

Reciclagem química do poliestireno expandido por meio de solventes distintos

Chemical recycling of expanded polystyrene by different solvents

RESUMO

Mariane Hawerth
mari.hawerth@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
jpietrobelli@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

A reciclagem química é uma alternativa para o tratamento de espumas semirrígidas, como o poliestireno expandido (EPS) e o poliestireno extrusado (XPS), em vista da quantidade e grande volume de resíduo gerado. O objetivo deste trabalho foi avaliar diferentes solventes utilizados para a reciclagem química do EPS e XPS, e comparar os reciclados de EPS obtidos. Baseada no princípio de solubilização, a técnica de dissolução-precipitação iniciou-se pela preparação do material, adição de solvente, filtragem de impurezas, adição de um antissolvente, filtração e secagem do polímero precipitado. A determinação do solvente foi realizada pela análise gráfica dos parâmetros de Hansen, definindo os solventes capazes de solubilizar o polímero, e então realizado os testes de solubilidade em laboratório. Verificou-se que existe uma grande gama de potenciais solventes, entre os quais o d-limoneno e acetona demonstraram capacidade de solubilização. Os reciclados obtidos com o d-limoneno apresentaram aspecto transparente e com potencial de reprocessamento, e com o uso da acetona mostraram-se branco e opaco, podendo ser utilizados para outros fins.

PALAVRAS-CHAVE: Solubilidade. Precipitado. Antissolvente.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

Chemical recycling is an alternative for the treatment of semi-rigid foams, such as expanded polystyrene (EPS) and extruded polystyrene (XPS), considering the amount and large volume of waste generated. The objective of this work was to evaluate different solvents used for chemical recycling of EPS and XPS, and to compare the recycled EPS obtained. Based on the principle of solubilization, the dissolution-precipitation technique has begun by preparing the material, adding solvent, filtering impurities, adding an anti-solvent, filtering and drying the precipitated polymer. The solvent determination was performed from the graphical analysis of Hansen parameters, allowing to define the solvents capable of solubilizing the polymer, and then the solubility tests were performed in the laboratory. The results showed that there is a wide range of potential solvents, among which d-limonene and acetone have demonstrated solubilization capacity. The recycles obtained with d-limonene had a transparent aspect and potential for reprocessing, while with the use of acetone they were white and opaque, and could be used for other purposes.

KEYWORDS: Solubility. Precipitate. Antisolvent.

INTRODUÇÃO

O uso de espumas semirrígidas, conhecidas popularmente como Isopor® (Knauf Isopor Ltda), tem aumentado nos últimos anos devido ao seu baixo custo e por seu desempenho em isolamento térmico, mecânico e acústico. Subdividem-se em dois tipos principais: o poliestireno extrusado (XPS) e o poliestireno expandido (EPS). O XPS é uma espuma com células fechadas, amplamente utilizada em bandejas e embalagens descartáveis. Já o EPS é composto por 98% de ar e 2% de polímero em massa, e é utilizado em caixas térmicas. A diferença entre eles é que o XPS apresenta maior massa específica e apresenta menor absorção de água (WINTERLING; SONNTAG, 2011).

Entretanto, o resíduo gerado após seu uso possui um grande volume, de difícil transporte. Além disso, ainda é pouco difundido que este material pode ser 100% reciclado. Para isso, existem a reciclagem mecânica (mais usual), a térmica e a química. A reciclagem química utiliza o princípio de solubilização por solventes, sendo vantajosa pela redução do volume das espumas semirrígidas, o que facilita o transporte, a qualidade do produto obtido e possibilidade de retirada de aditivos e impurezas (KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1988).

Segundo Pappa et al. (2001), a reciclagem por dissolução-precipitação inicia pela preparação do material, seguida pela adição de solvente, filtragem para retirar polímeros ou impurezas não dissolvidas, adicionado um antisolvente para precipitar o polímero dissolvido, filtrado e secado o polímero precipitado. Por fim, é feita a separação do solvente e do antisolvente por destilação para o reuso.

A solubilização que ocorre no polímero é um processo físico reversível, que não altera a estrutura química na cadeia polimérica. Primeiramente, o polímero incha pelo contato com o solvente termodinamicamente compatível, resultando em um gel inchado. Na sequência, o contato com mais solvente desintegra o gel inchado, formando uma solução verdadeira (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Os parâmetros de solubilidade são utilizados como meio para prever a compatibilidade entre polímeros e solventes (MILLER-CHOU, B.A., 2003). Em 1967, Hansen propôs que o parâmetro de solubilidade (δ) é composto pelo somatório das forças de dispersão (δ_d), as forças de pontes de hidrogênio (δ_h) e das interações dipolo-dipolo (δ_p) da molécula (CANEVAROLO JUNIOR, 2006). Neste método utiliza-se a representação gráfica de uma esfera, no qual os parâmetros de solubilidade de um determinado solvente necessitam estar entre o centro e o limite imposto pelo raio do polímero para que haja alguma interação.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar diferentes solventes utilizados para a reciclagem química do EPS e XPS, e comparar os reciclados de EPS obtidos.

MATERIAL E MÉTODOS

A partir dos dados dispostos na Tabela 1, a qual contém os parâmetros de Hansen para diferentes solventes e do polímero, foi construído um gráfico bidimensional ($\delta_p \times \delta_h$), com raio de interação do poliestireno igual a $12,7 \text{ (Mpa)}^{0,5}$.

Foram analisadas a solubilidade do XPS e do EPS em seis solventes distintos (acetona, d-limoneno, glicerol, água, etanol e ácido fórmico), baseando-se em Pereira (2016). Posteriormente, foram pesadas 0,01g de amostras de XPS e EPS,

introduzidas em tubos Falcon, e adicionado cerca de 5mL de solvente em cada tubo, e aguardado reagir por 1 hora, para analisar o desempenho de cada solvente.

Tabela 1 - Parâmetros de Hansen para diversos solventes.

Solvente	$\delta_p(\text{MPa})^{0,5}$	$\delta_h(\text{MPa})^{0,5}$
Água destilada ⁽¹⁾	16	42,3
Etanol ⁽¹⁾	8,8	19,4
Propanol ⁽¹⁾	6,8	17,4
Glicerol ⁽¹⁾	12,1	29,3
Acetona ⁽¹⁾	10,4	7
Ácido acético ⁽¹⁾	8	13,5
Metanol ⁽¹⁾	12,3	22,3
Ácido fórmico ⁽¹⁾	11,9	16,6
Acetato de etila ⁽¹⁾	5,3	7,2
D-limoneno ⁽²⁾	1	1
Xileno ⁽¹⁾	1	3,1
Piridina ⁽¹⁾	8,8	5,9
Ácido propiônico ⁽¹⁾	5,3	12,4
Acetonitrila ⁽¹⁾	18	6,1
PS ⁽¹⁾	5,8	4,3

Fontes: ⁽¹⁾ Hansen (2007); ⁽²⁾ Cella (2017).

Realizado o teste de solubilidade, foram selecionados o d-limoneno e a acetona devido sua capacidade de solubilização do EPS e XPS. Baseando-se em Pappa et.al (2001) e Pereira (2016), foram pesadas amostras de 0,3%, 1,0% e 5,0% em massa. Em seguida, adicionou-se solvente e aguardado reagir por 3 horas em temperatura ambiente. O experimento foi realizado em triplicata para cada solvente. Na segunda etapa, foram adicionadas gotas dos respectivos anti-solventes em cada solução com auxílio de uma seringa. O anti-solvente correspondente a acetona foi a água e ao d-limoneno foi o etanol. A quantidade de anti-solvente empregada em cada tubo foi mensurada pesando-se a massa inicial da seringa cheia e subtraindo da massa remanescente. O ponto de viragem foi determinado a olho nu quando a solução apresentou turvamento (PEREIRA, 2016). Por fim, o polímero precipitado das soluções resultantes foram filtrados e secados para avaliação posterior.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

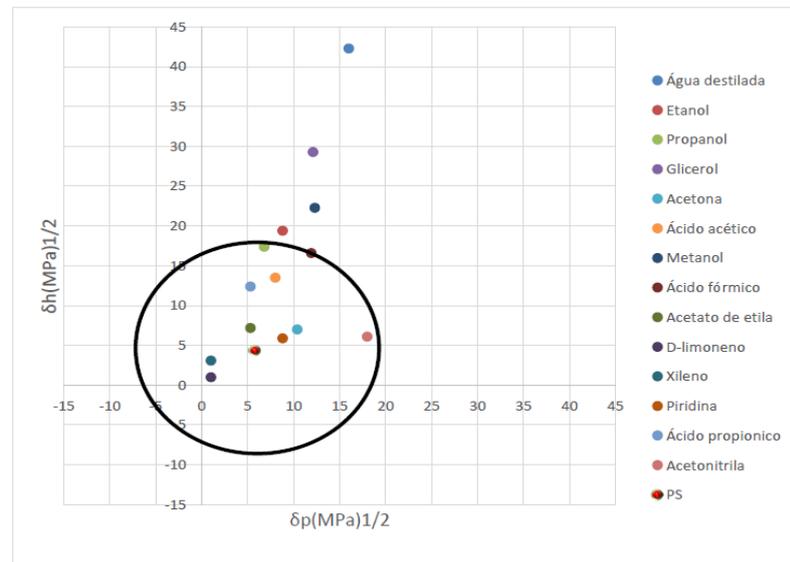
A partir dos dados obtidos na literatura, foi construído um gráfico 2D com base nos parâmetros de Hansen para diversos solventes e avaliado o raio de interação do poliestireno, definido como 12,7 (MPa)^{0,5} segundo Hansen (2007). Notou-se a existência de uma gama específica de solventes capazes de dissolver o polímero.

O acetato de etila foi o mais próximo do centro, com maior tendência a solubilização, sendo descartado seu uso em função a elevada toxicidade. O d-limoneno e a acetona apresentam parâmetros dentro do raio de interação do polímero, evidenciando serem potenciais solventes. Além disso, o d-limoneno é uma fonte renovável, e a acetona é um solvente comum para a solubilização do poliestireno e possibilidade de ser obtida de diferentes formas.

O desempenho do poliestireno extrusado e do poliestireno expandido foram semelhantes para todos os solventes, visto a similaridade entre ambos. Nota-se

que todos os resultados estão em conformidade com o previsto pelos parâmetros de Hansen. O ácido fórmico apresentou-se contido na fronteira do raio de interação, o que sugerir insolubilidade desse solvente.

Figura 1 – Representação gráfica de Hansen em relação ao raio de interação do poliestireno.



Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados obtidos utilizando os parâmetro de Hansen, foram selecionados solventes que estavam contidos dentro e fora do raio de interação para o poliestireno. As observações do experimento estão contidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Teste de solubilidade de XPS e EPS com diferentes solventes.

Solvente	XPS	EPS
Acetona	Solubilizou com resíduo ao fundo	Solubilizou com resíduo ao fundo
D- limoneno	Solubilizou	Solubilizou
Água	Inerte	Inerte
Etanol	Inerte	Inerte
Glicerol	Inerte	Inerte
Ácido fórmico	Inerte	Inerte

Fonte: Autoria própria.

Analisando a interação do poliestireno (EPS e XPS) com a acetona e com o d-limoneno, foi quantificado a porção de anti-solvente utilizada para cada amostra, que estão demonstradas nas Tabelas 3 e 4.

Em relação ao d-limoneno, percebe-se para o XPS a variação de anti-solvente consumida nas três porcentagens foi semelhante, principalmente entre as porcentagens de 1,0% e 5,0%, e para o EPS apresentou-se próximo em 0,3% e 1,0%. Por esta razão, é possível o emprego de uma reciclagem mista entre os tipos de espumas semirrígidas. Já para a acetona, notou-se o decréscimo da quantidade de anti-solvente utilizada para cada proporção de XPS, o que não ocorreu para o EPS.

Assim, a quantidade de anti-solvente necessária foi diferente nos dois tipos de amostras dentro das condições empregadas no experimento.

Tabela 3 - relação de d-limoneno e anti-solvente correspondente para o EPS e XPS.

% em massa EPS	Quant. d-limoneno (mL)	Quant. Anti-solvente (mL)
0,3	10	2,54
1,0	10	2,54
5,0	10	2,22
% em massa XPS	Quant. d-limoneno (mL)	Quant. Anti-solvente (mL)
0,3	10	2,48
1,0	10	2,37
5,0	10	2,36

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 - Relação de acetona e anti-solvente correspondente para o EPS e XPS.

% em massa EPS	Quant. acetona (mL)	Quant. Anti-solvente (mL)
0,3	10	0,36
1,0	10	0,12
5,0	10	0,17
% em massa XPS	Quant. acetona (mL)	Quant. Anti-solvente (mL)
0,3	10	0,69
1,0	10	0,31
5,0	10	0,14

Fonte: Autoria própria.

Como resultado da precipitação das soluções com os respectivos anti-solventes, e respectiva filtragem obteve o precipitado demonstrado na Figura 2.

Figura 2 – Comparativo entre os EPS reciclado com acetona à esquerda e com d-limoneno à direita.



Fonte: Autoria própria.

O poliestireno reciclado com acetona apresentou coloração branca e opaca, enquanto o poliestireno reciclado com d-limoneno demonstrou aspecto transparente, ambos obtidos da mesma matéria-prima. O reciclado de acetona tende a tornar-se poroso quando muito manipulado após a precipitação. Ressalta-se também a maior rigidez aparente do reciclado com acetona em relação ao reciclado com d-limoneno, o qual demonstra maior flexibilidade. Segundo Cella (2017), o d-limoneno preserva melhor as características físico-químicas do poliestireno, sendo então mais adequado para o reprocessamento.

CONCLUSÃO

Com base nos parâmetros de Hansen os solventes acetato de etila, d-limoneno e acetona se destacaram quanto a capacidade teórica para solubilizar o

poliestireno. O d-limoneno e a acetona efetivamente solubilizaram o poliestireno em testes em laboratório.

O reciclado com acetona apresentou coloração branca e opaca, e rigidez aparente. Pela maleabilidade após a precipitação, pode ser moldado em formatos simplórios. Já o reciclado obtido do d-limoneno apresentou aspecto transparente, podendo ser utilizado no reprocessamento do poliestireno.

Assim, percebe-se que o reciclado do poliestireno possui potencial para a reciclagem química visto a gama de solventes que podem ser empregados para a solubilização e as vantagens ofertadas por esta modalidade de reciclagem.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR pela infraestrutura para realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição. Editora Artliber. São Paulo, 2006.

CELLA, Rafael Ferraz. Avaliação da viabilidade técnica de processos de reciclagem de espuma semirrígida de poliestireno por meio de dissolução/ Rafael Ferraz Cella; orientador, Arioaldo Bolzan, coorientadora, Patrícia Francisco de Oliveira, 2017. 139 p.

HANSEN, C.M. Hansen solubility parameters: a user's handbook. 2nd ed. Taylor & Francis Group, 2007.

KAMPOURIS, E.M.; PAPASPYRIDES, C. D.; LEKAKOU, C. N. A Model Process for the Solvent Recycling of Polystyrene. Polymer engineering and science. v. 28, p. 534-537. 1988.

MILLER-CHOU, B.A.; KOENING, J. L. A review of polymer dissolution. Progress in Polymer Science, v. 28(8), p. 1223-1270, 2003.

PAPPA, G. et al. The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application. Resources, Conservation and Recycling. v. 34, p. 33-44. 2001.

PEREIRA, A. A. C. et al. Estudo da solubilidade do poliestireno (PS) e da policaprolactona (PCL) em diferentes solventes orgânicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22, 2016, Natal. Anais... Natal: Departamento de Engenharia Química da UFRN, 2016. p. 7969-7980.

WINTERLING, H.; SONNTAG, N. Rigid Polystyrene Foam (EPS, XPS). Kunststoffe international. v.10, p. 18-21. 2011.