



# ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DE GARRAFAS PET COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS <sup>1</sup>

Joner Oliveira Alves <sup>2</sup>  
 Chuanwei Zhuo <sup>3</sup>  
 Yiannis Ângelo Levendis <sup>4</sup>  
 Jorge Alberto Soares Tenório <sup>5</sup>

## Resumo

Atualmente são produzidas no Brasil mais de 12 milhões de unidades de garrafas PET por dia. As garrafas PET pós-consumo correspondem a cerca de 1% da produção dos resíduos sólidos urbanos. Neste trabalho foi estudado o reaproveitamento de garrafas PET como matéria-prima para produção de nanomateriais. Amostras de garrafas PET pós-consumo foram inseridas em um forno elétrico com temperaturas de 600 e 1000 °C sob uma atmosfera de 15% O<sub>2</sub> e 85% N<sub>2</sub>. O efluente da queima foi submetido a um filtro de SiC e repassado a um segundo forno mantido a 1000°C. Telas de aço inoxidável foram dispostas no forno secundário para atuarem como catalisador. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para a verificação da formação dos nanomateriais. Os resultados apontaram a formação de nanomateriais com diâmetros de 90-140 nm e comprimentos na ordem de 40 µm. Os nanomateriais produzidos apresentaram a forma tubular característica dos nanotubos de carbono.

**Palavras-chave:** PET; Nanomateriais; Combustão; Catálise.

## FEASIBILITY STUDY OF THE USE OF PET BOTTLES AS RAW MATERIAL TO PRODUCE NANOMATERIALS

### Abstract

Actually, more than twelve million units of PET bottles are produced per day. The pos-consumer PET bottles correspond to 1% of the production of urban solid wastes. In this work, the recovery of PET bottles as raw material to produce nanomaterials was studied. Samples of post-consumer PET bottles were inserted in an electric furnace at temperatures of 600 and 1000 °C under an atmosphere of 15% O<sub>2</sub> and 85% N<sub>2</sub>. The effluents were subjected to a SiC filter and channeled into the second furnace at 1000°C. Stainless steel meshes were placed in the second furnace in order to work as catalyst. Scanner electron microscopy (SEM) was used to verify the formation of nanomaterials. Results showed the formation of nanomaterials with diameters of 90-140 nm and lengths of about 40 µm. Produced nanomaterials presented the tubular form of carbon nanotubes.

**Key-words:** PET; Nanomaterials; Combustion; Catalyst.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Pesquisador doutor, ArcelorMittal Inox Brasil, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

<sup>3</sup> Doutorando, Northeastern University (EUA), Mestre em Engenharia Mecânica.

<sup>4</sup> Professor emérito, Northeastern University (EUA), Doutor em Engenharia Ambiental.

<sup>5</sup> Professor titular, Universidade de São Paulo - USP, Doutor em Engenharia Metalúrgica.

## 1 INTRODUÇÃO

Politereftalato de etileno (PET ou poliéster) é um dos plásticos mais utilizados para a fabricação de garrafas, especialmente para bebidas carbonatadas.<sup>(1)</sup> Formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol, este polímero possui alta resistência mecânica e química, além de proporcionar uma barreira para gases e odores.<sup>(2)</sup> De acordo com a *National Association of PET Container Resources* (Napcor) cerca de 2,4 milhões de toneladas de PET foram utilizadas em 2006 como matérias-primas para a produção de garrafas, sendo que este valor tende a aumentar anualmente.<sup>(3)</sup>

Apesar das diversas aplicações para o PET pós-consumo, 45% do total produzido ainda não é reaproveitado. A redução do volume de materiais plásticos destinados a aterros sanitários é importante, pois proporciona melhorias no processo de decomposição da matéria orgânica, uma vez que o plástico impermeabiliza as camadas em decomposição, prejudicando a circulação de gases e líquidos. No Brasil, a produção de PET é equivalente a cerca de 9% da produção total de plásticos, contudo a fração de PET no resíduo sólido urbano corresponde, em média, a 20% do total. Esta discrepância é justificada pelo fato de plásticos com maior consumo (como o PP e o PVC) serem empregados na fabricação de produtos com longa vida útil (como nas indústrias de bens de consumo e construção civil), enquanto o PET é usado majoritariamente em embalagens (produtos com curta vida útil).<sup>(3,4)</sup>

Uma opção para a destinação final do PET pós-consumo é a combustão com aproveitamento energético. Neste processo, o material é queimado em atmosfera controlada visando a geração de vapor e energia elétrica. Garrafas plásticas possuem potencial energético de 22-25 MJ/kg e quando controladamente queimadas podem produzir energia com baixos índices de poluição.<sup>(5,6)</sup> Neste trabalho foi estudada a adição de um sistema catalisador ao processo de combustão do PET visando uma recuperação dos gases gerados na forma de nanomateriais.

A nanotecnologia tem despertado o interesse de diversas áreas devido as enormes possibilidades de aplicações. Os nanomateriais são materiais com graus estruturais na ordem de nanômetros ( $10^{-9}$ m), ou seja, de um bilionésimo de metro.<sup>(7)</sup> Diversos tipos de nanomateriais, como os nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxidos de metais de transição, nanoemulsões e diferentes tipos de nanocompósitos, deixaram de serem apenas alvos dos laboratórios acadêmicos e podem facilmente serem encontrados em produtos comercializados atualmente. Em 2010, os produtos que empregam a nanotecnologia movimentaram cerca de US\$11 trilhões, sendo que US\$340 bilhões foram correspondentes apenas aos nanomateriais, como por exemplo, os catalisadores para automóveis, materiais para gravação magnética e componentes para protetores solares.<sup>(8,9)</sup>

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais empregados neste trabalho foram embalagens de garrafas de bebidas feitas inteiramente de PET coletadas do resíduo urbano convencional. A Tabela 1 exhibe a composição química deste resíduo.

**Tabela 1.** Análise química do resíduo empregado (em % de peso)

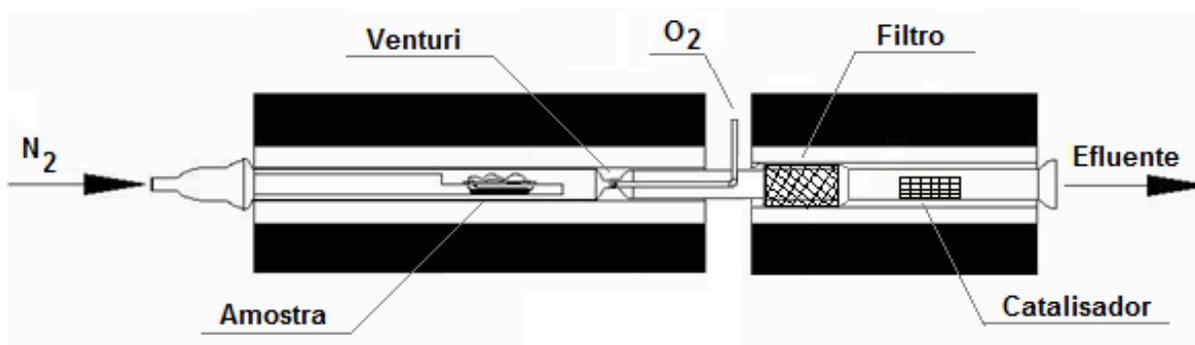
C	O	H	Outros
62,6	31,8	4,7	0,9

As garrafas PET foram lavadas e manualmente cortadas em pedaços de aproximadamente 10 mm<sup>2</sup>. A Figura 1 exibe uma amostra do material utilizado nos experimentos.



**Figura 1.** Amostras de garrafas PET utilizadas.

Um cadinho de cerâmica foi utilizado para inserir 4 gramas de garrafas PET no sistema. O aparato empregado consiste em dois fornos tubulares em escala laboratorial ligados por um tubo de quartzo. Os fornos possuem capacidade de aquecimento independente e podem atingir 1.100°C. Um desenho esquemático do aparato pode ser visto na Figura 2.



**Figura 2.** Desenho esquemático do aparato utilizado.

Visando a ausência inicial de ar, a atmosfera do aparato foi controlada com a adição de nitrogênio na entrada do tubo de quartzo. O cadinho foi inserido no forno primário juntamente com a adição de jatos de oxigênio, criando uma atmosfera de combustão com 15% de O<sub>2</sub> e 85% de N<sub>2</sub>. Foram testadas temperaturas do forno de combustão de 600°C e 1.000 °C. O produto da queima foi submetido a um filtro de carvão de silício que retêm 97% das partículas sub-mícron. O efluente gasoso foi direcionado ao forno secundário pré-aquecido a 1.000°C, onde foi colocado o catalisador.

O sistema catalisador empregado neste trabalho consistiu em um aço inoxidável do tipo 304, apresentado na forma de uma tela vazada com 157 fios/cm<sup>2</sup> e diâmetros de 0,02 mm. A tela foi utilizada como recebida (sem pré-tratamentos), tendo apenas sido realizada a limpeza com acetona antes de cada experimento. A Tabela 2 apresenta a especificação dos componentes de liga para o aço inoxidável 304 de acordo com a norma ASTM E2016.<sup>(10)</sup>

**Tabela 2.** Componentes de liga (em % de peso) para o aço inoxidável 304 de acordo com a norma ASTM E2016<sup>(10)</sup>

Cr	Ni	Mn	Si	N	C	P	S
18,00-20,00	8,00-10,50	≤2,00	≤1,00	≤0,10	≤0,08	≤0,05	≤0,03

Amostras de diferentes regiões da tela metálica foram recortadas, embutidas e analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Hitachi 4800, com uma tensão de aceleração de 3 kV e distância de trabalho de 8.2 mm, localizado na *Northeastern University* (Boston, EUA).

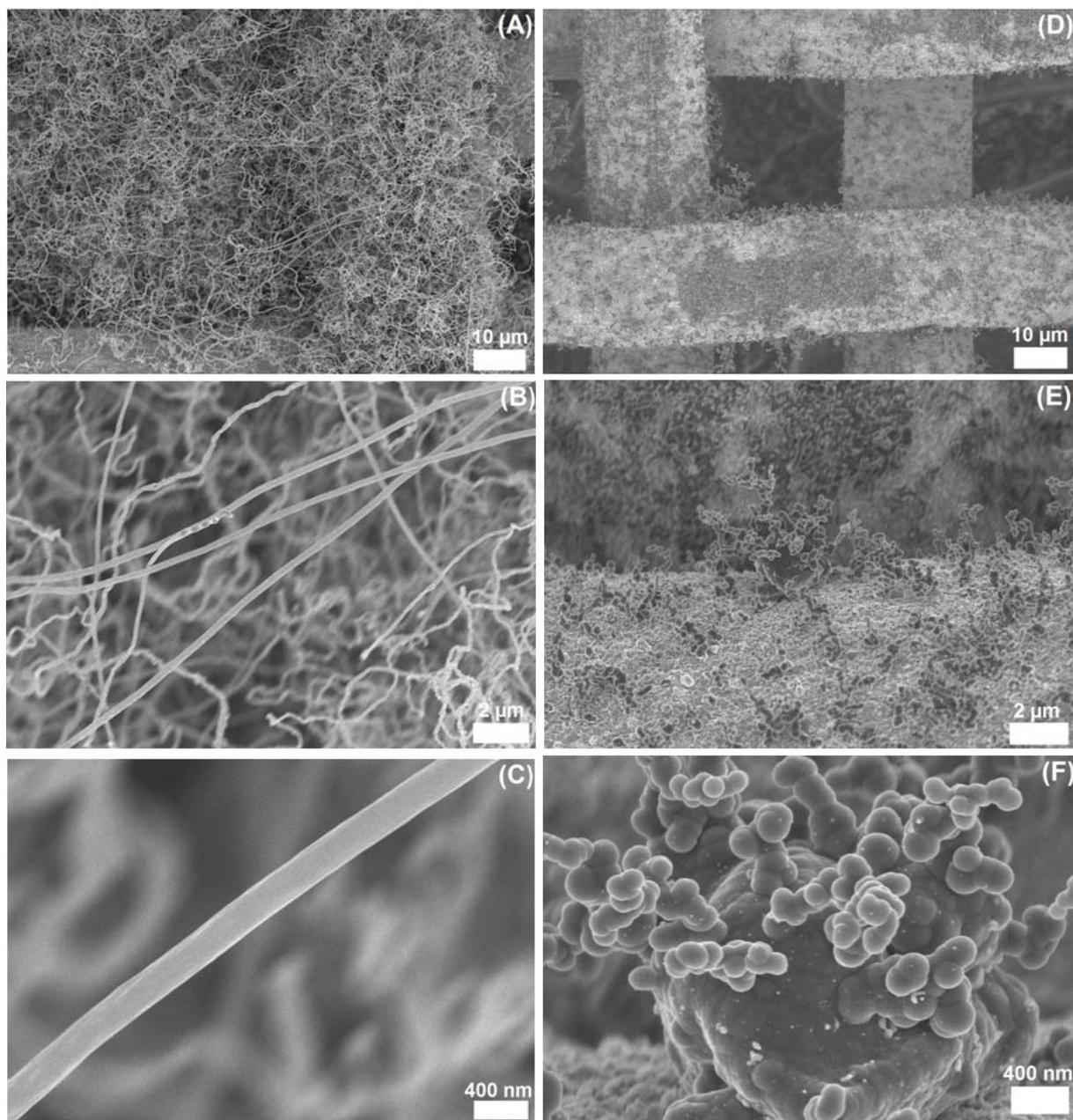
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais sintetizados a partir da combustão de garrafas PET pós-consumo estão exibidos na Figura 3. As imagens dispostas à esquerda da figura (A, B e C) representam os materiais sintetizados com gases gerados por uma queima a 600°C, e os estabelecidos na coluna direita (D, E e F) representam produtos da queima a 1.000°C.

Os resultados evidenciaram a formação de nanomateriais nos experimentos que tiveram a temperatura de combustão de 600°C. Um emaranhado de fibras com diâmetros entre 90-140 nm e comprimentos na ordem de 40 µm foram formados de modo não uniforme sob a tela catalisadora, como pode ser observado nas imagens 3-A, 3-B e 3-C.

A forma tubular apresentada pelos nanomateriais obtidos com a temperatura de combustão de 600°C é característica dos nanotubos de carbono (CNTs). Os nanotubos são os mais representativos materiais que podem ser enquadrados na classe dos nanomateriais. Os CNTs são constituídos de uma ou várias folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica e com a cavidade interna oca. Estes materiais possuem inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas devido às suas excepcionais propriedades, tais como alta resistência química, resistência à oxidação e à temperatura, baixa densidade, transporte elétrico, altíssima resistência mecânica, flexibilidade e resistência à ruptura.<sup>(7)</sup>

Os experimentos realizados com temperatura de queima de 1.000°C não apresentaram a formação de nanomateriais, como pode ser observado nas imagens 3-D, 3-E, e 3-F.



**Figura 3.** Imagens MEV dos nanomateriais obtidos com a combustão de resíduos de garrafas PET a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1.000°C (coluna direita - D, E e F)

Diferentes mecanismos de crescimento baseados em observações experimentais e em cálculos teóricos foram propostos na literatura para explicar a formação e crescimento dos nanomateriais. Entretanto, o mecanismo exato pelo qual os nanomateriais são formados ainda não está completamente estabelecido. Baseando-se na teoria de Vapor-Liquid-Solid (VLS) para crescimento de cristais proposta por Wagner e Ellis,<sup>(11)</sup> Baker et al.,<sup>(12)</sup> e Baker<sup>(13)</sup> estudaram o crescimento de fibras de carbono através da decomposição catalítica de fontes de hidrocarbonetos nas superfícies ativas de metais de transição. Durante este processo, os hidrocarbonetos são decompostos em carbono e hidrogênio, seguido por uma difusão do carbono sobre a superfície do metal, até a solução torna-se saturada. A supersaturação da solução resulta na precipitação de partículas sólidas de carbono na superfície do metal. A combustão de garrafas PET pós-consumo gera hidrocarbonetos leves, principalmente, na forma de metano, etileno, acetileno e



benzeno.<sup>(14)</sup> Estes gases constituíram a fonte de carbono para a formação dos nanomateriais apresentados neste trabalho.<sup>(15)</sup>

#### 4 CONCLUSÕES

Os hidrocarbonetos leves liberados pela queima das garrafas PET pós-consumo podem ser utilizados como fonte de carbono para a produção de nanomateriais, proporcionando uma destinação rentável para estes resíduos. Para uma temperatura de combustão de 600°C foi observada a formação de um emaranhado de nanomateriais com diâmetros entre 90-140 nm e comprimentos na ordem de 40 µm. Os nanomateriais formados apresentaram a forma tubular característica dos nanotubos de carbono, materiais com ampla gama de aplicações devido as suas excelentes propriedades.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento do período do Dr. Joner O. Alves na Northeastern University (EUA), e ao suporte financeiro concebido pela Capes (Edital 04/CII-2008 - Rede Nanobiotec-Brasil).

#### REFERÊNCIAS

- 1 HOPEWELL, J., DVORAK, R., KOSIOR, E. Plastics Recycling: Challenges and Opportunities. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, v. 364, p. 2115-2126, 2009.
- 2 MANCINI, S. D., ZANIN, M. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. Polímeros, v.12, n.1, p. 34-40, 2002.
- 3 NAPCOR. Report on post consumer PET container recycling activity. National Association for PET Container Resources. Disponível em: <[http://www.napcor.com/PET/landing\\_petrecycling.html](http://www.napcor.com/PET/landing_petrecycling.html)>. Acesso em: 20 set. 2010.
- 4 GONCALVES, C.K. Pirólise e combustão de resíduos plásticos: polietileno e poliestireno. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002, 113p.
- 5 GONCALVES, C.K., TENORIO, J.A.S., LEVENDIS, Y.A., CARLSON, J.B. Emissions from the premixed combustion of gasified polyethylene. Energy Fuels, v. 22, n. 1, p. 372-381, 2007.
- 6 REA. Determination of biomass energy content of fuels. Renewable Energy Association. Disponível em: <<http://www.ftc.gov/os/comments/carbonworkshop/533254-00014.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2010.
- 7 ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. Química Nova, v. 30, n. 6, p. 1484-1490, 2007
- 8 PITKETHLY, M. J. Nanoparticles as building blocks. Nano Today, v. 36, p. 36-42, 2003.
- 9 ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima. In: UNESCO, MBC, RECYT/ MERCOSUL, CNPq. (Org.). Nanotecnologia para o mercosul: edição 2010 do prêmio mercosul de ciência e tecnologia. 1ª ed., Brasília: UNESCO, 2010, v. 1, p. 57-74.
- 10 ASTM. ASTM E2016 - 06 Standard specification for industrial woven wire cloth. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- 11 WAGNER, R. S., ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. Applied Physics Letters, v. 4, p. 89-90, 1964.
- 12 BAKER, R. T. K., HARRIS, P. S., THOMAS, R. B., WAITE, R. J. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. Journal of Catalysis, v. 30, n. 1, p. 86-95, 1973.



- 13 BAKER, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. Carbon, v. 27, n. 3, p.315-323, 1989.
- 14 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Analysis and control of light hydrocarbon gases in the pyrolysis-combustion process of several solid wastes. In: 140th TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego - EUA. Proceedings..., 2011.
- 15 ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono a partir do reaproveitamento de resíduos sólidos. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011, 123p.