



## Etapa Adicional na Reciclagem de PET para Melhora de Propriedades

Sandro Donnini Mancini<sup>a</sup>, Jonas Age Saide Schwartzman<sup>b</sup>, Alex Rodrigues Nogueira<sup>c</sup>, Dennis Akira Kagohara<sup>d</sup>

*a. Universidade Estadual Paulista, Sorocaba-SP, mancini@sorocaba.unesp.br*

*b Universidade Estadual Paulista, Sorocaba-SP, jonas\_unesp@yahoo.com.br*

*c Universidade Estadual Paulista, Sorocaba-SP, alexrnogueira@yahoo.com.br*

*d. Universidade Estadual Paulista, Sorocaba-SP, dennao\_unesp@yahoo.com.br*

---

### Resumo

Poly (ethylene terephthalate) –PET– recycling usually involves grinding, washing, drying and reprocessing. This study presents the results of an extra step in PET recycling: a chemical washing after the conventional one, aiming the production of more valuable recycled polymers. Oil PET bottles flakes were washed only with water and then submitted to reaction with aqueous solution of sodium hydroxide 5M at 90°C for 10 minutes (chemical washing). After rinsing and drying, the flakes were characterized by thermogravimetric and elemental analysis tests. The results indicated a higher purity of the chemical washed material in comparison with PET washed only with water: 99,3% and 96,7%, respectively.

*Palavras-chave:* reciclagem, PET, lavagem.

---

### 1 Introdução

A principal forma de se reciclar poli(tereftalato de etileno) -PET, cerca de 95% do reciclado no Brasil, é a chamada reciclagem mecânica. Nesta, a garrafa feita do polímero passa inicialmente por uma moagem, seguida de lavagem. Após a secagem do material lavado, este é submetido ao reprocessamento onde equipamentos específicos (como extrusoras e injetoras), fundem o material e transformam num novo produto como peças injetadas, perfis, fibras e filmes, normalmente após etapa de granulação (fusão e extrusão) (Zanin e Mancini, 2004). A Fig. 1 apresenta a seqüência de processos da reciclagem mecânica convencional.

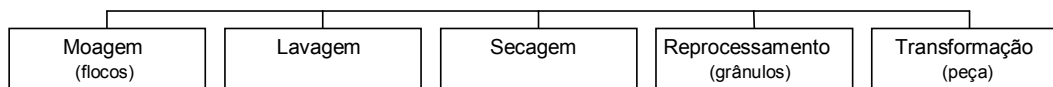


Fig. 1. Seqüência de processos de reciclagem mecânica convencional de PET.

A moagem, lavagem e secagem apresentadas na Fig. 1 tem a finalidade fundamental de separar o polímero contido numa garrafa de refrigerante ou de óleo do que não é PET. Numa garrafa, resquícios de rótulos, lacres e dos alimentos que a garrafa embalou são comuns. No Brasil, devido a ausência de programas de coleta

seletiva abrangentes na maioria dos municípios, se somam à essas impurezas outros tipos, associados ao descarte conjunto da garrafa com outros materiais, notadamente matéria orgânica (restos de comida e lixo de jardim). Se não convenientemente retiradas, essas impurezas são normalmente processadas junto com o plástico. Dessa maneira, obtém-se um reciclado visual, física e quimicamente inferior ao polímero virgem, diminuindo em muito a margem de lucro do reciclador. Quanto mais próximas as propriedades do reciclado estão do virgem, menor a diferença de preços entre eles e maior é a remuneração de todos os agentes envolvidos na reciclagem, o que faria com que a demanda por material reciclado aumentasse. Atualmente, a despeito dos bons números da reciclagem de PET no país –estima-se que 47% das garrafas consumidas em 2005 foram recicladas no ano- são 196 mil toneladas do polímero sendo confinadas em lixões e aterros (Cempre, 2007) sem nenhuma perspectiva de uso futuro, contribuindo ainda para eventuais problemas de saúde pública e de vida útil de aterros: segundo estudo realizado no Aterro Sanitário de Indaiatuba sobre a composição dos resíduos sólidos da cidade de 175 mil habitantes, 5% do volume destes resíduos são garrafas de PET. Em termos de massa, tem-se que 1,14% dos resíduos (cerca de 1,5 toneladas diárias) são garrafas feitas do polímero (Mancini et al., 2007).

Pesquisas têm sido feitas no sentido de aproximar cada vez mais a resina reciclada da virgem, minimizando seus defeitos e tornando-a apta a adentrar em todos os mercados, inclusive o de embalagens para contato com alimentos, proibido por lei ao reciclado.

Uma forma de se obter PET com propriedades melhores que as obtidas normalmente pode basear-se em sistemas que consigam uma remoção de impurezas maior que o convencional e neste sentido sugere-se a mercerização. Termo proveniente da indústria têxtil, a mercerização é o procedimento onde se explora a reação do poliéster com soluções alcalinas. Esta reação ocorre majoritariamente na superfície e cria buracos microscópios nas fibras, dando um diferencial na sensibilidade ao tato humano, tornando o tecido semelhante a tecidos naturais como seda e algodão e propiciando ao poliéster sintético grande utilização (Hsieh et al., 1996). Comportamento semelhante ao poliéster de grau têxtil, de reação superficial como que “descascando” a partícula sem alterar suas propriedades internas, foi também observado em estudos de reciclagem química de PET grau garrafa com soluções aquosas concentradas de hidróxido de sódio (NaOH) (Paszun e Szychaj, 1997).

A etapa de reação com hidróxido de sódio num sistema de reciclagem mecânica de PET em escala industrial poderia ser incluída após a lavagem convencional e anteriormente à secagem, conforme apresentado na Fig. 2. Nesta figura a nova etapa recebeu o nome de “lavagem química” e se caracteriza por ser uma remoção superficial de material de PET proveniente de embalagens moídas reagido com solução de hidróxido de sódio e posterior enxágüe com água.

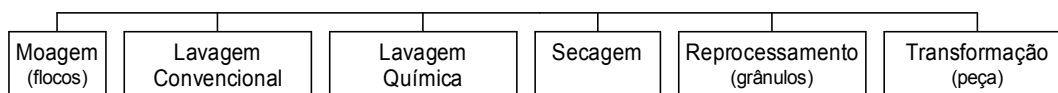


Fig. 2. Seqüência de processos de reciclagem mecânica adicionando-se a lavagem química.

Embora essa nova etapa signifique um aumento nos custos de produção e a geração de subprodutos não gerados na reciclagem mecânica convencional, a introdução da lavagem química no processo de reciclagem convencional de PET pode ser enquadrado como uma produção mais limpa. Isso porque a lavagem

química deverá retirar mais impurezas do polímero a ser reciclado posteriormente, aproximando-o em termos técnicos do material virgem, inclusive o preço, o que certamente compensaria a adoção da etapa extra. Quanto aos subprodutos, a reação de hidróxido de sódio com PET produziria menos polímero (sua superfície seria diminuída), porém poderiam ser formados ácido tereftálico, etilenoglicol e sulfato de sódio, todos com alto grau de pureza. Os resíduos gerados no processo seriam somente as impurezas impregnadas no polímero antes da lavagem (provavelmente numa quantidade maior uma vez que não ficarão no produto final), assim como no processo de reciclagem convencional.

Este trabalho tem o objetivo de apresentar resultados sobre as propriedades do PET proveniente de embalagens de óleo pós consumo antes e após a lavagem química, em termos de análise elementar e termogravimetria. Dessa maneira, as diferenças de propriedades podem ser discutidas em termos de balizar a adoção desta etapa extra. As embalagens de óleo foram escolhidas pois supõe-se que os efeitos da lavagem convencional nelas no sentido de remoção de impurezas, são menos pronunciados que nas embalagens de refrigerante.

## 2 Metodologia

As amostras, ou seja, garrafas de óleo pós consumo, foram obtidas na indústria Soma Plásticos (Sorocaba-SP) e posteriormente foram moídas em moinho com peneira de 8mm. Em seguida, as amostras foram lavadas somente com água a temperatura ambiente por 3 minutos com agitação. Os flocos foram então submetidos a secagem natural por 48 horas e mais 12 horas a 50°C. Após a secagem, ocorreu a lavagem química otimizada por 10 minutos a 90°C com solução aquosa de hidróxido de sódio 5M. Posteriormente o PET foi enxaguado também em condição otimizada de 2 minutos e 100 mL de água destilada (Mancini et al., 2007). Após nova secagem, as amostras foram submetidas a ensaios de caracterização.

As análises termogravimétricas foram feitas nas amostras submetidas somente à lavagem convencional e nas submetidas também à lavagem química na Universidade Federal de São Carlos em equipamento Hi-Res TGA 2950 da TA Instruments. Tal equipamento aquece uma amostra (cerca de 5mg) cuja massa é monitorada por uma termobalança conforme o conjunto é aquecido a 10°C/min.

As análises elementares foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos, num equipamento Fisons Instruments EA 1108 CHNS-O. A técnica foi utilizada tanto para a caracterização das amostras submetidas somente à lavagem convencional e também à lavagem química a partir da pesagem de 0,5 a 1mg do material dentro de uma cápsula de estanho. O ensaio consiste em submeter a amostra a condições extremas de oxidação e redução de modo que todo o carbono da amostra se transforma em dióxido de carbono, o nitrogênio em gás nitrogênio, hidrogênio em água e o enxofre em dióxido de enxofre. Esses gases passam por um cromatógrafo gasoso que identifica e quantifica cada elemento químico. A precisão do equipamento é de 0,1-0,2% e com ele se tem a pureza, normalmente em base carbono comparativamente à fórmula estrutural teórica do PET.

## 3 Resultados e Discussão

As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas de análise termogravimétrica, respectivamente, das amostras provenientes de PETóleo lavado convencionalmente e PETóleo lavado convencional e quimicamente e posteriormente enxaguado.

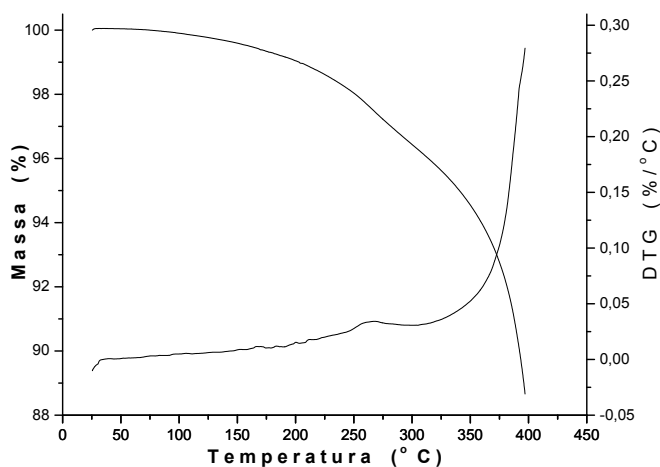


Fig. 3 – Curva de TG e DTG do PET óleo após lavagem convencional

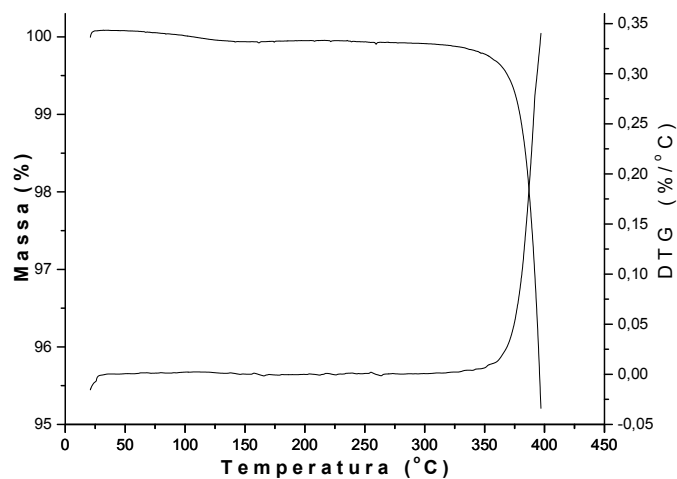


Fig. 4 – Curva de TG e DTG do PET óleo após lavagens convencional e química, e enxágüe

Observa-se pela curva da figura que o material submetido à lavagem química possui uma estabilidade térmica que pode ser considerada boa até 320°C (praticamente não perde massa), ou seja, mais de 70°C acima da fusão, o que é um ótimo indicativo da reciclabilidade do material. Comparativamente, a curva da Fig. 3 é bastante diferente, ao mostrar que o PET óleo somente lavado convencionalmente é um material que começa a decompor-se após 120°C, o que provavelmente tem explicação nas impurezas impregnadas no material.

A Tabela 1 apresenta os resultados da quantidade de resíduo a 250°C (fusão), 350°C e a 400°C (último ponto) obtidos durante o ensaio termogravimétrico para as amostras ensaiadas. Resíduo num ensaio termogravimétrico significa o material que não se decompôs. Neste caso, quanto maior a quantidade de resíduo, mais puro é o material.

Tabela 1 – Quantidade Percentual de Resíduo a 250°C e 350°C para as amostras amostras de PETrefrigerante e PETóleo submetidos a lavagem convencional, lavagem química e enxágüe.

Amostra	Resíduo a 250°C (%)	Resíduo a 350°C (%)
Lavagem Convencional	98,0	94,5
Lavagem Convencional + Lavagem Química	99,9	99,8

Observa-se pela Tabela 1, valores bastante próximos dos 100% (estabilidade total, material puro) do material lavado quimicamente na temperatura de fusão do polímero (250°C) e 100°C acima. O PET lavado somente com água apresentou perdas de mais de 5% a 350°C indicando, a presença de impurezas decompostas nestas temperaturas.

A Tabela 2 apresenta os resultados de análise elementar (em termos de percentual de carbono e hidrogênio) das amostras estudadas, bem como do PET considerado teórico. É listada ainda a pureza de cada material, baseada no percentual de carbono em relação ao material teórico.

Tabela 2 – Quantidade Percentual de Carbono e Hidrogênio obtidos por análise elementar das amostras de PET óleo submetidos a lavagem química e/ou convencional, bem como o percentual teórico e a pureza em base carbono

Amostra	% C	% H	Pureza (%)
Lavagem Convencional	60,46	4,19	96,7
Lavagem Convencional + Lavagem Química	62,04	4,02	99,3
Teórico	62,50	4,17	-

Observa-se pela Tabela 2 que a lavagem químicas efetuada parece ter aproximado o PET óleo dos valores teóricos. A retirada da superfície original, contendo impurezas que certamente não possuíam a mesma quantidade percentual de carbono e hidrogênio que o PET, contribuiu para que valores bem mais próximos do teórico fossem obtidos. Ou seja, limpou o material, transferindo as impurezas para a solução reagente. Os índices de pureza obtidos reforçam corroboram os resultados de termogravimetria: a lavagem química elevou a pureza do material, aproximando-a do valor teórico.

#### 4 Conclusões

A introdução de uma etapa de lavagem química de garrafas moídas de PET óleo com solução alcalina (5M de hidróxido de sódio, por 10 minutos a 90°C) realmente promoveu a obtenção de um polímero bem mais limpo que o que seria obtido somente com a lavagem convencional. O material lavado quimicamente, ao contrário do material somente submetido a lavagem convencional, mostrou uma excelente estabilidade até 350°C, ou seja, 100°C acima da temperatura de fusão do PET. Os resultados de análise elementar reforçam os resultados

termogravimétricos, uma vez que a etapa adicional elevou a pureza para índices bastante próximos (99,3%) ao do que teoricamente é esperado. Dessa forma, conclui-se que a lavagem química pode ser considerada uma forma de tornar a reciclagem de PET mais limpa, por obter um produto com maior valor agregado e bem próximo do material virgem, o que lhe abre vários mercados além dos tradicionais. Essa nova etapa acrescenta custos ao processos, porém estes provavelmente são recuperáveis pela venda tanto do polímero mais limpo, quanto dos subprodutos, possíveis de serem obtidos com alto grau de pureza.

## 5 Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processos 04/08718-9 e 06/55213-5), ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica CNPq/UNESP, bem como ao professor Antônio César Germano Martins e às alunas Camila Silva Franco, Raquel Carramillo Keiroglo e Vanessa Alves Mantovani.

## 6 Referências

- Cempre – Compromisso Empresarial para a Reciclagem. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>> Acesso em 26 jul. 2007.
- Hsieh, Y.L.; Miller, A., Thompson, J., 1996. Wetting, Pore structure and liquid retention of hydrolyzed polyester fabrics. *Textile Research Journal*, 66 (1), 1-10.
- Mancini, S.D., Nogueira, A.R., Kagohara, D.A., Schwartzman, J.A.S., Mattos, T., 2007. Composition of urban solid waste destined for sanitary landfills: the case of Indaiatuba, SP, Brazil. *Waste Management & Research* (no prelo).
- Mancini, S.D., Martins, A.C., Nogueira, A.R., Kagohara, D.A., Schwartzman, J.A.S., Franco, C.S., Keiroglo, R.C., Mantovani, V.A. Remoção de superfície de PET Pós-consumo como técnica de reciclagem. In: 9<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande-PB, Anais em CD-ROM (no prelo).
- Paszun, D., Sychaj, T., 1997. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). *Industrial Engineering Chemistry Research*, 36, 1373-1383.
- Zanin, M., Mancini, S.D., 2004. *Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais e Tecnologia*. Editora da UFSCar, São Carlos.