de 70 % com o uso da solução de hidróxido de sódio 7,5 mol l⁻¹. Já com a adição de etileno glicol obteve-se 24 % deste ácido.

E a formação do material adsorvente, apresentou melhores resultados com a adição de etileno glicol na hidrólise que gerou em torno de 53 % de material com uma superfície mais aspera, sendo que, com hidróxido de sódio obteve-se 8 % de material adsorvente.

Análise da espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 1, está representado o espectro de infravermelho do ácido tereftálico.

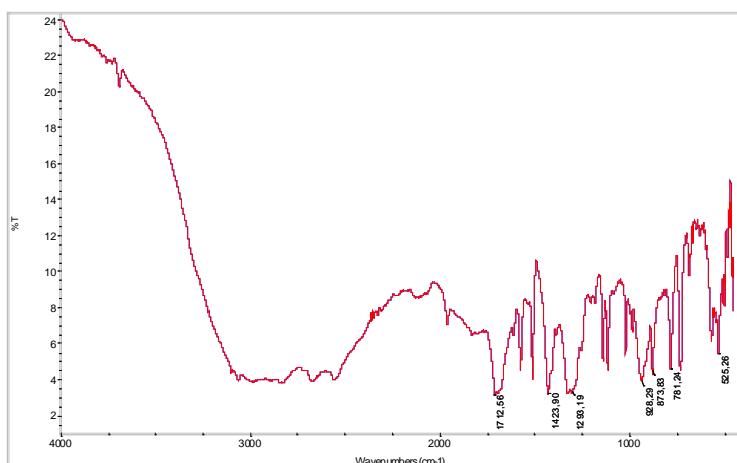


Figura 1: Espectro na região do infravermelho do ácido tereftálico obtido a partir da despolimerização com solução aquosa de hidróxido de sódio.

Ele é definido pela larga banda entre 3100 e 2500 cm^{-1} , atribuída ao final $-\text{OH}$ ligado a carbonila, e ainda o pico da carbonila, localizado em torno de 1700 cm^{-1} . Estas considerações juntamente com as encontradas na literatura contribuem para a confirmação do espectro como sendo o do ácido tereftálico.

Experimentos de adsorção

Observou-se uma quantidade significativa de adsorção para o PET parcialmente hidrolisado com hidróxido de sódio e etileno glicol, quando comparado com o carvão vegetal. No gráfico da Figura 2, está relacionada a quantidade adsorvida em função do tempo.

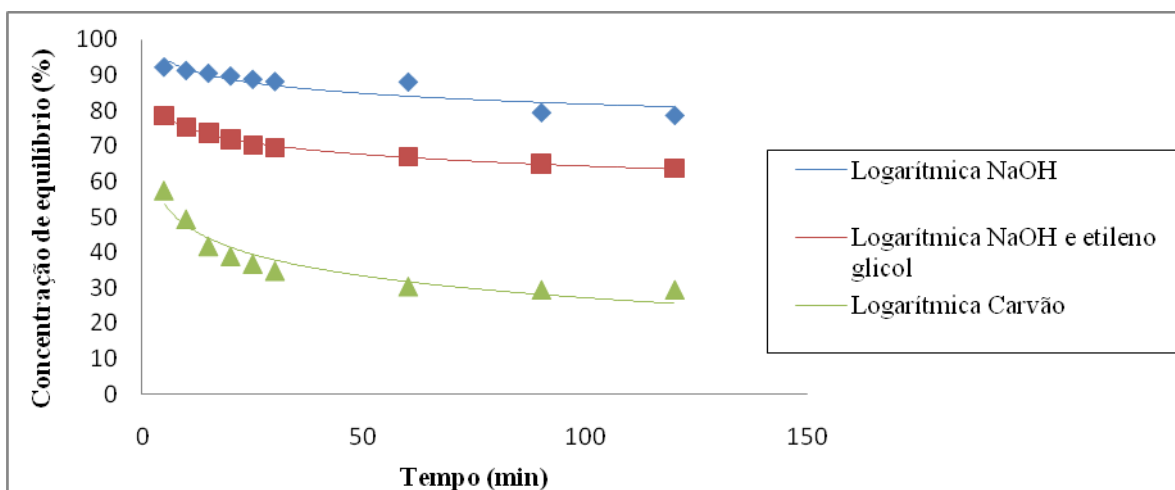


Figura 2: Relação da quantidade adsorvida com o tempo.

Analisando-se os dados do gráfico pode-se dizer que o PET hidrolisado com hidróxido de sódio e etileno glicol, apresentou uma maior semelhança quando comparado com o carvão vegetal e a amostra hidrolisada com hidróxido de sódio.

A escolha do modelo de isoterma foi realizada em função da equação que melhor reproduziu os dados experimentais, isto é, menor desvio médio relativo. A partir dos ajustes obtidos com as equações propostas para o PET parcialmente hidrolisado com hidróxido de sódio e etileno glicol e as equações propostas para o carvão vegetal ativado granulado, observou-se que estas amostras seguiram o modelo de Freundlich. As Figuras 3 e 4 mostram as isotermas para o PET adsorvente e para o carvão.

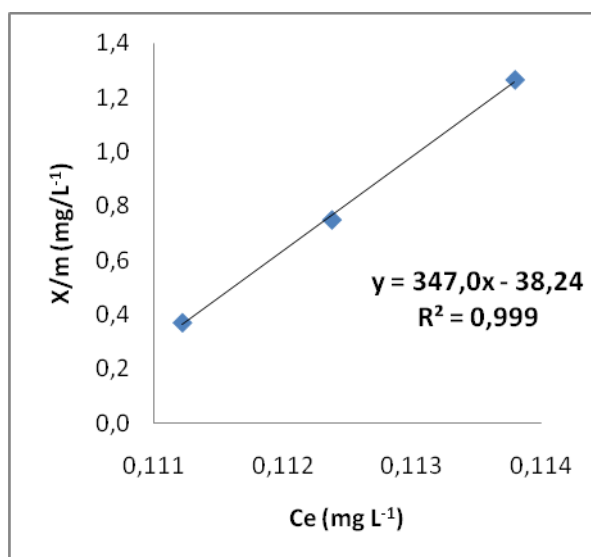


Figura 3: Isoterma de Freundlich para o PET hidrolisado com hidróxido de sódio e etileno glicol.

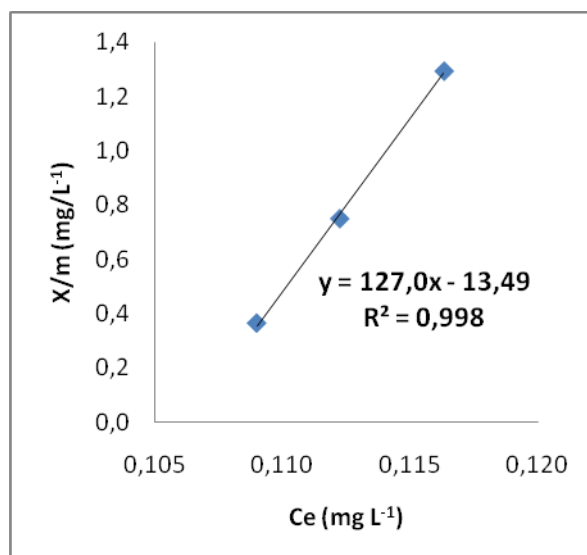


Figura 4: Isoterma de Freundlich para o carvão vegetal.

Conforme a isoterma de Freundlich, observou-se o aumento do log da concentração de equilíbrio (C_e) com o aumento da capacidade de carga do material (X/m), o que demonstra que o PET parcialmente hidrolisado também tem capacidade de adsorver a concentração do corante contido na solução.

Comparando-se os gráficos, observou-se um aumento bastante significativo nos primeiros minutos da reação onde a concentração de equilíbrio (C_e) do PET hidrolisado com hidróxido de sódio e etileno glicol é maior quando comparada com o carvão, o que demonstra que esta amostra tem capacidade de adsorver grande parte da concentração do corante contido na solução logo nos primeiros minutos de contato com a solução.

Na Figura 5 está representada a isoterma para o PET hidrolisado com hidróxido de sódio, onde não ocorreu uma considerável saturação do material.

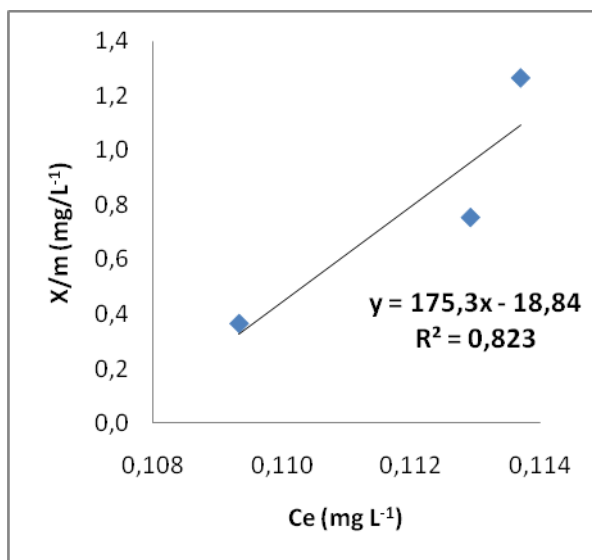


Figura 5: Isoterma de Freundlich para o PET hidrolisado com hidróxido de sódio.

Conforme os dados do gráfico da Figura 5, a amostra analisada adsorveu uma quantidade menor de azul de metileno, o que foi avaliado pelos testes e pela isoterma. Tal fato pode-se justificar pela quantidade insuficiente de tempo de reação de hidrólise para produzir o material adsorvente, o qual não foi capaz de gerar um flake poroso e com superfície irregular, podendo-se conseguir melhores resultados usando-se um maior tempo de reação.

Após o término dos testes de adsorção foram feitos alguns testes de dessorção para a remoção do azul de metileno das amostras. Analisando-se os dados obtidos, pode-se dizer que o PET parcialmente hidrolisado apresentou a vantagem de fácil remoção do corante com a adição de álcool, caso que não aconteceu com o carvão vegetal durante este mesmo tempo de análise.

Análise de microscopia eletrônica de varredura

Observou-se na micrografia eletrônica de varredura de superfície da amostra de PET original (de garrafas de refrigerante), representada na Figura 6, uma superfície lisa e regular antes da reação de despolimerização.

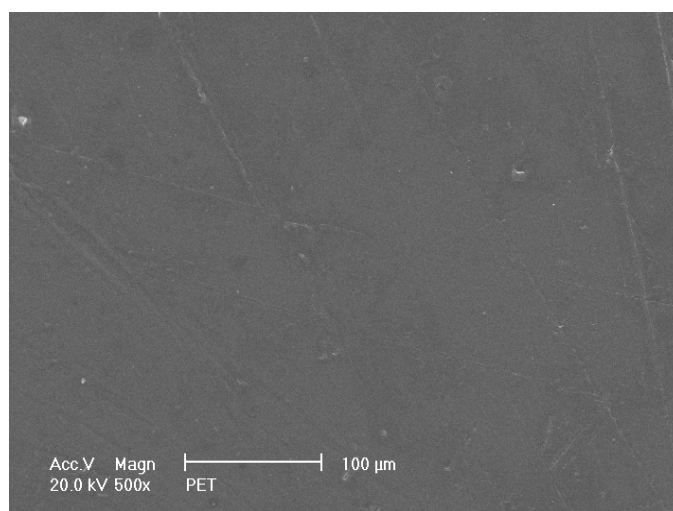


Figura 6: MEV do PET antes da reação de despolimerização.

Na Figura 7, onde está representada a superfície da amostra de PET hidrolisado com hidróxido de sódio e etileno glicol ocorreram defeitos homogeneamente distribuídos, os quais foram fundamentais para a reação de adsorção do azul de metileno.

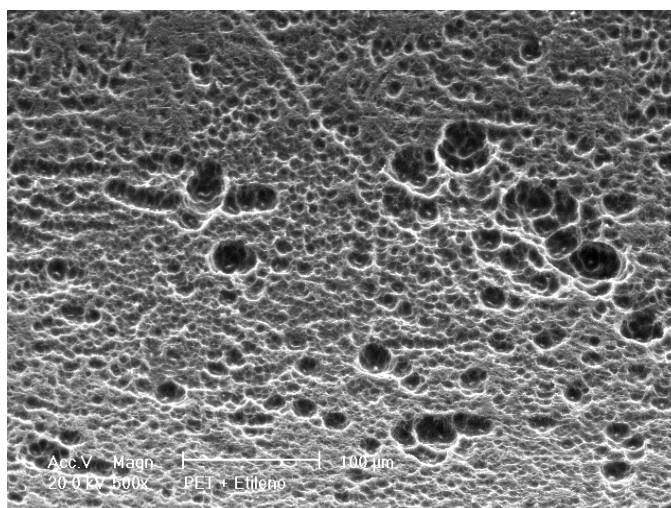


Figura 7: MEV do PET hidrolisado com hidróxido de sódio e etileno glicol.

Logo após a hidrólise do PET com hidróxido de sódio, a superfície se apresentou ondulada, porém com algumas cavidades e fissuras, mais intensas na borda do *flake*.

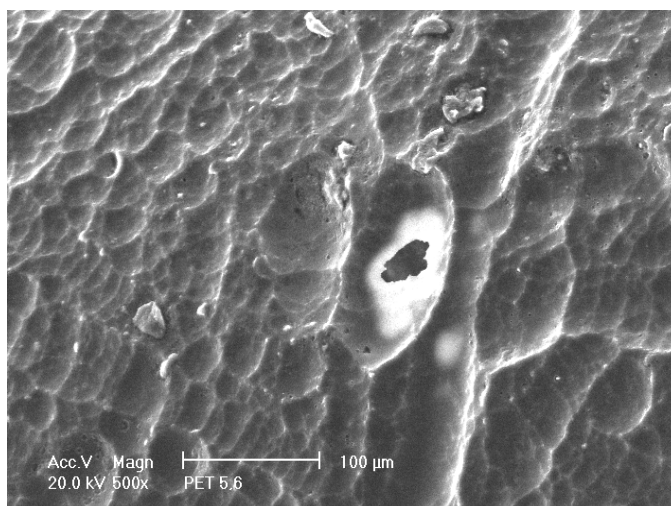


Figura 7: MEV do PET hidrolisado com hidróxido de sódio.

Rosmaninho (2009) destaca que estes defeitos contêm cadeias poliméricas com terminações $-\text{COOH}$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Por outro lado, a hidrólise alcalina acontece de maneira regular, produzindo principalmente ácido tereftálico e etilenoglicol. É conhecido da literatura que a hidrólise alcalina ataca preferencialmente regiões amorfas, levando a um PET mais cristalino.

Número de iodo

O número de iodo calculado para o PET adsorvente encontra-se representado na Tabela abaixo.

Tabela 1: Quantidade de iodo retido em 0,1 g de amostra de PET.

Amostra	PET hidrolisado com hidróxido de sódio	PET hidrolisado com hidróxido de sódio e etileno glicol	Carvão vegetal ativado granulado
Índice de iodo	20 mg L ⁻¹	36 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹

Segundo a Tabela 1 a amostra PET hidrolisado com hidróxido de sódio e etileno glicol apresentou um número de iodo maior do que o PET hidrolisado com hidróxido de sódio e o carvão vegetal ativado granulado, indicando que esta amostra tem maior porosidade quando comparada com as outras amostras.

CONCLUSÕES

A partir dos experimentos realizados, conclui-se que a hidrólise do PET com hidróxido de sódio é capaz de produzir ácido tereftálico e um material com deformações e rugosidade na superfície que possui capacidade adsorvativa.

O ácido tereftálico é obtido em maior quantidade com o uso da solução $7,5 \text{ mol l}^{-1}$ a qual também reduz o peso do flake hidrolisado. O qual foi caracterizado pela análise de infravermelho onde o espectro é definido pela larga banda entre 3100 e 2500 cm^{-1} , atribuída ao final $-\text{OH}$ ligado a carbonila, e ainda o pico da carbonila, localizado em torno de 1700 cm^{-1} .

A obtenção do material adsorvente, apresentou melhores resultados com a adição de etileno glicol na hidrólise. Ele, apresentou capacidade adsorvativa através dos testes com o corante azul de metileno.

A partir dos ajustes obtidos com as equações propostas para o PET parcialmente hidrolisado com hidróxido de sódio e etileno glicol, a escolha do modelo de isoterma foi realizada em função da equação que melhor reproduziu os dados experimentais, observou-se que estas amostras seguiram o modelo de Freundlich. Nesta avaliação da capacidade de adsorção as amostras em estudo apresentaram capacidade para adsorver, mesmo que em quantidades inferiores ao carvão vegetal ativado granulado, mas possuem capacidades de adsorver substâncias. O que também foi justificado com as análises do MEV.

A dessorção do PET com azul de metileno adsorvido ocorreu durante a lavagem com álcool, sendo esta uma vantagem quanto ao carvão vegetal ativado granulado. Tendo ainda baixo custo de produção, pois se utilizou um produto que possivelmente seria destinado a um aterro sanitário e também uma solução para a despolimerização de baixo custo.

Segundo os testes para determinar o número de iodo, a amostra PET hidrolisado com hidróxido de sódio e etileno glicol indicou ter maior porosidade do que o carvão vegetal ativado granulado quando comparada entre as amostras, pois reteve 36 mg L^{-1} da solução de iodo em $0,1 \text{ g}$ de amostra de PET.

Analizando do ponto de vista ambiental, é tecnicamente viável fazer a reciclagem terciária do PET pós-consumo, pois, ajuda a retirar resíduo plástico dos aterros sanitários, contribuindo para diminuição da poluição nos centros urbanos e diminuindo a pressão sobre derivados de petróleo, produz TPA que pode ser matéria-prima para outros fins ou mesmo para a produção de novas garrafas e ainda está se transformando um resíduo sólido com propriedades adsorvativas em um produto de aplicação para o tratamento de águas residuais.

No entanto, ressalta-se que a aplicação do TPA como matéria-prima para a obtenção de resina PET, ainda necessita de algumas estudos complementares para garantir a pureza do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AREND, Luiz G.; Dissertação de Mestrado: Reciclagem do polipropileno pós-consumo para produção de material adsorvente; Santa Cruz do Sul; p. 1-63; 2008.
2. BARBOZA, Ernani; Determinação de indicador de sustentabilidade na reciclagem química do PET: o caso da Indústria AKSul Química Ltda; p. 1-140; 2002.
3. CURTI, Priscila; RUVOLO F^o, Adhemar; Estudo cinético da reação heterogênea de despolimerização do PET pós-consumo em meio alcalino – influência da velocidade de agitação; Polímeros Ciência e Tecnologia; vol. 16; n° 4, p. 276-285; 2006.
4. DESIGNATION: D 4607 – 94 (Reapproved 1999); Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon; Copyright © ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
5. LOPES, Marcos; Curso de treinamento profissional de reciclagem de PET; NIEAD, RJ; p. 1-56; 2001.

6. MANO, Eloisa B.; DIAS, Marcos L.; OLIVEIRA, Clara M. F. Química Experimental de Polímeros; 1a ed.; Editora Edgard Blücher Ltda; São Paulo; p. 328; 2004.
7. MARCINI, Sandro D.; ZANIN Maria; Influência de meios reacionais na hidrólise de pet pós-consumo; Polímeros: Ciência e Tecnologia; Vol. 12; nº 1; p. 34-40; 2002.
8. ROSMANINHO, M. G.; JARDIM, E.; FERREIRA, G. L.; ARAÚJO, M. H.; LAGO, R. M.; MOURA, F. C. C.; Hidrólise parcial da superfície do polyethylene terephthalate (pet): transformando um rejeito em um material de troca catiônica para aplicação ambiental; Quim. Nova; Vol. 32; No. 6; p. 1673-1676; 2009.
9. SANTOS, Antonio Claudio dos; Dissertação de Mestrado: Estudo da reciclagem do poli(tereftalato de etileno) – pet pós-consumo e de suas propriedades, quando submetido à radiação ionizante; São Paulo; p. 1-62; 2008.
10. SOUZA, Luiz di; TORRES, Maria C. M.; FILHO, Adhemar C. R.; Despolimerização do poli(tereftalato de etileno)-pet: efeitos de tensoativos e excesso de solução alcalina; Polímeros: Ciência e Tecnologia; vol.18; nº 18; p. 334-341; 2008.