

EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOCATALISADORES NA TERMOXIDAÇÃO DE PEAD RECICLADO

Gilberto Gomes Freire Junior*, Luiz Di Souza, Anne Gabrielle Dias Santos, Vinícius Patrício da Silva Caldeira.

Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus Central, Costa e Silva, Mossoró, RN, 59610-090, Brasil.

RESUMO

A produção de plásticos tem dois grandes problemas ambientais: o uso de fonte não-renovável (principalmente petróleo) como matéria-prima e o grande volume de rejeitos plásticos gerados para descarte, os quais demoram muito para degradar na natureza. Atualmente, pesquisas visam à necessidade de minimizar estes problemas, convertendo estes rejeitos plásticos, via degradações oxobiodegradáveis ou degradação catalítica em produtos de elevado valor agregado. O polietileno de alta densidade (PEAD) está entre os plásticos mais utilizado e resistente a degradação na vida diária. Desta forma o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de catalisadores comerciais, mesoporosos do tipo MCM-41 e Co-MCM-41 na degradação do PEAD. As amostras polímero/catalisadores foram preparadas via fusão do PEAD com 2,0 % de catalisador, as quais foram em seguida submetidas ao tratamento térmico na estufa na temperatura controlada de 50°C. Na degradação catalítica vários hidrocarbonetos são formados, podendo apresentar composições de gás combustível (C1 - C2), GLP (C3 - C4), gasolina (C5 - C12), diesel (C12 - C22) e hidrocarbonetos pesados. Os resultados mostram a formação de compostos com diferentes massas moleculares, à medida que ocorrem cisão e formação de novas cadeias poliméricas.

Palavras-chave: Oxobiodegradável, catalisadores mesoporosos e termooxidação de PEAD.

*E-mail: gilberto-gomes200@hotmail.com

EFFECT OF NANOCATALYSTS ADDITION IN THERMOXIDATION OF HDPE RECYCLED

ABSTRACT

The production of plastics has two major environmental problems: the use of non-renewable resources (mainly oil) as raw material and the large volume of plastics waste generated for disposal, which take a long time to degrade in nature. Currently, research aimed at the need to minimize these problems by converting these waste plastics, oxo-biodegradable via degradation or catalytic degradation in high value added products. The high density polyethylene (HDPE) is among the most widely used plastics and resistant to degradation in daily life. Therefore, the objective of this work was to study the effect of commercial catalysts, the type mesoporous MCM-41 and Co-MCM-41 in the degradation of HDPE. Samples polymer / catalyst were prepared through melting of the HDPE with 2.0% catalyst, which were then subjected to heat treatment in an oven at controlled temperature 50 ° C. In the catalytic degradation various hydrocarbons are formed, possibly with fuel gas compositions (C1 - C2), LPG (C3 - C4), gasoline (C5 - C12), diesel (C12 - C22) and heavy hydrocarbons. Results show the formation of compounds with different molecular masses, as occurring cleavage and formation of new polymer chains.

Keywords: Oxo-biodegradable; Mesoporous catalysts; HDPE.

INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares (MANO 1999 e MENDES 2002). Eles podem ser naturais ou sintéticos e possuem unidades químicas que são unidas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia. Os polímeros sintéticos são muito resistentes à degradação natural, quando descartados no meio ambiente, isto é, em aterros ou lixões municipais, daí seu acúmulo crescente (KIRBAS, 1999 TORIKAI e HASEGAWA, 1999).

Os plásticos mais utilizados na vida diária, desde 1940, são o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), politereftalato de etileno (PET) e policloreto de vinila (PVC). Apesar do avanço no processamento, a produção de plásticos gera dois grandes problemas: o uso de fonte não-renovável (principalmente petróleo) como matéria-prima e a grande quantidade de resíduos gerada para descarte (AMASS, 1998). Além disso, sabe-se que muitos plásticos exigem mais de 100 anos para degradação total em condições naturais, devido a sua alta massa molar e hidrofobicidade, propriedades que dificultam a ação dos microrganismos e de enzimas na superfície do polímero (LEE e CHOI, 1998 e ROSA, 2004).

Segundo o Programa de Qualidade e Consumo, responsável pelas Sacolas plásticas, o Brasil encerrou 2012 consumindo 12,1 bilhões de sacolas, o que mostra uma retração da ordem de 5,8 bilhões no desperdício de sacolinhas, resultando numa redução de 32,4% de sacolas plásticas produzidas em 2007 (Plastivida, 2013). Apesar desse avanço, grande parte desses 12,1 bilhões de sacolas são distribuídas todo mês pelos supermercados e calcula-se que cerca de 80 % delas viram sacos de lixo doméstico e vão parar em aterros sanitários. Estes, dada a sua extrema leveza, se não forem bem acondicionados, têm a tendência de voar e espalhar-se pelo meio ambiente causando problemas ambientais (DE PAOLI, 2008).

Com o intuito de minimizar esse impacto, está surgindo no mercado campanhas para substituir os plásticos comuns por plástico oxibiodegradável, biodegradáveis e até retornável. O uso de materiais biodegradáveis ainda é inviável economicamente e os materiais retornáveis encontram resistência de uso pela população. Os plásticos oxibiodegradáveis são plásticos carregados com aditivos patenteados que possuem duas fases de degradação, na primeira sob alguma fonte de energia (luz ou calor) a o rompimento da cadeia polimérica, na segunda ocorre o ataque dos micro-organismos que segundo alguns, facilitam e aceleram a degradação tornando-os compostáveis (RES Brasil, 2007).

Nas últimas décadas, consideráveis quantidades de pesquisas estão sendo realizadas, com a finalidade de se obter combustíveis e matérias-primas a partir de rejeitos plásticos (Valle e Guimarães (2004). Com referência ao plástico oxibiodegradável, as pesquisas visam à necessidade de minimizar o problema do acúmulo do lixo sólido, uma vez que, o processo de oxibodegradação aconteceria em condições naturais. Com relação à degradação catalítica, estuda-se à melhor forma para transforma os rejeitos plásticos em produto com elevado valor

agregado. Esta degradação deve ocorrer em temperaturas mais baixas e os hidrocarbonetos formados devem, de preferência, apresentar composições de gás combustível (C1 - C2), GLP (C3 - C4), gasolina (C5 - C12), diesel (C12 – C22) e hidrocarbonetos pesados (> C22) (BECK, 1992 e REBELO, 2009).

Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver nanocatalisadores que adicionados ao PEAD facilitem à sua termooxidação e comparar a eficiência dos aditivos sintetizados com os comerciais, colaborando para o desenvolvimento sustentável com o reaproveitamento dos resíduos plásticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado na forma de pellets e o catalisador industrial foram fornecidos pela empresa Pereira & Enéas LTDA situada em Mossoró/RN. As amostras foram levadas para o laboratório de catalise, ambientes e materiais (LACAM) da UERN. O catalisador industrial foi usado como recebido, uma vez que este é um produto patentado, não foi fornecida informação sobre sua composição.

O catalisador MCM-41 foi sintetizado pelo método hidrotérmico de acordo com o procedimento experimental adaptado das sínteses de Araujo e Jaroniec (2000a) e de outros trabalhos da literatura (BECK, 1992 e SAYARI, 1996). As sínteses foram realizadas em recipientes de teflon de 50 mL que em seguida foram colocados em um reator de aço inoxidável (autoclave). Para a obtenção do MCM-41, utilizou-se como fonte de silício (sílica gel), fonte de sódio (NaOH), como direcionador estrutural o brometo de metil amônio (CTMABr) e como solvente (água destilada). A tabela 1 mostra a composição molar do gel de síntese do material.

Tabela 1: Composição molar do gel de síntese.

Material mesoporoso	Composição do gel
MCM-41	1CTMABr.2NaOH.4SiO ₂ .200H ₂ O

O Co-MCM-41 foi obtido via adição de cobalto a estrutura do MCM-41 por excesso de solvente. Foi usado 2 mL de etanol absoluto (Merck, 99,5 %) e duas gramas de nitrato e a solução foi homogeneizada com bastão de vidro. Colocou-se a massa de MCM-41 lentamente

ao cadinho contendo a solução dos sais precursores de cobalto e com leve agitação homogeneizou-se a suspensão obtida, em seguida, evaporou-se rapidamente o excesso de solvente da suspensão a 70°C, em uma chapa aquecedora homogeneizando a mistura periodicamente. Após a evaporação do excesso de etanol, o sólido obtido foi transferido para a estufa e seco a 100°C por 6 horas.

Com o PEAD, o catalisador industrial e os catalisadores sintetizados no LACAM foram produzidas quatro amostras: o PEAD puro e três com 2% do respectivo catalisador no PEAD.

Para a preparação das amostras utilizou-se uma mufla modelo 402 D e um cadinho de porcelana. A mistura polímero/catalisador foi aquecida até a fusão do polímero aproximadamente 135°C (De PAOLI, 2008) durante 5 minutos e então agitada com um bastão de vidro para a incorporação do catalisador e manualmente prensado sobre uma placa de vidro para se obter uma placa após o resfriamento. A placa obtida foi cortada em pequenos pedaços e o procedimento acima repetido três vezes, a fim de se obter melhor homogeneização dos catalisadores nas amostras. As amostras foram cortadas em pequenos pedaços e submetidas (envelhecidas) à temperatura controlada de 50 °C, numa estufa durante 30 dias. Não se observou perda de massa durante o envelhecimento, mas houve modificação na forma e na cor das amostras, tendo-se observado a adesão das amostras ao suporte que as continha e o embranquecimento e enrolamento das mesmas.

Acompanharam-se as modificações nas amostras por análises térmicas realizadas no equipamento STA 449 júpiter da NETZSCH. Para as análises termogravimétricas, aproximadamente 5 mg das amostras, previamente cortadas, foram colocadas nos porta amostras e aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C, em um cadinho de alumina, com razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de gás inerte (nitrogênio) numa vazão de 10 mL/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de DRX (Figura 1 A) mostra os picos referentes aos planos (100), (110), (200) e (210) que comprovam a formação da estrutura hexagonal do MCM-41 com boa organização

estrutural. A impregnação do cobalto manteve a estrutura do material, como pode ser visto na figura 1 B e 1 C, e sua presença no MCM-41 foi constatada com análise de EDS.

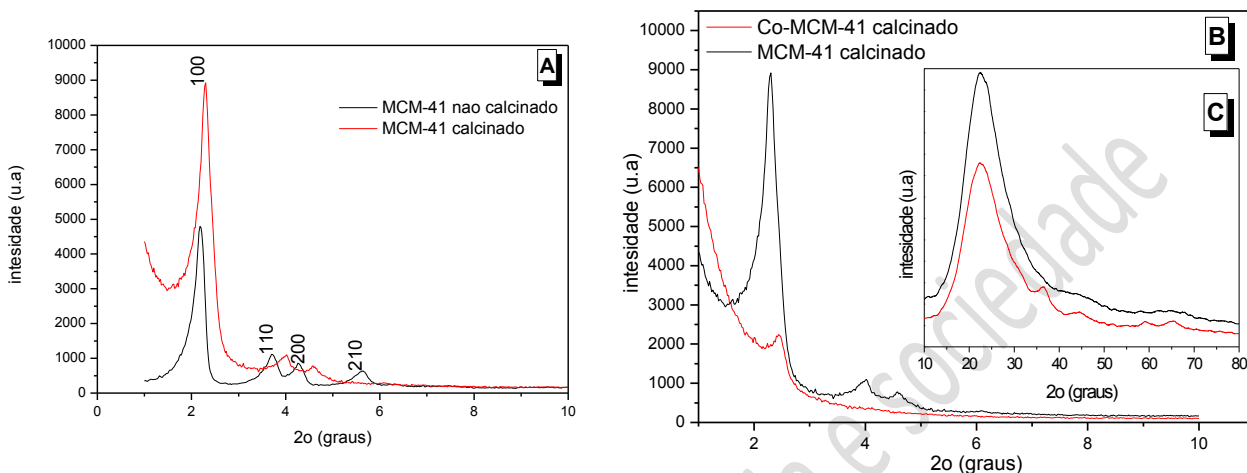


Figura 1: Difratogramas de raio-X dos catalisadores a baixo ângulo: (A) MCM-41; (B) MCM-41 e Co-MCM-41; (C) MCM-41 e Co-MCM-41 a alto ângulo.

A figura 2 mostra o comportamento térmico (DSC) das amostras sem envelhecimento.

A figura 2 B mostra a curva de DSC da amostra sem catalisador e sem envelhecimento sendo nela marcado o início das temperaturas de fusão e degradação, aproximadamente nas temperaturas de 130 e 325 °C, respectivamente.

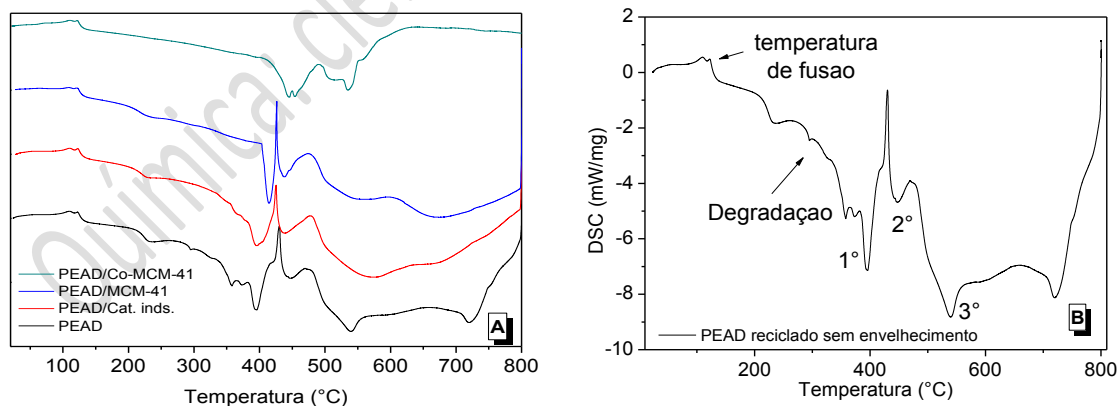


Figura 2- (A) comportamento das amostras sem envelhecimento, (B) curva DSC da amostra PEAD reciclado sem envelhecimento.

A figura 2 A indica que todas as amostras apresentam este mesmo comportamento, com duas faixas de degradação na temperatura de aproximadamente 330 a 400 e na região de 400 a 550 °C. De acordo com a Figura 2 A, conforme a temperatura aumenta, o catalisador industrial provoca uma diminuição na intensidade do 2º evento de degradação. A inserção do MCM-41 desloca a posição do 1º evento de degradação para temperaturas ligeiramente maiores e diminui a intensidade do 3º evento. A inserção do Co-MCM-41 desloca a posição do 1º evento de degradação para temperaturas maiores quando comparado com os demais e apresenta um ligeiro aumento para a intensidade do 3º evento. Estes dados sinalizam que com a inserção dos catalisadores está ocorrendo à produção de novos produtos que se fundem e evaporam em temperaturas diferentes e menores que os formados sem os catalisadores. Assim os resultados indicam que os catalisadores produzem materiais que se degradam formando compostos com diferente massa molar e ou estruturas durante o envelhecimento.

Segundo Mazurl et al. (2009), o material no primeiro estágio de degradação sofre apenas quebra de cadeias com a consequente diminuição da massa molar, mas sem perda de massa do material.

A Figura 3 apresenta as curvas TG, mostrando o efeito do envelhecimento na amostra sem catalisador (PEAD puro). Percebe-se que ocorre um deslocamento nas temperaturas de início de degradação, ou seja, à medida que o tempo passa a temperatura de degradação inicialmente diminui (até 30 dias) e depois volta a aumentar (48 dias), mostrando que o fenômeno já ocorre sem a presença do catalisador e também que o fenômeno é reversível, ou seja, as cadeias quebradas voltam a se formar ao longo do tempo. O mesmo comportamento se repete nas amostras com catalisador. Este comportamento tem sido encontrado em outros materiais com cadeias carbônicas mais ou menos longas como, por exemplo, em ácidos graxos e ésteres metílicos (biodiesel) (PINTO et al., 2012).

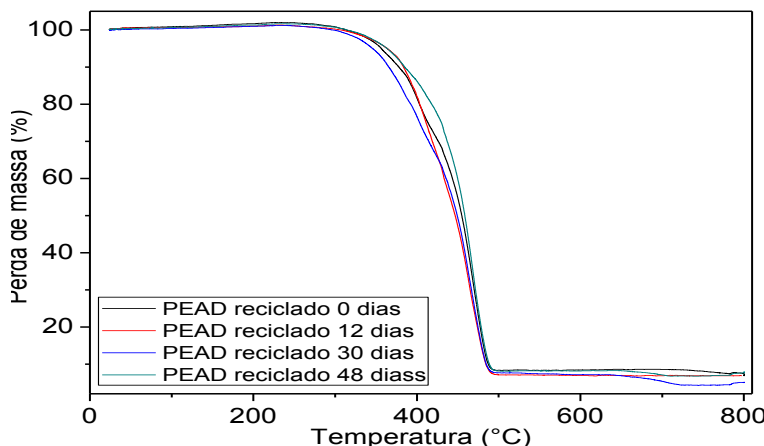


Figura 3: Efeito do envelhecimento a 50 °C na amostra de PEAD.

As figuras 4 e 5 apresentam as curvas TG e DTG, respectivamente, para todas as amostras após 30 dias de envelhecimento mostrando o efeito do catalisador nas amostras. As amostras de PEAD reciclado, PEAD/catalisador comercial, PEAD/MCM-41, apresentam uma perda de massa entre 10 e 20 % na faixa de temperatura entre 300 e 400°C, esta perda coincide com 1º evento observado na DSC, e são indícios de produtos de menor massa molecular sendo volatilizados. A amostra PEAD/Co-MCM-41, também apresenta à presença deste evento na curva de DSC, no entanto quando observado na TG/DTG não apresenta perda de massa, o que indica que não há produtos voláteis sendo formados. Uma segunda e majoritária perda de massa observada na TG/DTG comum a todas as amostras ocorrem entre 400 e 500°C, esta perda coincide com o 2º evento visto na DSC, indicando a formação de produtos de maior massa molecular sendo volatilizados.

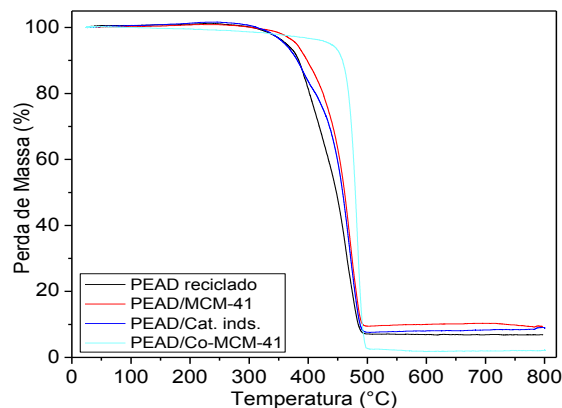


Figura 4: Curvas TG das amostras PEAD/reciclado, PEAD/MCM-41, PEAD/cat. Inds e PEAD/Co-MCM-41, obtida após 30 dias de envelhecimento a 50°C.

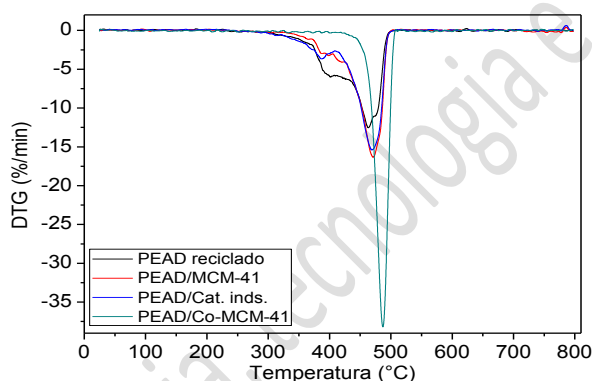


Figura 5: Curvas DTG das amostras PEAD/reciclado, PEAD/MCM-41, PEAD/cat. Inds e PEAD/Co-MCM-41, obtida após 30 dias de envelhecimento a 50°C.

Baseado nos resultados de DTG, o preparo das amostras com o MCM-41 e catalisador industrial provoca o deslocamento dos picos de degradação para temperaturas ligeiramente menores para o primeiro pico de degradação e ligeiramente maiores para o segundo. Isso está relacionada à diminuição da massa molar dos compostos presentes no plástico, por rompimento inicial de ligações que produzem compostos orgânicos de massa molares menores e com finais de cadeia reativos. Estes em seguida se religam formando moléculas com maior massa molar, o que dificulta a degradação e causa o aumento da temperatura de degradação vista no segundo pico. O Co-MCM-41 é mais seletivo eliminando o 1º pico de degradação favorecendo a formação de produtos de maiores pesos moleculares, elevando assim o início da temperatura de degradação do material.

Os dados quantitativos das perdas de massa são mostrados na Tabela 2. A perda de massa na faixa de temperatura analisada para o Co-MCM-41 é 98 %, enquanto as outras amostras apresentaram perdas percentuais menores. Este fato é confirmado pelos resíduos sólidos obtidos no final da análise, os quais são formados pelo catalisador e compostos não degradáveis formados durante o experimento. No caso do Co-MCM-41 a quantidade de resíduos é aproximadamente 2 % indicando que todo o polímero foi degradado e esta quantidade de resíduo sendo a do catalisador usado.

Tabela 2: Perda de massa das amostras após 30 dias

Amostras	Perda (%)	Resíduos (%)
Puro	90,44	9,56
MCM-41	90,27	9,73
Cat. Inds.	91,74	8,28
Co-MCM-41	98,00	2,00

CONCLUSÕES

- Como esperado, o método hidrotérmico foi eficiente para produção de um material mesoporoso com boa organização;
- A Impregnação de cobalto por excesso de solvente foi eficiente e não destruiu a estrutura do MCM-41;
- Ocorrem indícios visuais de degradação sem perda de massa do material devido à mudança da coloração e adesão das amostras ao vidro do suporte onde foi envelhecido.
- Todos os catalisadores foram eficientes na degradação do PEAD.
- O Co-MCM-41 é mais seletivo na degradação de moléculas de maiores massas moleculares, convertendo 100% do polímero em produtos gasosos. No entanto faz isso em temperaturas mais elevadas, ou seja, com maior custo, sendo necessários trabalhos que analisem o custo benefício para se ter uma conclusão de qual catalisador seria o mais indicado.

REFERÊNCIAS

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. **A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies.** Polymer International. Vol. 47, pp. 89-144 1998

BECK, J. S. et al. **A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates.** *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, 1992, pp. 10843.

CALDEIRA, V. P. S.; **Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural.** 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de Polímeros.** São Paulo: Editora Artliber, 2008. 2ª versão on-line (revisada).

KIRBAS, Z.; **Biodegradation of polyvinylchlorides (PVC) by white rot fungi.** Bulletin de Environmental Contamination Toxicol. Vol. 63, pp. 335-342. 1999.

LEE, S. Y.; CHOI, J.; **Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by alcaligenes latus.** Polym. Degrad. Stab 59:387-393. 1998.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros.** 2a ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.

MAZURL, L. P.; AMARAL, F.; ET all. **Avaliação da degradação em solo de embalagens plásticas oxidegradáveis** Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009

PINTO, V. L.; DI SOUZA, L.; SANTOS, A. G.D; et all. **Kinetic study and thermoxidative degradation of oil and biodiesel palm.** VII SIC UERN e VIII CBRATEC, 2012.

PLASTIVIDA. **Brasil reduz desperdício em mais de 800 milhões de sacolas plásticas em 2012.** Março de 2013. Disponível em http://www.plastivida.org.br/2009/Releases_079.aspx acessado em 08/08/2014

RES Brasil. **Plásticos Oxi-biodegradáveis.** Agosto, 2007. 29 diapositivos: color. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/noticentro/2007/08/eduardo_van_roost.pdf>. Acessado em outubro de 2013.

ROSA, D. S. et al. **The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly-b-(hidroybutyrate) and poly-b-(hydroxybutyrate-co-b-valerate).** Polym. Test. 23.3 2004.

SAYARI, A. **Periodic mesoporous materialis: synthesis, characterization and potencial applications.** Studies in surfaces cience catalysis. Vol. 102, 1996, pp.1-32.

TORIKAI, A.; HASEGAWA, H. **Accelerated degradation and gel formation.** Polym. Degrad. Stab. 63:441-445. 1999

WAN, E.; GALEMBECK, E.; GALEMBECK, F. **Polímeros sintéticos.** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola 2002, nº 2, 05.

SAMPAIO, C. M. S. **Estudo da Degradação Catalítica de Poliolefinas para a Obtenção de Combustíveis.** Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, (2003).

REBELO, P. A. C. **Degradação catalítica do polietileno.** 2009. 106 f. Tese (Mestrado em Processamento e Caracterização de Materiais) - Universidade do Minho Escola de Engenharia, Portugal, 2009.

VALLE, M. L. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C. **Estudo Tecnológico da Reciclagem Química de Poliolefinas.** Publicação interna, EQ/UFRJ, 2002.