



Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"

BRUNO HENRIQUE FRANCISCO

**HIDRÓLISE PARCIAL DE REJEITOS DE PET E SUA APLICAÇÃO
COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTES CATIÔNICOS EM
ÁGUA**

Assis
2011

BRUNO HENRIQUE FRANCISCO

HIDRÓLISE PARCIAL DE REJEITOS DE PET E SUA APLICAÇÃO
COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTES CATIÔNICOS EM ÁGUA

Trabalho de conclusão de curso de Curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, como requisito do Curso de Graduação em Química industrial.

Orientador: Prof^o. Dr. Mary Leiva de Faria

Área de Concentração: Química

Assis
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

FRANCISCO, Bruno

Hidrólise parcial de rejeitos de PET e sua aplicação como adsorvente de contaminantes catiônicos em água/Bruno Henrique Francisco. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA -- Assis, 2011.

61p.

Orientador: Mary Leiva de Faria.

Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA.

1.Hidrólise ácida. 2.PET. 3. Adsorvente catiônico

CDD:660

Biblioteca da FEMA

HIDRÓLISE PARCIAL DE REJEITOS DE PET E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTES CATIÔNICOS EM ÁGUA

BRUNO HENRIQUE FRANCISCO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto Municipal
de Ensino Superior de Assis, como
requisito do Curso de Graduação,
analisado pela seguinte comissão
examinadora:

Orientador: Prof^o.Dr.Mary Leiva de Faria

Analisador: Prof^o.Dr. Idécio Nogueira da Silva

Assis
2011

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus,
á minha esposa, ao meu filho e aos meus pais
pelo apoio e suporte que me deram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois ele que permitiu que eu chegasse até aqui.

À professora Mary Leiva de Faria, pela orientação e pelo grande apoio que dela recebi junto com a aprendizagem.

Ao amigo Luiz Roberto Zardetto por ter me cedido o seu laboratório para que fosse feito os experimentos.

Aos familiares, que sempre me ajudaram e apoiaram mesmo nas horas mais perturbadas, agradeço à minha linda esposa Camila de Campos por ter acreditado em mim e aos meus pais que são os responsáveis por eu estar realizando o meu grande sonho.

Bem-aventurado aquele que teme ao Senhor e anda nos teus caminhos. Pois comerás do trabalho das tuas mãos; feliz será, e tudo te irá bem.

(Salmos – 128:1-2)

RESUMO

O plástico ganhou um importante espaço na sociedade atual graças a algumas propriedades como leveza, razoável resistência mecânica, moldabilidade a baixa temperatura e preço baixo. Um dos plásticos mais usados no mundo, principalmente na fabricação de embalagens, é o polietileno tereftalato (PET). Embora a introdução da embalagem PET no Brasil, em 1988, tenha trazido indiscutíveis vantagens ao consumidor, sua degradação relativamente lenta tem gerado problemas ambientais pelo acúmulo de rejeitos do PET nos lixos urbanos. Devido a estes fatos a reciclagem se torna importante tanto no ponto econômico, quanto ambiental, pois resulta em menor consumo de matéria-prima não-renovável e na diminuição de áreas de deposição de resíduos. Assim, o objetivo deste trabalho é transformar rejeitos de PET em matérias com propriedades de troca catiônica. Primeiramente, foi feita uma hidrólise ácida de 1 g de PET com catalisador HNO_3 - 10 mol/L durante 40 min. Após ser feita a hidrólise, o PET foi purificado através de lavagem com 15 mL de NaOH 1M, 100 mL de água destilada, 15 mL de HNO_3 , 100 mL de água destilada novamente e por fim seco em estufa à 100°C por 4h. Depois que o PET foi purificado, a determinação dos sítios ácidos foi feita por titulação. Através da titulação, constatou-se que o PET parcialmente hidrolisado possui 1,6 mmol de sítios ácidos (-COOH) por g_{PET} . Foi feita também uma análise de adsorção, onde 20 mL soluções de azul de metileno 1, 3, 5, 7, 8 e 9 ppm foram colocados em contato com 30 mg de PET parcialmente hidrolisados, obtendo depois as isotermas de adsorção. Diante dos experimentos realizados, a hidrólise parcial do PET com HNO_3 10 M por 40min se mostrou eficiente, apresentando uma capacidade de adsorção de cerca de 0,34 mmol de azul de metileno por g_{PET} , na faixa de concentração estudada. Os resultados indicaram também que o PET hidrolisado pode ser empregado como resina de troca catiônica para aplicação ambiental.

Palavras-chave: Hidrólise ácida; adsorvente catiônico, rejeitos de PET.

ABSTRACT

Plastic got an important space in the current society because of some properties like lightness, reasonable mechanical strength, moldability at low temperature and low price. One of the most used plastic in the world, principally in the packages manufacture, is the polyethylene terephthalate (PET). Although the introduction of PET package in Brazil, in 1988, had brought some benefits to consumers, its degradation is relatively slow had generated environmental problems by the accumulation of PET waste in urban trashes. Due to these facts recycling becomes important as in the economical point as environmental, because it results in a lower consume of non-renewable raw materials and in the reduction of residues deposition areas. So, the goal of this study is transformer PET waste in cation exchange materials properties. First had done an acid hydrolysis of 1 g of PET with HNO_3 catalyst - 10 mol/L during 40 minutes. After be done the hydrolysis, the PET was purified through washing with 15 mL of NaOH 1M, 100 mL of distilled water, 15 mL of HNO_3 , 100 mL of distilled water again and finally dried in a stove at 100 °C for 4 hours. After the PET was purified, the determination of acids sites was done by titration. By titration, it was found that PET partially hydrolyzed has 1.6 mmol of acids sites (-COOH) by g_{PET} . It was also done an analyze of adsorption, where 20 mL of methylene blue solution 1, 3, 5, 7, 8 and 9 ppm were put in contact with 30 mg of partially hydrolyzed PET, obtaining later the adsorption isotherms. Front the experiments, the partial hydrolysis of PET with 10 M HNO_3 by 40min was efficient, with an adsorption capacity of about 0.34 mmol of methylene blue for g_{Pet} , in the concentration range studied. the Results also indicated that PET can be used as hydrolyzed cation-exchange resin for environmental applications.

Key-words: Acid hydrolyze; Cationic adsorbent; PET waste.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Distribuições das aplicações da resina PET no Brasil e Mundo...	18
Figura 2	– Produção, consumo e reciclagem da garrafa PET no Brasil.....	18
Figura 3	– Métodos de preparação do BHET.....	19
Figura 4	– Reação de policondensação.....	21
Figura 5	– Esquema mostrando a formação dos oligômeros cíclicos.....	21
Figura 6	– Esquema de um reator de leito deslizante operando em contracorrente ao gás de purga.....	23
Figura 7	– Porcentagem de matéria-prima para uso de embalagens.....	31
Figura 8	– Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas.....	32
Figura 9	–Hidrólise ácida do PET.....	35
Figura10	– Alcoólise do PET.....	36
Figura 11	– Glicólise do PET.....	36
Figura 12	–Reação de combustão do PVC.....	37
Figura 13	– Estrutura química das dioxinas.....	37
Figura 14	– Hidrólise ácida do PET.....	39
Figura 15	– Reação de poliadição.....	40
Figura 16	– Reação de policondensação.....	41
Figura 17	– Rio poluído com embalagens plásticas.....	42
Figura 18	– Processo de hidrólise do PET.....	46
Figura 19	– Processo de lavagem do PET sob agitação.....	46
Figura 20	– Soluções de azul de metileno para a preparação da curva de calibração.....	47
Figura 21	– Leituras no espectrofotômetro.....	48

Figura 22 – Hidrólise da superfície do PET produzindo grupos –COOH e OH e o processo de adsorção de espécies catiônicas.....	50
Figura 23 – Reação do ácido tereftálico da superfície do PET com NaOH.....	51
Figura 24 – Reação dos grupos ácidos carboxílicos na superfície do PET parcialmente hidrolisado com ácido nítrico.....	52
Figura 25 – Reação de titulação dos ácidos presentes no PET.....	52
Figura 26 – Curva de calibração do azul de metileno seguido de equação.....	54
Figura 27 – Isotermas de adsorção.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Consumo de PET para embalagens nos últimos anos.....	29
Tabela 2	– Concentrações e absorbâncias da curva de calibração.....	53
Tabela 3	– Valores de azul de metileno adsorvidos na superfície do PET nas diferentes concentrações de adsorbato.....	54

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	HISTÓRICO.....	17
3.	PROCESSOS DE SÍNTESE DO PET.....	19
3.1	PRÉ-POLIMERIZAÇÃO.....	19
3.2	POLICONDENSAÇÃO EM ESTADO FUNDIDO.....	20
3.3	POLICONDENSAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO.....	22
3.4	ADITIVAÇÃO.....	24
3.5	CATALISADORES.....	25
4	PROPRIEDADES DO PET	26
4.1	PROPRIEDADES MECÂNICAS, ELÉTRICAS E ÓPTICAS.....	27
4.2	PERMIABILIDADE A GASES.....	28
4.3	PROPRIEDADES QUÍMICAS.....	29
5	RECICLAGEM DO PET.....	31
5.1	METODOLOGIA DE RECICLAGEM DE POLÍMEROS.....	33
5.1.1	Reciclagem primária.....	34
5.1.2	Reciclagem secundária ou mecânica.....	34
5.1.3	Reciclagem terciária ou química.....	34
5.1.4	Reciclagem quartenária ou energética.....	36
6.	RECICLAGEM QUÍMICA: UM TEMA PARA O ENSINO	38
	DE REAÇÕES ORGÂNICAS E DE IMPACTOS	
	AMBIENTAIS.....	
6.1	RECICLAGEM QUÍMICA.....	39
6.2	IMPACTOS AMBIENTAIS.....	41
7	METODOLOGIA.....	43
7.1	AMOSTRAS.....	43
7.2	RECICLAGEM QUÍMICA.....	43
7.3	EQUIPAMENTOS.....	44

7.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	44
7.4.1	Preparação do ácido nítrico 10 M.....	44
7.4.2	Preparação da solução de NaOH 1 M.....	44
7.4.3	Preparação da solução de NaOH 0,0500 M.....	45
7.4.4	Preparação da solução de biftalato de potássio 0,00104 M.....	45
7.4.5	Hidrólise do PET.....	45
7.4.6	Purificação do PET após hidrólise.....	46
7.4.7	Determinação dos sítios ácidos por titulação.....	47
7.4.8	Preparação da curva de calibração.....	47
7.4.9	Isotermas de adsorção.....	49
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
8.1	LAVAGEM E PURIFICAÇÃO DO PET.....	51
8.2	DETERMINAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS POR TITULAÇÃO....	52
8.3	CONFECÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	53
8.4	VALORES ADSORVIDOS DE AZUL DE METILENO PELO PET.....	54
8.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	55
9	CONCLUSÃO.....	57
	REFERÊNCIAS.....	58

1. INTRODUÇÃO

O plástico ganhou um importante espaço na sociedade atual graças a algumas propriedades como leveza, razoável resistência mecânica, moldabilidade a baixa temperatura e preço baixo (MANCINI; BEZERRA; ZANIN, 1998).

Um dos plásticos mais usados no mundo, principalmente na fabricação de embalagens, é o polietileno tereftalato (PET) (DUARTE et al. 2003). O PET é um polímero de condensação obtido através da reação do etileno glicol (EG) com o ácido tereftálico (TPA) (MANCINI; BEZERRA; ZANIN, 1998).

Segundo Freire, Reyes e Castle (1998, p. 46), “o sucesso da aplicação do PET deve-se às suas propriedades físico-mecânicas como rigidez, brilho, estabilidade térmica e estabilidade à luz”. Além disso, as embalagens de garrafas plásticas de PET são ideais para o acondicionamento de alimento devido a sua alta impermeabilidade, ou seja, suas propriedades de barreira, que impossibilitam a troca de gases e absorção de odores externos, fazendo com que as características originais dos produtos envasados sejam mantidas (ROSMANINHO et al., 2009). Destaca-se também o fato das embalagens de PET serem leves, versáteis, apresentarem resistência química a ácidos e solventes e serem 100% recicláveis (ROSMANINHO et al., 2009; DUARTE et al., 2003).

Embora a introdução da embalagem PET no Brasil, em 1988, tenha trazido indiscutíveis vantagens ao consumidor, sua degradação relativamente lenta tem gerado problemas ambientais pelo acúmulo de rejeitos do PET nos lixos urbanos (ROSMANINHO et al, 2009).

A maior porcentagem de descarte em volume nos lixos municipais brasileiros se deve ao PET, e isto se deve ao fato do mesmo ser usado em produtos com curta vida útil como as embalagens, cujo descarte após o consumo é muito mais rápido quando comparada a outros produtos, como por exemplo, o PP (polipropileno) e o PVC [poli(cloreto de vinila)], que são utilizados na fabricação de produtos com vida útil longa nas indústrias de construção civil e de bens de consumo (CURTI e

RUVOLO F^o, 2006; ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009; MANCINI; BEZERRA; ZANIN, 1998).

Devido a estes fatos a reciclagem se torna importante tanto no ponto econômico, quanto ambiental, pois resulta em menor consumo de matéria-prima não-renovável e na diminuição de áreas de deposição de resíduos (CURTI e RUVOLO F^o, 2006).

Um dos polímeros mais reciclados em todo o mundo é o PET, uma vez que apresenta uma extensa gama de aplicações, tais como tapetes, carpetes, fibras têxteis, embalagens, filmes, fitas e até produção de energia quando é incinerado. O Brasil em 2006 alcançou o segundo lugar em reciclagem do PET, reciclando 51% das embalagens pós-consumo, perdendo apenas para o Japão, que reciclou 62% (ROSMANINHO et al, 2009).

A reciclagem química desse poliéster é importante do ponto de vista industrial, pois a resina virgem possui um alto custo e, dependendo da tecnologia que será aplicada na reciclagem, pode-se obter um reciclado com alto valor agregado, cujo desempenho pode ser similar ao da resina virgem (SANTOS; ANGNELLI; MANRICH, 2004). A reciclagem química do PET pode ocorrer através de hidrólise, glicólise, metanólise e aminólise, que são os principais métodos de despolimerização (CURTI e RUVOLO F^o, 2006; ROSMANINHO et al, 2009).

Quando a despolimerização do PET é efetuada por meio de hidrólise, obtém-se o ácido tereftálico (TPA) e o etileno glicol (EG). Desta forma, segundo Mancini e Zanin (2002, p. 35), “a hidrólise do PET pode contribuir no suprimento de monômeros de PET, utilizando uma matéria-prima abundante e relativamente barata, os resíduos sólidos urbanos”. Com isto, a importação e o custo das matérias-primas como o TPA e EG, podem diminuir (CURTI e RUVOLO F^o, 2006).

Neste contexto, o desenvolvimento de novos processos de reciclagem é, portanto, de grande relevância em decorrência de duas necessidades importantes: “a redução do volume crescente de rejeitos de polímeros oriundos de diferentes fontes e a conversão de fontes de baixo custo, isto é, rejeitos plásticos, em materiais de valor agregado com aplicações tecnológicas” (ROSMANINHO et al, 2009, p. 1673). Assim, o objetivo deste trabalho é transformar rejeitos de PET em matérias com propriedades de troca catiônica.

2. HISTÓRICO

Em 1930, Wallace H. Carothers sintetizou o primeiro poliéster linear a partir de monômeros a base de trimetileno glicol e do ácido dicarboxílico hexadecametileno. Contudo, este poliéster apresentava características como baixa temperatura de fusão e baixa estabilidade hidrolítica, que prejudicavam a qualidade do produto final. Porém, em 1946, Whinfield e Dickson descobriram um poliéster com alta temperatura de fusão (~ 265 °C) e alta estabilidade hidrolítica, o tereftalato de polietileno (PET). Estas características apresentadas pelo PET são decorrentes da presença de anéis aromáticos na cadeia principal (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009).

A partir dos anos 50, este poliéster foi empregado na fabricação de fibras na indústria têxtil da Dupont (LIMA, 2001). Já nos anos 60 o PET começou a ser utilizado como embalagem para o acondicionamento de alimentos. Só nos anos 70 o processo de injeção e sopro permitiu a introdução do PET na aplicação de garrafas, revolucionando o mercado de embalagens, em especial o segmento de bebidas (GUELBERT et al, 2007; PEREIRA; MACHADO; SILVA, 2002).

No Brasil o PET surgiu em 1988 e, seguindo a trajetória do resto do mundo, foi empregado primeiramente na indústria têxtil e apenas em 1993 passou a ser empregada no mercado de embalagens, inicialmente para refrigerantes (LIMA, 2001; PEREIRA; MACHADO; SILVA, 2002).

É possível observar na figura 1 como é a distribuição das aplicações do PET no Brasil e no mundo (OLIVEIRA, 2006).

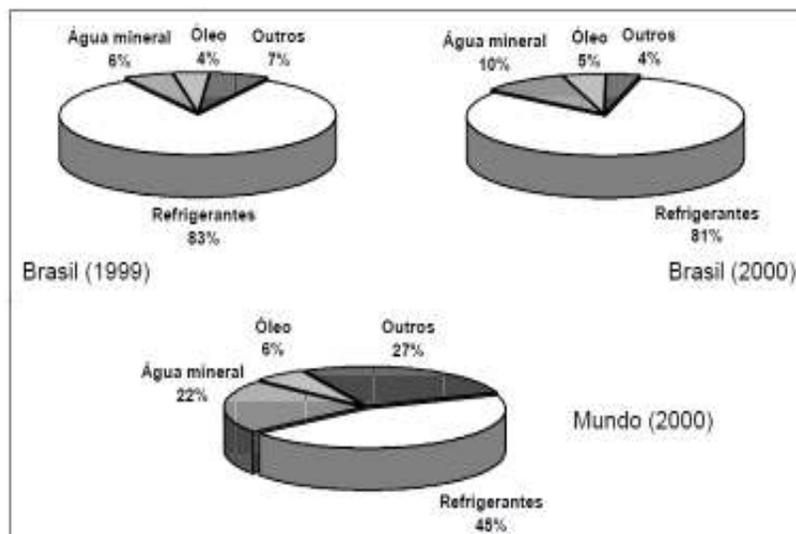


Figura 1 – Distribuições das aplicações da resina PET no Brasil e no Mundo (In: OLIVEIRA, 2006, p. 2).

Segundo Romão, Spinacé e De Paoli (2009, p. 122), “no Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%)”.

Na figura 2 observa-se a evolução da produção, consumo e reciclagem no PET até o ano de 2004 (OLIVEIRA, 2006).

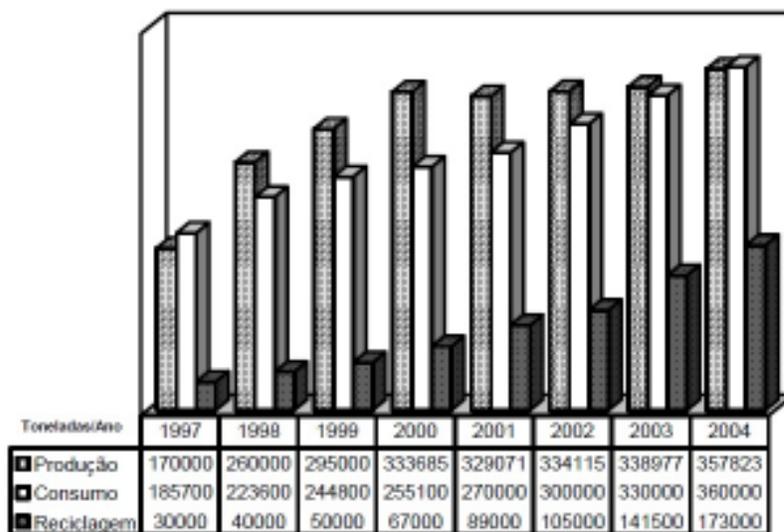


Figura 2 – Produção, consumo e reciclagem da garrafa PET no Brasil (In: OLIVEIRA, 2006, p. 2).

3. PROCESSOS DE SÍNTESE DO PET

A produção comercial do PET pode ser realizada em duas ou três etapas, dependendo de sua aplicação: a pré-polimerização, a policondensação em estado fundido e a policondensação em estado sólido (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009; OLIVEIRA, 2006).

3.1 – PRÉ-POLIMERIZAÇÃO

A pré-polimerização consiste na obtenção do oligômero tereftalato de bis(2-hidroxietileno), o BHET. Nesta etapa o BHET pode ser obtido por duas rotas distintas: a) esterificação direta; e b) transesterificação, como mostra a figura 3 (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009; LIMA, 2001).

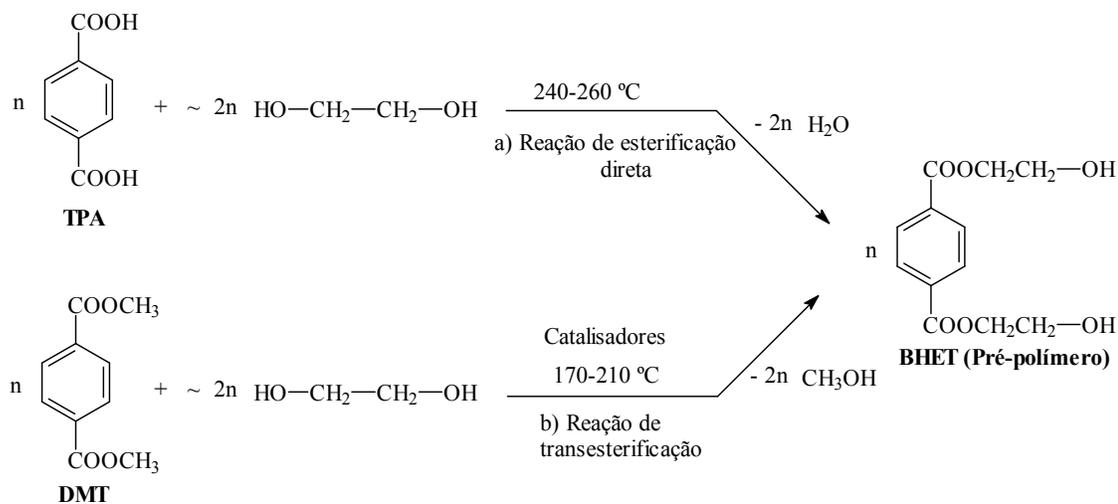


Figura 3 – Métodos de preparação do BHET (In: ROMÃO; SPINACÉ De PAOLI, 2009, p. 124)

Na esterificação direta (figura 3) o BHET é obtido pela reação do ácido tereftálico (TPA) com o etileno glicol (EG). Já na reação de transesterificação (figura 3), o ácido

tereftalato (TPA) é substituído por éster tereftalato de dimetileno (DMT). Na reação de transesterificação um éster é convertido em outro éster (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009; SOLOMONS e FRYHLE, 2000).

Recentemente, o processo de esterificação tem sido o preferido para a produção industrial do PET. Esta preferência é consequência do desenvolvimento de um novo método de purificação do monômero TPA. Como a esterificação direta (figura 3) é uma reação heterogênea e autocatalítica, já que a ionização do próprio TPA causa autocatálise do sistema, ela dispensa a adição de catalisadores. A razão molar do TPA:EG e a faixa de temperatura reacional empregada são 1:1,5-3 e 240-260 °C, respectivamente. Estas condições reacionais são essenciais para se alcançar uma excelente solubilidade do monômero TPA em EG (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009; OLIVEIRA, 2006)

Durante um longo tempo, o processo de transesterificação foi preferido em decorrência da facilidade de obtenção do monômero DMT, cujo grau de pureza era maior (ROMÃO; SPINACÉ; De PAOLI, 2009).

Segundo Oliveira (2006), a esterificação direta tinha uso reduzido pelas limitações de solubilidade do TPA no meio reacional e dificuldade de purificação do pré-polímero obtido ao final do processo.

3.2 – POLICONDENSAÇÃO EM ESTADO FUNDIDO

Segundo Oliveira (2006), “o estágio de policondensação em estado fundido é caracterizado pelo aumento significativo dos efeitos viscosos, em função do crescimento das cadeias poliméricas”.

Na policondensação em estado fundido (figura 4), o BHET é gradualmente aquecido a 280°C após a sua produção na etapa de pré-polimerização. O tempo reacional total (2 etapas preliminares) pode variar de 5 a 10 horas, obtendo-se o EG como subproduto (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009; SOLOMONS e FRYHLE, 2000).

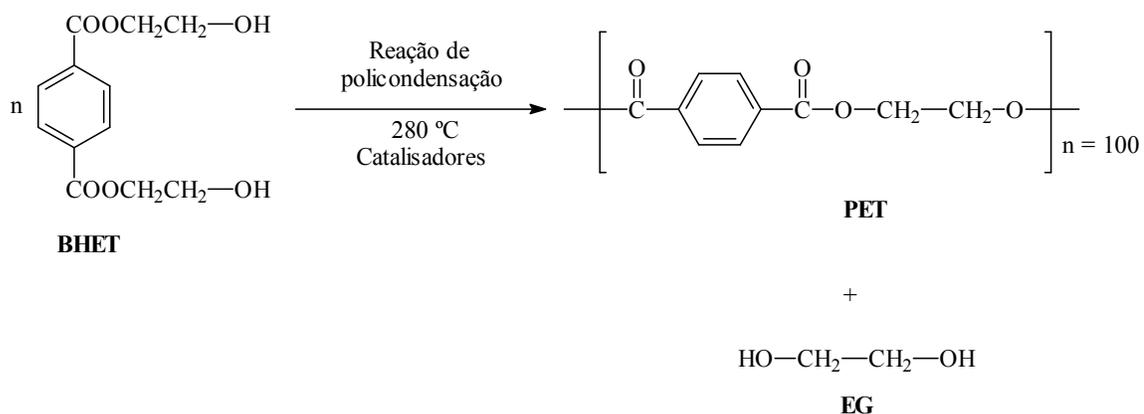


Figura 4 – Reação de policondensação (In: adaptado de SOLOMONS e FRYHLE, 2000, p.871)

Neste estágio de reação, o equilíbrio químico é deslocado no sentido da formação de cadeias poliméricas maiores por meio da remoção contínua de EG (OLIVEIRA, 2006).

De acordo com Oliveira (2006) também podem ser formados oligômeros cíclicos durante a policondensação, sendo geralmente encontrados em cerca de 2% a 5% em resinas comerciais de PET. O mecanismo proposto para a formação destes oligômeros cíclicos envolve uma reação intramolecular entre os grupos terminais hidroxilas e as ligações éster do meio da cadeia (figura 5).

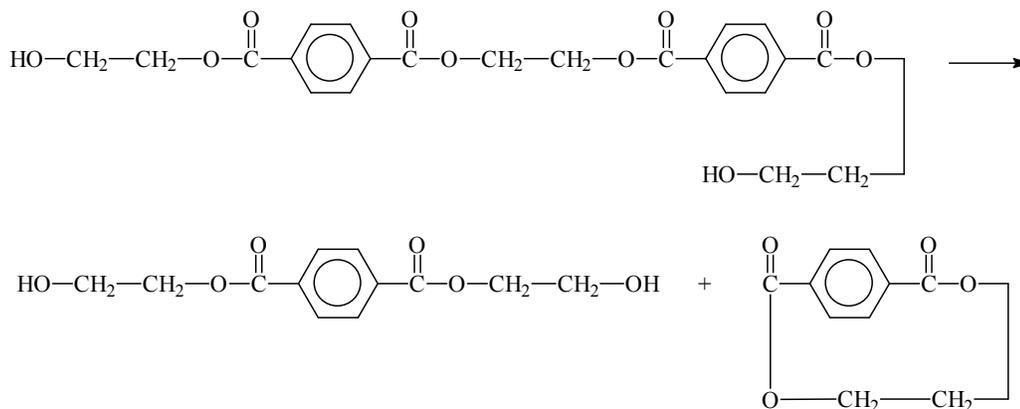


Figura 5 – Esquema mostrando a formação dos oligômeros cíclicos (In: OLIVEIRA, 2006, p. 58)

Produtos que não requerem elevados esforços mecânicos e requerem propriedades reológicas intermediárias, como as fibras têxteis, a pré-polimerização e a policondensação são suficientes. Assim, o PET grau têxtil tem um custo menor que o PET grau garrafa, visto que é obtido por um processo que consiste de uma etapa a menos (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009). O PET assim obtido funde a 270 °C e pode passar pelo processo de fiação para obtenção fibras para produzir Dacron ou ser processado para produção de filme, conhecido como Mylar (SOLOMONS e FRYHLE, 2000).

Na policondensação em estado fundido são obtidos polímeros com massa molar em torno de 33.000 g/mol, pois com o aumento na viscosidade do material há uma dificuldade na remoção do EG, o que leva a uma consequente redução na taxa de reação. Como nestas condições reações de degradação que competem com a polimerização podem ocorrer, para se obter um polímero com elevada massa molar, é preciso realizar uma outra etapa, conhecida como polimerização no estado sólido (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009; OLIVEIRA, 2006).

3.3 – POLICONDENSAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO (SSP)

Neste tipo de policondensação “o polímero (fundido) obtido no estágio anterior é solidificado na forma de *pellets* ou *chips* e levado a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão, sob fluxo de um gás inerte” (OLIVEIRA, 2006, p. 16). O objetivo da policondensação em estado sólido é obter um polímero com peso molecular mais elevado, visto que no estágio anterior observam-se restrições de transferência de massa em consequência do aumento da viscosidade da massa reacional (OLIVEIRA, 2006). O PET semicristalino obtido por SSP apresenta comprimento médio de cadeia (n) ou grau de polimerização (D_p) igual a 150 e é empregado na produção de artefatos processados por injeção-sopro, como as embalagens para bebidas carbonatadas (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009; LIMA, 2001; OLIVEIRA, 2006).

A policondensação em estado sólido (SSP), que é realizada a 220-230°C por um período entre 10 e 30 horas, apresenta como aspecto mais importante o aumento no

grau de cristalinidade do material em um intervalo de tempo curto sob alto vácuo ou empregando uma atmosfera inerte sob agitação, que evita o processo de sinterização, onde as partículas começam a aderir umas as outras. Caso isto aconteça, os flakes grudam nas paredes do reator podendo danificá-lo (ROMÃO; (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009; LIMA, 2001). É necessária a utilização de atmosfera inerte, pois o PET é sensível à degradação oxidativa e à degradação térmica, especialmente na presença de água e/ou ar (oxigênio). Nestes casos o oxigênio induz um processo de degradação oxidativa e a degradação térmica com umidade provoca a quebra das cadeias, o que reduz a massa molar do polímero (PEREIRA; MACHADO; SILVA, 2002).

De acordo com Oliveira (2006), a SSP pode ser efetuada num reator de leito deslizante ou num reator de leito fluidizado ou por meio de um reator de leito agitado. O mais empregado no ambiente industrial é o reator de leito deslizante (figura 6).

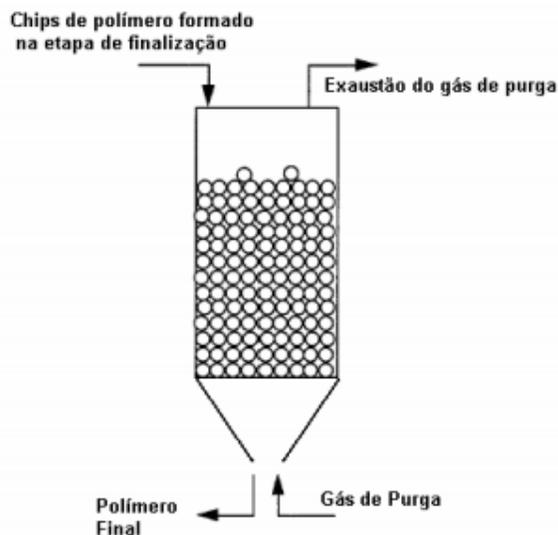


Figura 6 – Esquema de um reator de leito deslizante operando em contracorrente ao gás de purga (In: OLIVEIRA, 2006, p. 78).

Neste processo o reator é alimentado na parte superior com o polímero produzido na etapa de policondensação e extrudado na forma de *chip* ou *pellet*, formando um leito de partículas, que desce por gravidade através de um fluxo quase empistonado,

sendo então descarregados na parte inferior do reator. Um gás de purga (inerte) é introduzido, em contracorrente, na parte inferior do reator, permeando o leito de chips e carreando as moléculas de condensado (EG, água, acetaldeído, etc...). O equilíbrio da reação é deslocado no sentido da formação de cadeias poliméricas maiores com a remoção do EG (OLIVEIRA, 2006).

Nas condições em que a SSP é realizada, ou seja, a uma temperatura de 220-230 °C, que é inferior a temperatura de fusão, porém bem acima da temperatura de transição vítrea (TG), os grupos terminais das cadeias poliméricas são suficientemente mobilizadas para que as reações ocorram. Em tese, todas as reações que ocorrem no estágio de policondensação em estado fundido também podem ocorrer na SSP. Contudo, as diferenças nas condições reacionais entre os estados fundido e sólido incidem diretamente sobre as taxas das possíveis reações (OLIVEIRA, 2006).

A mobilidade das cadeias poliméricas no estado sólido, por exemplo, é muito mais baixa que no estado fundido, o que torna a reação entre as duas macromoléculas mais lenta. Além disso, a temperatura de operação na SSP é inferior à temperatura utilizada na policondensação, o que permite uma redução significativa na degradação térmica e, conseqüentemente, na formação de produtos laterais como acetaldeídos, ácidos vínílicos, etc... As taxas de policondensação podem ser controladas, dependendo das variáveis operacionais e de processo, por mais de uma etapa, sendo influenciada principalmente pela temperatura, pela velocidade de fluxo do gás de purga e pelo tamanho das partículas (*chip* ou *pellet*) (OLIVEIRA, 2006).

3.4 - ADITIVAÇÃO

Existem alguns componentes que são adicionados aos plásticos, pois tem aplicações específicas e são chamados de aditivos. Os aditivos podem agir das seguintes maneiras: abaixar o custo, modificar ou melhorar diversas propriedades, colorir e outros (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009).

Os aditivos que mais são usados em polímeros são os plastificantes, estabilizantes térmicos, anti-UV e antioxidantes (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009).

Segundo Coltro e Buratin (2004, p. 207), “os estabilizadores de luz são classificados como aditivos de antienvelhecimento e podem estabilizar a luz UV que incide na embalagem e nos produtos evitando degradações”.

Existem três tipos de aditivos estabilizadores de luz usados no material de embalagem que são: absorvedores de UV, bloqueadores de radicais livres e supressores de estados excitados (COLTRO e BURATIN, 2004).

3.5 - CATALISADORES

Na produção de polímeros é necessário que exista a utilização de catalisadores eficientes e é preciso também um conhecimento profundo das relações entre as propriedades do catalisador e a distribuição do produto formado (VALLE; GUIMARÃES, 2004).

Na produção do PET são usados catalisadores inorgânicos tais como óxido de antimônio (Sb_2O_3) é o mais usado na produção do PET para garrafas devido as suas características como estabilidade química (SHIMAMOTO et al., 2011).

Óxido de germânio também pode ser usado como catalisador para a produção do PET, porém seu custo elevado impede seu uso frequente (SHIMAMOTO et al., 2011).

4. PROPRIEDADES DO PET

O PET, quando analisadas suas propriedades de solubilidade e fusibilidade é classificado como um material termoplástico, ou seja, é um material que não sofre alteração em sua estrutura química durante o aquecimento até sua fusão. Materiais termoplásticos, após serem resfriados, podem ser fundidos novamente, podendo assim ser remoldado depois de moldado (PEREIRA; MACHADO; SILVA, 2002; MANO e MENDES, 1999).

De acordo com Pereira, Machado e Silva (2002), “o PET é um material intrinsecamente semicristalino, ou seja, quantidades variáveis de suas cadeias podem organizar-se em cristais ou se manterem amorfas, de forma similar ao vidro”. A relação entre as quantidades destas duas fases no material polimérico constitui uma propriedade essencial na definição do seu uso.

A morfologia do PET depende de fatores como a forma de processamento do mesmo. Resinas completamente amorfas podem ser obtidas pelo rápido resfriamento do polímero fundido, sendo este procedimento utilizado principalmente para a confecção de materiais extrudados e pré-formas injetadas. De maneira geral, o polímero amorfo é um sólido hidrofóbico, transparente, de fácil processabilidade, com excelentes propriedades mecânicas (módulo de elasticidade) e físicas (barreira). Já o PET semicristalino é obtido pelo resfriamento lento do PET amorfo ou pelo aquecimento lento, formando cristais. O material resultante é um sólido branco, opaco e com maior resistência térmica e mecânica que o PET amorfo (OLIVEIRA, 2006; <http://abipet.org.br>, 2011).

O PET semicristalino apresenta características como alta rigidez, resistência, estabilidade dimensional, resistência química e boas propriedades dielétricas (OLIVEIRA, 2006).

Para o uso do PET como embalagem é ideal que se empregue o PET bi-orientado com grau de cristalinidade < 50% em massa. Isto porque se o PET apresentar grau de cristalinidade alto (> 50% da massa total) ele torna-se mais quebradiço, não

sendo adequado para o uso como embalagem (PEREIRA; MACHADO; SILVA, 2002).

No PET, a temperatura de transição vítrea é em torno de 75 °C, significando que sua fase amorfa é flexível acima de 75 °C. Já o ponto de fusão da resina comercial de PET está na faixa de 255-265 °C e depende da presença de alguns contaminantes estruturais como o dietileno glicol (DEG) (PEREIRA; MACHADO; SILVA, 2002; OLIVEIRA, 2006).

Uma vantagem que o PET apresenta é o fato de ser um polímero que pode receber pigmentos de diversas cores e tons, possibilitando assim, opções variadas na identidade da embalagem. Aliada a esta vantagem, o PET apresenta também uma baixa densidade em relação ao vidro, que facilita o transporte e reduz os custos. Esta baixa densidade possibilita que uma carreta possa carregar 60% mais refrigerante ou suco, se ao invés de vidro, a garrafa for de PET. A densidade do PET está entre 1,38 g/mL e 1,41 g/mL, e o vidro para embalagem é de 2,5 g/mL (PEREIRA; MACHADO; SILVA, 2002).

4.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS, ELÉTRICAS E ÓPTICAS

O PET é considerado um material resistente, sendo possível utilizá-lo em condições onde a exposição à umidade é elevada, já que o mesmo é hidrofóbico. Este polímero apresenta uma absorção de água de 0,5% após 24 horas em contato com a mesma (OLIVEIRA, 2006).

O PET apresenta também ótimas propriedades elétricas, já que o mesmo tem características isolantes e com isso é utilizado em diversas aplicações no setor eletrônico (OLIVEIRA, 2006).

Outra propriedade importante que dá impressão de higiene e pureza de seu conteúdo para o consumidor é a absoluta transparência. Esta propriedade também está relacionada com o grau de orientação e cristalinidade, pois a menor cristalinidade do material contribui para conferir à embalagem a transparência desejada e suficiente flexibilidade que garante boa resistência ao impacto. Por ter

um brilho forte, parecido com o do vidro, a embalagem de PET valoriza o produto embalado e chama a atenção do consumidor (PEREIRA; MACHADO; SILVA, 2002).

O grau de transparência de filmes de PET pode ser superior a 99%. Esta característica faz do PET um polímero importante para aplicações onde a transparência é fundamental (OLIVEIRA, 2006).

4.2. PERMEABILIDADE A GASES

Além da temperatura do processamento que possibilita a obtenção do PET em massa molar adequada para utilização como embalagens, do grau de cristalinidade < 50% em massa, da baixa densidade e da absoluta transparência, outro parâmetro importante para a seleção do PET como embalagem é a baixa permeabilidade. Para que o polímero possa ser empregado para armazenar bebidas gasosas, deve ser feito sobre o mesmo um procedimento que induza a orientação das longas cadeias em dois eixos (bi-orientado), sem aumento significativo de cristalização. Boas propriedades mecânicas, transparência e baixa permeabilidade ao gás CO₂ serão garantidas com este processo (PEREIRA; MACHADO; SILVA, 2002).

Quando se trata de refrigerantes ou de outra substância carbonatada, o PET substitui o vidro não apenas pela transparência e baixa densidade, mas também pelo fato do PET bi-orientado ter a capacidade de formar uma barreira contra gases.

A baixa permeabilidade desse plástico a compostos carbonatados permite que uma água mineral com gás possa ficar armazenada em garrafa do tipo PET pelo mesmo tempo que ficaria em uma garrafa de vidro, sem perder o seu gás. Esta propriedade é devido às fortes interações que existem entre as cadeias das macromoléculas, que dificultam significativamente a difusão de gases. Mesmo sem cristalização, a orientação das cadeias favorece um maior empacotamento das mesmas, favorecendo também a baixa permeabilidade (PEREIRA; MACHADO; SILVA, 2002).

O PET possui uma permeabilidade a vapor d'água menor que a das poliolefinas, porém maior que a dos policarbonatos e das poliamidas (OLIVEIRA, 2006, p.11).

Todas estas propriedades citadas fazem do PET um material que vem sendo cada vez mais utilizado como embalagem. A tabela 1 mostra o consumo do PET para embalagens nos últimos anos (<http://abipet.org.br>, 2011)

Ano	Consumo para Embalagens/Toneladas
2003	330.000
2004	360.000
2005	374.000
2006	378.000
2007	432.000
2008	462.000
2009	471.000

Tabela 1 - Consumo do PET para embalagens nos últimos anos (In <http://abipet.org.br>, 2011)

4.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS

O PET é resistente a algumas substâncias como ácidos fracos, soluções alcalinas, óleos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, cetonas, alcoóis, glicóis e ésteres sob condição ambiente. Já no caso de ácidos fortes e bases fortes, o PET não é resistente quando colocado em contato com os mesmo (OLIVEIRA, 2006).

Uma exposição prolongada do PET em água quente pode causar hidrólise do polímero e solventes tóxicos como o hexafluor-2-propanol, hexafluoracetona e ácido trifluoracético, podem solubilizalo em temperatura elevada ou ambiente. Para aplicações envolvendo contato com alimentos o PET é bastante adequado, uma vez

que é fisiologicamente inerte. Como o PET sofre hidrólise em água quente, sua esterilização deve ser feita ou através de uma atmosfera de óxido de etileno ou por irradiação (OLIVEIRA, 2006).

5. RECICLAGEM DO PET

..

A embalagem é um componente importante na indústria e interfere no custo de produção e na composição do custo final dos produtos. Ela tem a função de envolver, conter e proteger produtos no decorrer do seu transporte, armazenamento, comercialização e consumo (GUELBERT et al, 2007).

As principais matérias-primas para a confecção das embalagens são o plástico, a celulose, o metal e o vidro. Destas matérias-primas, a celulose é a mais utilizada pela indústria de embalagem, seguida do plástico e o metal, ficando o vidro com apenas 6% do mercado, conforme descrito na figura 7 (GUELBERT et al, 2007).

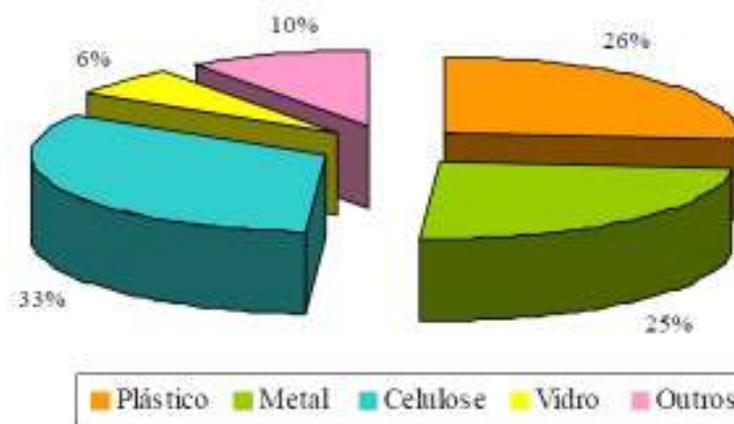


Figura 7 – Porcentagem de matéria-prima para o uso de embalagens (In: GUELBERT et al, 2007, p. 5)

O aumento da produção e emprego das embalagens tem despertado na sociedade a preocupação com a disposição destes resíduos sólidos urbanos, tendo em vista as implicações ambientais decorrentes do descarte não racional pós-consumo, principalmente as embalagens plásticas (GUELBERT et al, 2007, FORLIN e FARIA, 2002).

A consolidação e o crescimento do volume dos materiais plásticos empregados em embalagens evidenciam a importância do processo de reciclagem. A dificuldade de reciclar resíduos plásticos reside no fato de os mesmos encontrarem-se misturados, sendo necessário separar os diferentes tipos, uma vez que são incompatíveis entre si (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

Com a finalidade de facilitar a identificação e a separação de materiais plásticos no processo de reciclagem foi regulamentada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) a simbologia apresentada na figura 8, que permite uma melhor separação dos materiais plásticos nas usinas de triagem (FORLIN, FARIA, 2002; SPINACÉ e DE PAOLI, 2005)



Figura 8 – Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas, Norma 13.230 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) (In: SPINACÉ e DE PAOLI, 2005, p. 67)

A primeira etapa do processo de reciclagem é a separação e pode ser feita através da simbologia existente no produto acabado e/ou utilização de testes simples, como o de odor dos vapores de queima, aparência chama, temperatura de fusão e solubilidade, os quais são baseados em suas características físicas e de degradação térmica, que são distintas. De forma geral as empresas de reciclagem de polímeros realizam a separação por diferenças de densidade. O PET é um exemplo típico da importância da etapa de separação, pois sofre hidrólise devido a presença de

impurezas como o PVC, NaOH, detergentes alcalinos, etc. (SPINACÉ; PAOLI, 2005; FRANCHETTI; MARCONATO, 2003).

Segundo Spinacé e De Paoli (2005, p. 66), “dentre os polímeros reciclados, o PET destaca-se pelo alto índice de reciclagem atingido em um curto período de existência”. Os EUA e o Canadá, no início dos anos 80 reciclavam o PET para fazer enchimento de almofadas e, posteriormente, com a melhora na qualidade do PET reciclado, outras aplicações importantes surgiram como tecidos e recipientes para produtos não alimentícios. Já na década de 90 o uso do material reciclado em embalagens multicamadas para alimentos foi autorizado pelo governo americano, já que o material reciclado não tem contato com o alimento, pois fica na camada intermediária (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

No Brasil, a portaria nº 987 de 1998 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, regulamenta a reutilização de resinas recicladas de PET apenas para a fabricação de embalagens multicamadas destinada ao acondicionamento de bebidas carbonatadas não alcoólicas. Observa-se então, que os artefatos fabricados de polímeros reciclados aplicações limitadas, ou seja, não podem ser empregados em contato com bebidas, remédios, alimentos, brinquedos e material de uso hospitalar, visto que, dependendo do uso anterior, ele pode estar contaminado (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005; FORLIN; FARIA, 2002). Desta forma, o PET reciclado é empregado como fibra têxtil (41%), mantas de não tecido (16%), cordas (15%), resinas insaturadas (10%), embalagens (9%), cerdas de vassouras e escovas (5%) e de outros produtos (4%). A utilização dos polímeros reciclado em aplicações de longa vida útil, como pavimentação, madeira plástica, construção civil, plasticultura, indústria automobilística e eletroeletrônica, é uma alternativa para a redução do descarte de polímeros (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

5.1 – METODOLOGIAS DE RECICLAGEM DE POLÍMEROS

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária ou mecânica, terciária ou química e quaternária ou energética

(SPINACÉ; PAOLI, 2005; FRANCHETTI, MARCANATO, 2003).

5.1.1 – RECICLAGEM PRIMÁRIA

Consiste na conversão dos resíduos por métodos de processamento padrão em produtos originais produzidos com polímeros virgens; por exemplo, aparas, rebarbas das linhas de produção da própria fábrica, materiais descartados por não atenderem as especificações de projeto entre outros que são novamente introduzidos no processo (FRANCHETTI; MARCONATO, 2003; SPINACÉ; PAOLI, 2005).

5.1.2 – RECICLAGEM SECUNDÁRIA OU MECÂNICA

É a conversão de resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímeros virgem como sacos de lixo, fibras, mangueiras e outros (FRANCHETTI; MARCONATO, 2003).

Transformar os materiais plásticos em novos produtos moldando-os fisicamente em formas diferente da original é uma transformação mecânica que se adequa com materiais termoplásticos. Esse processo preserva em grande parte as propriedades físicas e químicas do polímero (FARIA; FORLIN, 2002).

5.1.3 – RECICLAGEM TERCIÁRIA OU QUÍMICA

Compreende a despolimerização de plásticos de embalagens a fim de recuperar os monômeros do polímero de origem. Esses monômeros recuperados podem sofrer novamente a polimerização para a fabricação de novas embalagens plásticas (FARIA; FORLIN, 2002).

A reciclagem química permite também tratar misturas de plásticos reduzindo gastos

de pré-tratamento, além de produzir um novo plástico com a mesma qualidade de um polímero original (FRANCHETTI; MARCONATO, 2003).

Os processos de reciclagem química ocorrem através de solvólise, ou seja, uma reação na qual uma substância reage com moléculas do solvente através de reações de hidrólise e alcoólise (ROSMANINHO et al., 2009; SPINACÉ; PAOLI, 2005).

A hidrólise permite a recuperação dos monômeros de partida através de uma reação com água e um catalisador. Tomando como exemplo o PET, o etileno glicol e o ácido tereftálico são os monômeros recuperados na hidrólise (SPINACÉ; PAOLI, 2005). Levando em consideração o PET, a hidrólise pode ser catalisada por ácidos ou bases e a reação acontece na interface do PET levando a um decréscimo no tamanho da partícula de PET (figura 9) (ROSMANINHO et al., 2009).

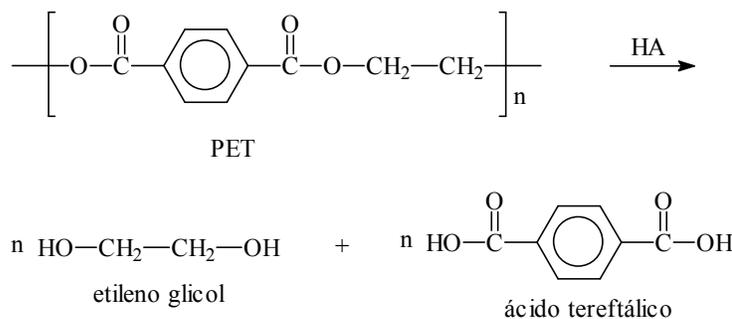


Figura 9 – Hidrólise ácida do PET (In: ROSMANINHO et al, 2009, p. 2)

Na alcoólise ou metanólise, que é uma reação química análoga a hidrólise, o PET fundido é tratado com excesso de metanol na presença de um catalisador ácido ou básico, aquecendo-se a mistura entre 160 e 241°C por 1 h, a pressão de 2,03 a 7,09Mpa. Nesse processo ocorre a despolimerização, obtendo os monômeros (figura 10) (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

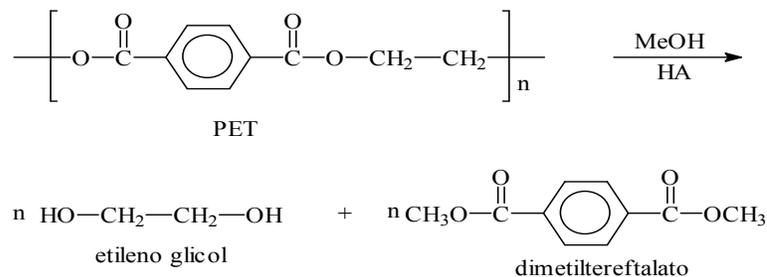


Figura 10 – Alcoólise do PET (In: SPINACÉ; DE PAOLI, 2009, p. 2)

A glicólise ocorre quando o polímero é tratado com excesso de glicol. Ocorre a quebra da cadeia PET sendo realizado em atmosfera de nitrogênio a 4 MPa de pressão e na presença de acetato de zinco como catalisador. O principal produto formado é o oligômero de tereftalato de bis-hidroxieta (figura 11) (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

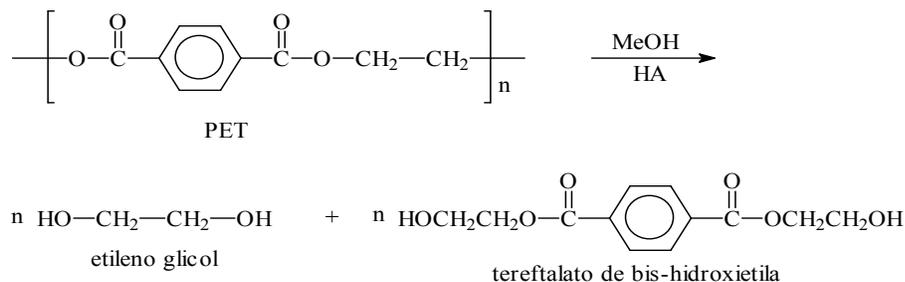


Figura 11 – Glicólise do PET (In: SPINACÉ; DE PAOLI, 2009, p. 2)

5.1.4 – RECICLAGEM QUARTENÁRIA OU ENERGÉTICA

A reciclagem energética se dá através do tratamento térmico aplicado aos resíduos e prevê a combustão dos materiais plásticos utilizados como embalagens com a recuperação da energia liberada, se o reuso do resíduo não é prático ou econômico, é possível fazer uso do seu conteúdo energético através de incineração (SPINACÉ; PAOLI, 2005; FARIA; FORLIN, 2002).

Alguns polímeros possuem flúor ou cloro em suas cadeias e com isso podem causar sérios agravantes durante a combustão devido a liberação HCl ou HF, o PVC é um exemplo, pois o mesmo libera HCl (figura 12) (FARIA; FORLIN, 2002; SPINACÉ; PAOLI, 2005).

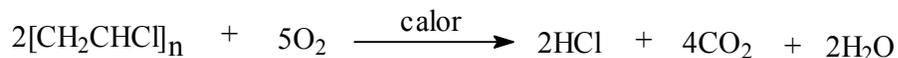


Figura 12 – Reação de combustão do PVC (In: MARCONATO; FRANCHETTI, 2001, p. 1).

O PVC, através da combustão, pode também liberar substâncias denominadas dioxinas que são tóxicas a saúde humana (figura 13) (FARIA; FORLIN, 2002).

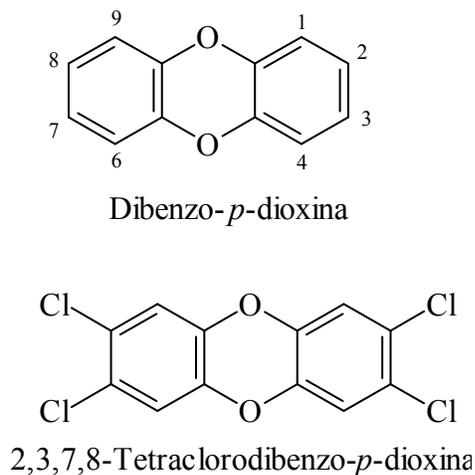


Figura 13 – Estruturas químicas das dioxinas (In: FORLIN; FARIA, 2002, p. 7).

6 - RECICLAGEM QUÍMICA: UM TEMA PARA O ENSINO DE REAÇÕES ORGÂNICAS E DE IMPACTOS AMBIENTAIS

O ensino atual trata o conhecimento como um conjunto de informações que são transmitidas do professor para os alunos. Contudo, o ato de educar não é simples assim, pois envolve o desenvolvimento de formas de pensar e de estruturas mentais. Desta forma, não basta que o professor transmita ao estudante um número enorme de informações (OLIVEIRA; GOUVEIA; QUADROS, 2009).

Atualmente, é muito frequente o questionamento por parte dos alunos do ensino médio do porque eles devem aprender química, sendo que nem sempre o conhecimento de química será necessário na sua profissão. Aliado a este fato, observa-se professores que não estão preparados para este tipo de questionamento, não passando aos alunos toda a importância e o benefício que a química presta à humanidade (CARDOSO; COLINVAUX, 2000).

O aluno é tratado frequentemente como um mero ouvinte das informações do professor e essas informações quase nunca se relacionam com as experiências vividas no dia a dia pelo aluno (GUIMARÃES, 2009).

O conhecimento realiza-se através de práticas constantes e interação com o cotidiano do aluno, e não através de mero conjunto de informações a serem transmitidas. O conhecimento vem pela assimilação da teoria com a prática e, nesta perspectiva, é através do contato com o mundo cotidiano que os alunos desenvolvem os primeiros conhecimentos em química (PIAGET, 1977).

Se o ensino de química for transmitido de acordo com a realidade do cotidiano do aluno, os conteúdos ganham flexibilidade e interatividade e despertam mais interesse por parte dos mesmos (OLIVEIRA; GOUVEIA; QUADROS, 2009).

É necessário fazer com que os alunos entendam que o estudo da química ajuda no desenvolvimento de uma visão crítica do mundo que os cercam. Desta maneira, os alunos poderão analisar, compreender e utilizar este conhecimento no cotidiano

como, por exemplo, o impacto ambiental causado por rejeitos domésticos como o PET (CARDOSO; COLINVAUX, 2000).

Utilizando temas que ajudam na preservação do meio ambiente como a reciclagem química, é possível despertar o interesse dos alunos e destacar a importância de reciclar rejeitos de PET. Ao trabalhar a importância da reciclagem do PET é possível descrever que o mesmo é um plástico, trabalhando então o conceito de plásticos e de polímeros e como estes plásticos são obtidos. A partir daí é possível ensinar sobre os tipos de reações orgânicas empregadas na formação deste e de outros tipos de polímeros. Essa proposta de ensino de polímeros a partir do tema reciclagem de plásticos envolve o cotidiano dos alunos, já que o tema preservação ambiental é algo bastante explorado pela mídia, estando constantemente no seu dia-a-dia.

6.1. RECICLAGEM QUÍMICA

Neste tema de reciclagem química, o professor pode abordar aspectos importantes para os alunos. É possível descrever que a reciclagem química do PET envolve uma reação de hidrólise de um éster. A partir daí pode-se abordar a função orgânica éster presente no PET, mostrando as suas características e depois descrever que a hidrólise faz a recuperação dos monômeros de partida do polímero e especificar que o PET pode ser hidrolisado para produzir ácido tereftálico e etileno glicol de acordo com a figura 14.

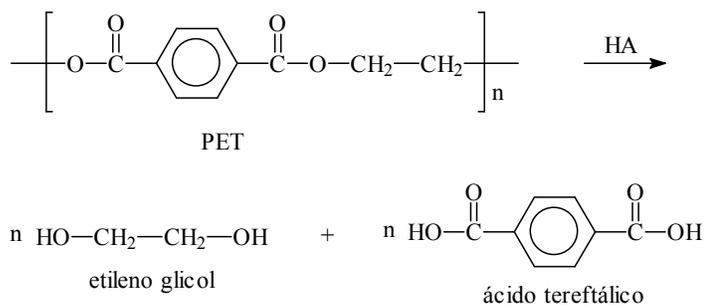


Figura 14 – Hidrólise ácida do PET (In: ROSMANINHO et al, 2009, p. 2)

Além disso, é possível abordar que esta reação pode ser catalisada por ácido ou por base, conceituando o termo catálise e catalisador e descrevendo sua influência nas reações químicas.

A partir da reciclagem do PET é possível também definir que polímeros são macromoléculas de alto peso molecular devido à repetição de segmentos ao longo da cadeia e são preparados por reações de polimerização (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). A partir deste conceito pode-se trabalhar que as reações de polimerização podem ser de adição e de condensação. Nas reações de adição ocorre uma reação simples de adição sem a formação de subprodutos, ou seja, a unidade repetitiva de um polímero de adição tem a mesma composição do monômero de origem como mostra a figura 15 abaixo (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

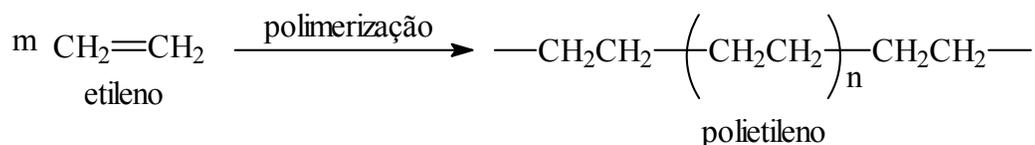


Figura 15 – Reação de poliadição (In: adaptado de SOLOMONS e FRYHLE, 2000, p.871)

A reação de condensação consiste na formação de uma macromolécula a partir de monômeros que reagem entre si com eliminação de outras pequenas moléculas como HCL, H₂O, CH₃OH (Figura 16).

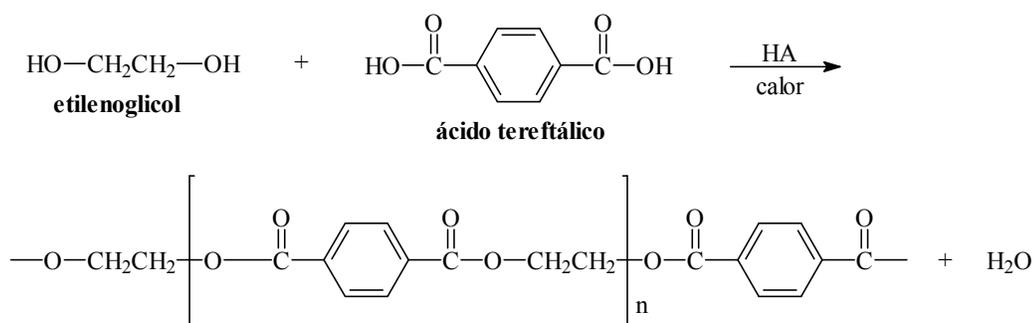


Figura 16 – Reação de policondensação (In: adaptado de SOLOMONS e FRYHLE, 2000, p.871)

O PET sendo um plástico, podemos transmitir ao aluno a definição de plástico dizendo que o plástico deriva do grego plástikos que significa “próprio para ser modelado”. Dizendo também que plástico é o termo geral dado a materiais macromoleculares que podem ser moldados por ação de calor e/ou . Dentro do conceito de plásticos, podemos dizer que os plásticos possuem unidades químicas ligadas covalentemente ao longo da cadeia polimérica (CANGEMI; SANTOS; NETO, 2005).

Pode-se abordar que o PET é um polímero que pode ser reciclado por ser um termoplástico, ou seja, em alta temperatura apresenta alta viscosidade podendo ser moldado, e após o resfriamento, o PET recebe a forma desejada (CANGEMI; SANTOS; NETO, 2005).

6.2. IMPACTOS AMBIENTAIS

Os rejeitos de PET causam muitos impactos ambientais por serem polímeros com um tempo muito grande de degradação. Isto não acontece com polímeros naturais, pois as bactérias no meio ambiente conseguem degradar estes tipos de polímeros, fato que não é constatado com polímeros sintéticos como o PET. A partir daí pode-se destacar a importância da reciclagem e que uma das primeiras etapas deste processo envolve a separação de maneira adequada dos rejeitos de plásticos e que isto pode ser feito através da simbologia existente no produto acabado. A partir daí é

possível apresentar e ensinar esta simbologia aos alunos. Pode-se destacar ainda, quais os agravamentos que esses rejeitos podem causar na natureza como: entupimentos de bueiros e poluições de rios (figura 17).



Figura 17 – Rio poluído com embalagens plásticas (In: http://organizaodeajudaanatureza.blogspot.com/2010_05_01_archive.html, 2011)

Outra proposta é mostrar que a reciclagem química dos plásticos é viável do ponto de vista econômico, pois os mesmos podem ser transformados novamente em matérias primas para a fabricação de outros polímeros. Além disso, é possível abordar que o plástico reciclado pode também ser utilizado em aplicações de longa vida útil, como pavimentação, construção civil, indústria automobilista, constituindo estas aplicações uma alternativa para a redução do descarte de polímeros (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005), explicando o porquê deste fato.

7- METODOLOGIA

7.1 - AMOSTRAS

O PET utilizado foi de refrigerante e incolor.

7.2 - MATERIAIS E REAGENTES

- Hidróxido de sódio 0,0500M (Cinética);
- Ácido nítrico 10M (Carlo Erba);
- Hidróxido de sódio 1M (Cinética);
- Ácido nítrico 1M (Carlo Erba);
- Biftalato de potássio 0,00150 M;
- Fenolftaleína; (Zetec)
- Água destilada;
- Óleo de silicone;
- Aparelho de refluxo;
- Balão de fundo redondo;
- Recipiente de alumínio;
- Tesoura;
- Espátula;
- Pipeta automática (Socorex Acura 835);
- Almofariz;

- Suporte universal;
- Bureta;
- Pipeta graduada de 5 mL;

7.3 - EQUIPAMENTOS

- Chapa aquecedora (Tecnal TE-085);
- Balança analítica (Tecnal);
- Estufa;
- Espectrofotômetro (Celm E-225D);

7.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

7.4.1 – Preparação do Ácido Nítrico 10 M

Na preparação do ácido nítrico 10 M, foi utilizado ácido nítrico 65% P.A. Transferiu-se 138,5 mL de ácido nítrico para um balão volumétrico 200 mL, que já continha um pouco de água destilada e depois avolumou-se a solução para 200 mL com água destilada.

7.4.2 – Preparação da solução de NaOH 1 M

Essa solução de NaOH 1M foi preparada pesando-se em um béquer ,8g de NaOH. Depois o hidróxido de sódio foi dissolvido com um pouco de água destilada e após resfriamento da solução, esta foi transferida para um balão volumétrico de 200 mL e avolumado com água destilada.

7.4.3 – Preparação da solução de NaOH 0,0500 M

O NaOH 0,0500 mol L⁻¹ foi preparado pesando-se em um béquer 0,4 g de NaOH. Depois o hidróxido de sódio foi dissolvido com um pouco de água destilada e após resfriamento da solução, esta foi transferida para um balão volumétrico de 200 mL e avolumado com água destilada.

7.4.4 – Preparação da solução de biftalato de potássio 0,00104 M

A solução de biftalato de potássio 0,00104 M foi preparada pesando-se em um béquer 0,0046 g de biftalato de potássio. Depois a solução foi transferida para um balão volumétrico de 200 mL e avolumado com água destilada.

7.4.5 – Hidrólise do PET

Foi recortado 1g do PET incolor em pedaços de 2 mm quadrados. A hidrólise do PET ocorreu sob refluxo de 1g de PET e 5 mL de solução aquosa de ácido nítrico 10M em um balão de fundo redondo de 50 mL. O refluxo foi feito em balão de fundo redondo de 50 mL conectado a um condensador (figura 18). Para o refluxo foi utilizado óleo de silicone pré-aquecido a cerca de 125°C. Após a estabilização da temperatura o balão foi imerso no banho de óleo e após 2 min do inicio do refluxo a mistura permaneceu sob refluxo por 40 minutos.



Figura 18 – Processo de hidrólise do PET

7.4.6 – Purificação do PET após hidrólise

Após a hidrólise ácida, 15 mL de uma solução de NaOH 1M com agitação por 5 min foi usada para solubilizar o ácido tereftálico sólido e removê-lo da superfície do PET (figura 19).



Figura 19 – Processo de lavagem do PET sob agitação.

Em seguida o PET foi lavado com água destilada (30 mL por três vezes), agitando por 5 min para remover o excesso de NaOH. O PET foi novamente lavado com 15

mL HNO_3 por 5 min para regenerar os grupos ácidos carboxílicos. Posteriormente o PET foi mais uma vez lavado por três vezes com água destilada com porções de 30 mL por 5 min, em cada procedimento, para retirar o excesso de HNO_3 . Após verificar que o pH da água de lavagem estava neutro, o PET foi levado até uma estufa para secagem, sob a temperatura de 100°C por 4 horas.

7.4.7 – Determinação dos sítios ácidos por titulação

Para determinação dos sítios ácidos, 30 mg de PET parcialmente hidrolisado foram misturados com 2 mL de NaOH ($0,0500 \text{ mol L}^{-1}$) em um erlenmeyer e agitado por 30min. Em seguida, 25 mL de água destilada foram adicionados ao erlenmeyer e agitados por mais 3 min. Foi coletada uma alíquota de 10 mL e titulou-se com uma solução de biftalato de potássio $0,00104 \text{ M}$ usando fenolftaleína como indicador.

7.4.8 Preparação da curva de calibração

Primeiramente foi preparada uma solução de azul de metileno 100 ppm e diluída para concentrações $0,0$; $0,5$; 1 ; $2,5$; 5 e 10 ppm (figura 20).



Figura 20 – Soluções de azul de metileno para a preparação da curva de calibração.

Para preparar a solução de 100 ppm, pesou-se em um béquer 100 mg de Azul de metileno. Adicionou-se água para dissolver o soluto e em seguida transferiu-se para um balão de 1000 mL e completou-se com água destilada. Para preparar as demais soluções foram retiradas alíquotas da solução mais concentrada com auxílio de uma pipeta automática e transferidas para balões volumétricos de 50 mL e completado com água destilada. Em seguida as soluções foram lidas em espectrofotômetro a absorvância em 627nm (figura 21). Com os dados de absorvância obtidos foi realizada a confecção da curva de calibração.



Figura 21 – Leituras no espectrofotômetro.

Foram então feitas soluções de 1, 3, 5, 7 e 9 ppm de azul de metileno. As isothermas de adsorção foram obtidas através do contato de 30 mg de PET parcialmente hidrolisado com 20 mL de solução em um frasco fechado por 12h. Esse experimento foi realizado para cada concentração dita acima. Após a adsorção, a quantidade de azul de metileno adsorvida foi monitorada por medidas espectrofotométricas em 627 nm.

7.4.9 Isotermas de adsorção

Foi feito um gráfico mostrando a quantidade em mmol de azul de metileno adsorvido em 1 g de PET hidrolisado com HNO_3 10M. Para a construção deste gráfico todos os valores em PPM de adsorbatos obtidos nas diferentes concentrações de equilíbrio de azul de metileno foram convertidos em mmol por grama de PET hidrolisado. A concentração de equilíbrio é a concentração de azul de metileno após ficar em contato com o PET parcialmente hidrolisado. Desta maneira no eixo Y do gráfico está representada a quantidade em mmol de azul de metileno adsorvido em 1 g de PET hidrolisado e no eixo X as concentrações de equilíbrio de azul de metileno.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A hidrólise parcial do PET foi realizada seguindo a metodologia de ROSMANINHO et al (2009). Neste processo de hidrólise parcial, garrafas de PET foram convertidas em um material com propriedades de troca catiônica (Figura 22).

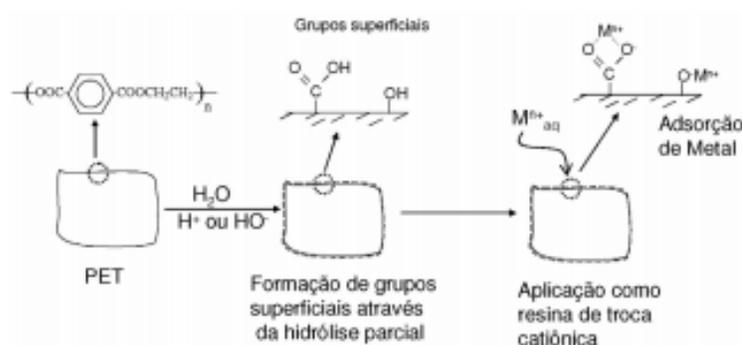


Figura 22 – Hidrólise da superfície do PET produzindo grupos –COOH e OH e o processo de adsorção de espécies catiônicas nestes (In: ROSMANINHO et al, 2009, p. 1673).

Foi realizada uma hidrólise ácida usando ácido nítrico como catalisador. O rendimento da hidrólise foi calculado com base no consumo do PET na reação, conforme a equação 1.

$$\text{Rendimento (\%)} = 100 \times (M_i - M_f)/M_i \quad (1)$$

onde:

M_i = massa inicial

M_f = Massa final

O cálculo do rendimento está apresentado na equação 2 abaixo

$$\text{Rendimento (\%)} = 100 \times (1 - 0,7852)/1 = 21,48\% \quad (2)$$

O rendimento obtido (21,48%) foi inferior ao obtido por ROSMANINHO et al (2009), embora o procedimento de hidrólise tenha sido realizada nas mesmas condições experimentais descritas por ROSMANINHO et al (2009). Este baixo rendimento pode ser atribuído a uma falha no procedimento de lavagem e não ter sido eficiente a remoção do ácido tereftálico sólido da superfície do PET. O autor comenta também, que a temperatura e tempo de reação são muito importantes para a reprodutibilidade dos resultados. Talvez a temperatura no interior do balão não tenha sido igual a do trabalho desenvolvido por ROSMANINHO et al (2009), que foi de aproximadamente 120 °C.

Após a inspeção visual do PET parcialmente hidrolisado, observou-se que este material é completamente diferente do PET original, se apresentado como um sólido branco e opaco, frágil e quebradiço, conforme descrito por ROSMANINHO et al (2009). Além disso, é possível observar algumas ranhuras horizontais na superfície do PET hidrolisado.

8.1 – LAVAGEM E PURIFICAÇÃO DO PET

O PET hidrolisado passou por um processo de purificação através de lavagem com NaOH, HNO₃ e água destilada. O PET foi lavado extensivamente com NaOH para remover todo o ácido tereftálico depositado em sua superfície (figura 23).



Figura 23 – Reação do ácido tereftálico da superfície do PET com hidróxido de sódio (In: ROSMANINHO et al, 2009, p. S6).

O PET hidrolisado foi lavado com solução HNO₃ para regenerar todos os sítios ácidos (figura 24) e o excesso de HNO₃ foi removido com água.



Figura 24 – Reação dos grupos ácidos carboxílicos na superfície do PET parcialmente hidrolisado com ácido nítrico (In: ROSMANINHO et al, 2009, p. S6).

8.2 – DETERMINAÇÕES DOS SÍTIOS ÁCIDOS POR TITULAÇÃO

Para determinação dos sítios ácidos presentes na superfície do PET hidrolisado foi determinado pela titulação o excesso de NaOH com solução de biftalato de potássio 0,00104 M, usando fenolftaleína como indicador. As reações envolvidas no processo de titulação estão descritas na figura 25.

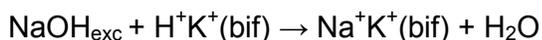
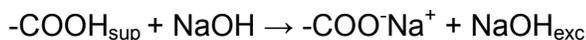


Figura 25 – Reação de titulação dos sítios ácidos presentes no PET (In: ROSMANINHO et al, 2009, p. S3).

Através da titulação, constatou-se que 30mg de PET hidrolisado com HNO₃ 10M por 40 min, possui 0,000049 mols de sítios ácidos (-COOH) presente em sua superfície, ou seja, 1,6 mmol de (-COOH) por g_{PET}. O número de sítios ácidos encontrados foi superior ao obtido por ROSMANINHO et al (2009), que obteve na mesmas condições aproximadamente 0,8 mmol de (-COOH) por g_{PET}. A obtenção do dobro de sítios reativos com um rendimento inferior é um indicativo da presença de ácido tereftálico na superfície do PET hidrolisado, mostrando que foi titulado sítios ácidos do PET hidrolisado e ácido tereftálico presente na superfície do PET. Isto pode ser o fator preponderante, pois após certo tempo de estocagem do PET observou-se um pó no fundo do frasco, indicando que a remoção deste ácido não foi completa. Isto também justifica o baixo rendimento obtido, já que o mesmo é obtido por diferença de massa antes e após a hidrólise.

8.3 – CONFECÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Para os experimentos de adsorção foi feita uma curva de calibração com concentrações conhecidas de azul de metileno. Os valores das concentrações e as absorvâncias da curva de calibração estão apresentados na tabela 2 e figura 26.

Concentração de Azul de Metileno (ppm)	Absorbância (627 nm)
0,0	0,000
0,5	0,024
1,0	0,049
2,5	0,130
5,0	0,266
10,0	0,546

Tabela 2 – Concentrações e absorvâncias da curva de calibração.

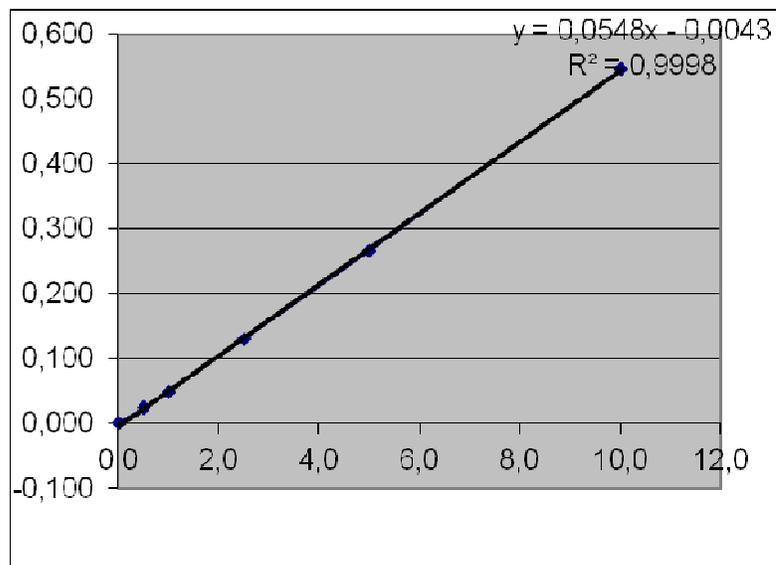


Figura 26 – Curva de calibração do azul de metileno seguido de sua equação.

8.4 – VALORES ADSORVIDOS DE AZUL DE METILENO PELO PET

Os valores de azul de metileno adsorvidos pela superfície hidrolisada do PET estão apresentados na tabela 3.

Concentração inicial de azul de metileno em ppm	Concentração final de azul de metileno em ppm	Quantidade adsorvida de azul de metileno em ppm pelo PET
9	5,68	3,32
7	5,68	1,32
5	3,57	1,43
3	2,30	0,7
1	0,82	0,18

Tabela 3 – Valores de azul de metileno adsorvidos na superfície do PET nas diferentes concentrações de adsorbato.

8.5 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O gráfico abaixo (figura 27) representa a quantidade em mmol de azul de metileno adsorvidos por 1 g de PET nas diferentes concentrações de equilíbrio de azul de metileno, ou seja, as concentrações de azul de metileno após ficar em contato com o PET parcialmente hidrolisado. Esses resultados estão diretamente relacionados à criação de sítios ácidos superficiais pela hidrólise parcial. Esse experimento de adsorção foi realizado com o corante azul de metileno, uma vez que o mesmo é bastante solúvel em água e possui uma estrutura catiônica. O material hidrolisado com HNO_3 mostra capacidade de adsorção de cerca de 0,34 mmol de azul de metileno por g_{PET} , na faixa de concentração estudada.

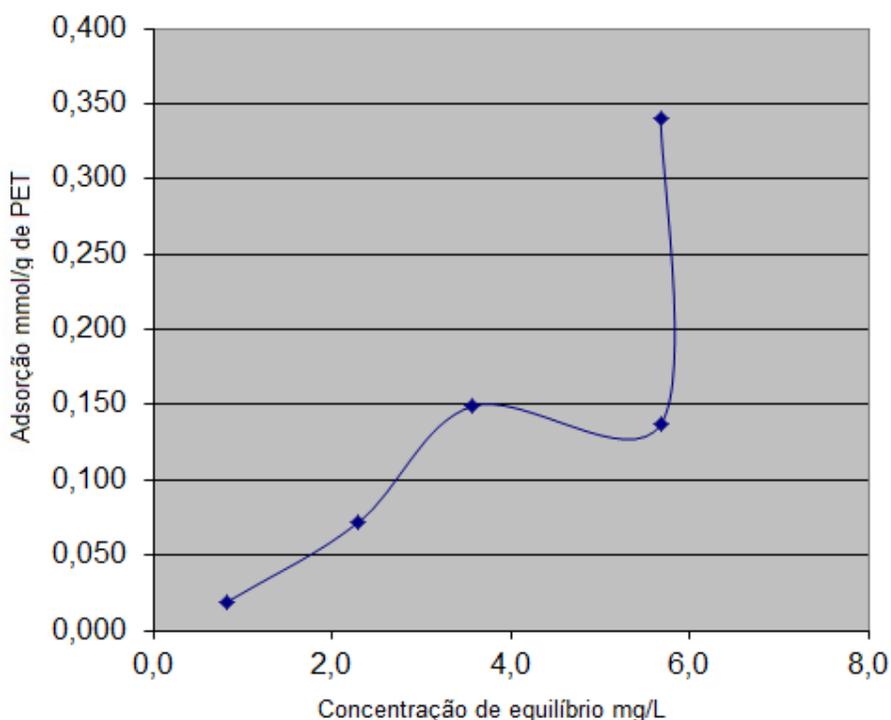


Figura 27 – Isotermas de adsorção do azul de metileno no PET hidrolisado.

O gráfico acima nos mostra que a solução de 7 ppm teve menor quantidade adsorvida de azul de metileno pelo PET do que a solução de 5 ppm. Talvez por

alguma falha experimental durante a análise para a determinação da concentração da solução de azul de metileno após a adsorção.

9. CONCLUSÃO

Diante dos experimentos realizados, a hidrólise parcial do PET com HNO_3 10 M por 40min se mostrou eficiente, apresentando uma capacidade de adsorção de cerca de 0,34 mmol de azul de metileno por g_{PET} , na faixa de concentração estudada. Os resultados indicaram também que o PET hidrolisado pode ser empregado como resina de troca catiônica para aplicação ambiental.

REFERÊNCIAS

Ajuda da natureza. Disponível em: <
http://organizaodeajudaanatureza.blogspot.com/2010_05_01_archive.html >.
Acesso em: 05 de ago. de 2011.

CANGEMI, José Marcelo.; SANTOS, Antonia Marli.; NETO, Salvador Claro. Biodegradação: Uma Alternativa para Minimizar os Impactos Decorrentes dos Resíduos Plásticos. **Química Nova na Escola**, nº.22, novembro, 2005, p.17-21.

CARDOSO, Sheila Presentin.; COLINVAUX, Dominique. Explorando a motivação para estudar química. **Química Nova na Escola**, nº.2, dezembro, 2002, p.40.

COLTRO, Ieda.; BURATIN, Ana Elisa P. Garrafas de PET para óleo comestível – avaliação da barreira à luz. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, nº. 3, julho/setembro, 2004, p.206-210.

CURTI, Priscila S.; RUVOLLO Fº, Adhemar. Estudo Cinético da Reação Heterogênea de Despolimerização do PET Pós-Consumo em Meio Alcalino – Influência da Velocidade de Agitação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, nº. 4, 2006, p. 276-285.

DUARTE, Luciana T.; LINS, Vanessa de F. C.; MARIANO, César; BRANCO, José Roberto T.; COLLARES, Magno P.; GALERY, Roberto. Recobrimentos de Poli (tereftalato de Etileno) Depositados em Aço por Aspersão Térmica a Partir de Pós Obtidos em Diferentes Condições de Moagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, nº.3, julho/setembro, 2003, p.198-204.

FORLIN, Flávio José.; FARIA, José de Assis. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2002, p. 1-9.

FRANCHETTI, Maria; MARCONATO, José Carlos. A importância das propriedades físicas dos polímeros na reciclagem. **Química Nova na Escola**, nº.18, novembro, 2003, p.1-2.

FREIRE, Maria Teresa de A.; REYES, Felix G. R.; CASTLE, Laurence. Estabilidade Térmica de Embalagens de Poli (Tereftalato de Etileno): Determinação de Oligômeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jan/Mar, 1998, p. 46-53.

GUELBERT, Tanatiana Ferreria; GUELBERT, Marcelo; CORREA, Maclovia; LESZCZYNSKI, Sonia Ana Charchut; GUERRA, Jorge Carlos C.. A Embalagem PET e a Reciclagem: Uma Visão Econômica Sustentável para o Planeta. In: ENCONTRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 27, 2007. Foz do Iguaçu, Brasil. **Anais do XXVII encontro de engenharia de produção**, outubro, 2007, p. 3.

GUIMARÃES, Cleidson Carneiro. Experimentação no ensino de Química: Caminhos e Descaminhos Rumo à Aprendizagem Significativa. **Química Nova na Escola**, v. 31, nº.3, agosto, 2009, p.198-200.

LIMA, Ângela Maria Ferreira Lima. **Estudo da Cadeia Produtiva do Polietileno Tereftalato (PET) na Região Metropolitana de Salvador como Subsídio para Análise do ciclo de Vida**. 2001, 94 p. Monografia do Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias ambientais na Indústria – Departamento de Hidráulica e Saneamento – Rede de Tecnologias Limpas – TECLIM – Universidade Federal da Bahia, 2001.

LUCAS, Elizabete.; SOARES, Bluma.; MONTEIRO, Elizabeth. **Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Editora E-papers, 200.

MANCINI, Sandro D.; BEZERRA, Maxwell; ZANIN, Maria. Reciclagem de PET Advindo de Garrafas de Refrigerante pós-Consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Abr/Jun, 1998, p.68-75.

MANCINI, Sandro D.; ZANIN, Maria. Influências de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, nº. 1, 2002, p. 34-35.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a Polímeros**. 2ª Edição, São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2004.

OLIVEIRA, Jackson Araujo. **Oligomerização e policondensação em estado fundido do poli tereftalato de etileno – estudo experimental e de moldagem da curva de distribuição de pesos moleculares**. 2006. 216p. Tese (doutorado) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

OLIVEIRA, Sheilla Rodrigues.; GOUVEIA, Viviane de Paula.; QUADROS, Ana Luiza. Uma reflexão sobre aprendizagem escolar e o uso do conceito de solubilidade/Miscibilidade em Situações do Cotidiano: Concepções dos Estudantes. **Química Nova na Escola**, v.31, nº.1, fevereiro, 2009, p.23-25.

PEREIRA, Rita de Cássia Campos; MACHADO, Andréa Horta; SILVA, Glaura Goulart Silva. (Re) Conhecendo o PET. **Química Nova na Escola**, nº.15, maio, 2002, p.2-5.

PIAGET, Jean. **A Construção do Real na Criança**. Tradução de Álvaro Cabral. Rio de Janeiro: Editora Zahar, 1970.

Resina PET. Disponível em: <<http://abepet.org.br/index.html>>. Acesso em: 08 de jul. de 2011.

ROMÃO, Wanderson; SPINACÉ, Márcia A. S.; De PAOLI, Marco-A. Poli(tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, nº. 2, 2009, p. 121-132.

ROSMANINHO, Marcelo G.; JARDIM, Erika; FERREIRA, Gilmara L.; Araújo, Maria H.; LAGO, Rochel M. Hidrólise Parcial da Superfície do *polyethylene terephthalate* (PET): Transformando um Rejeito em um Material de Troca Catiônica para Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 32, nº. 6, julho, 2009, 1673-1676.

SANTOS, Amélia S. F.; AGNELLI, José Augusto M.; MANRICH, Sati. Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, nº. 5, 2004, p. 307-312.

SHIMAMOTO, Gustavo G.; KAZITORES, Bianca.; LIMA, Luis F.R.; ABREU, Nathassia D.; SALVADOR, Vitor.; IZABEL, Maria. Quantificação de antimônio de politereftalato de etileno (PET) brasileiras por fluorescência de raio-x e avaliação quimiométrica para verificar a presença de PET reciclado através do teor de ferro. **Química Nova**, v. 34, nº. 00, junho, 2011, p.1-4.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Organic Chemistry**, 7th edition, New York: John Wiley & Sons, 2000.

SPINACÉ, Márcia A. S.; De PAOLI, Marco Aurélio. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, nº. 1, dezembro, 2005, 65-72.

VALLE, Maria Letícia M.; GUAMARÃES, Maria José O. C. Degradação de polímeros utilizando catalisadores zeolíticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, nº.1, 2004, p.17-21.