

Termo-oxidação acelerada em garrafas pet descartadas no meio ambiente

Termo-oxidação acelerada em garrafas pet descartadas no meio ambiente

DOI:10.34117/bjdv7n2-509

Recebimento dos originais: 20/12/2020

Aceitação para publicação: 29/01/2021

João Antônio Lima Pacheco

Graduando

Universidade Federal de Pernambuco

Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE, 50670-901

E-mail: joca00lima@gmail.com

Renato Machado Farias

Graduando

Universidade Federal de Pernambuco

Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE, 50670-901

E-mail: renatomfarias00@gmail.com

Gabriela Ferreira Pacheco

Graduanda

Universidade Federal de Pernambuco

Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE, 50670-901

E-mail: gabi.f.pachego@gmail.com

Ana Paula Lima Pacheco

Doutora

Universidade Federal de Pernambuco

Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE, 50670-901

E-mail: apclima@gmail.com

RESUMO

Os polímeros têm aumentado sua participação na composição do resíduo sólido urbano, RSU. Anualmente, cerca de 4,7 bilhões de unidades de garrafas PET são descartadas. Apesar de 53% deste polímero descartado ainda não ser reaproveitado, especialistas lembram que a reciclagem não é a melhor opção, pois para fazer a reciclagem do excedente atual, seriam necessários 224 milhões kW/h de energia elétrica e 120 milhões de litros de água. Neste trabalho foram utilizadas garrafas PET pós-consumo: aquecidas a 50°C e 90°C, expostas ao ar, por 24 horas. A caracterização foi feita por FTIR comparadas ao PCA. A espessura média, cor e tipo de água (com ou sem gás) acondicionada também foram avaliadas. Os resultados mostraram que a espessura, cor e o tipo de água acondicionada não influenciam na capacidade de termo-degradação, provavelmente os aditivos são responsáveis pela resistência a degradação. A 50°C algumas garrafas (20%) se apresentaram suscetíveis a degradação, porém 90% degradaram a 90°C. Durante os ensaios as amostras deformaram, com isso além de

podermos sugerir opção de acelerar a degradação, reduzindo o tempo de degradação deste material descartado no meio ambiente, ainda teremos como possível contribuição diminuição no tempo de ocupação e redução do volume destas embalagens nos aterros.

Palavras-chave: Polímeros, Politereftalato de etileno, Resíduos sólidos.

ABSTRACT

Polymers have increased their participation in the composition of urban solid waste, MSW. Annually, about 4.7 billion units of PET bottles are discarded. Although 53% of this discarded polymer is still not reused, specialists point out that recycling is not the best option, because to recycle the current surplus would require 224 million kW/h of electricity and 120 million liters of water. In this work post-consumer PET bottles were used: heated at 50°C and 90°C, exposed to air, for 24 hours. The characterization was done by FTIR compared to PCA. The average thickness, color and type of water (sparkling or still) packaged were also evaluated. The results showed that the thickness, color and type of water packaging did not influence the thermo-degradation capacity, probably the additives are responsible for the resistance to degradation. At 50°C some bottles (20%) were susceptible to degradation, but 90% degraded at 90°C. During the tests the samples were deformed. Thus, besides being able to suggest an option to accelerate the degradation, reducing the degradation time of this material discarded in the environment, we will still have as a possible contribution a decrease in the time of occupation and reduction of the volume of these packages in landfills.

Keywords: Polymers, Polyethylene terephthalate, Solid Waste.

1 INTRODUÇÃO

Os termoplásticos constituem cerca de 80% dos polímeros produzidos mundialmente e são usados em aplicações como empacotamento de bebidas, em fibras da indústria têxtil, em materiais de construções e recobrimentos (DEWIL et al., 2006). Esses materiais podem ser leves, biocompatíveis, transparentes, macios, flexíveis e/ou biodegradáveis. Tais características fazem desses materiais muito interessantes também para aplicações médicas e de saúde pública se for considerado que 85% dos equipamentos médicos são compostos de dispositivos descartáveis os quais são usados apenas uma vez (como seringas) (SOUHARA, 1988). Esses polímeros são custo-efetivos, dado que uma vez obtido sua matéria-prima advinda do petróleo ele requerem pouca energia para serem produzidos.

Cerca de 300 milhões de toneladas de polímeros são produzidos anualmente no mundo (HALDEN, 2010) e estima-se que 50% desse volume são destinados para aplicações de finalidades descartáveis de uso único sendo estes produtos descartados dentro de um ano de sua compra (SOUHARA, 1988).

O politereftalato de etileno (PET) é um polímero termoplástico usado em larga escala na forma de fibras, chapas e filmes. O PET é a resina poliéster mais importante produzida atualmente devido a suas excelentes propriedades mecânicas e químicas para as atividades as quais ele é empregado (MONTENEGRO; MONTEIRO FILHA; PAN, 1996). Comercialmente este polímero é derivado das reações entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol (NASCIMENTO; PACHECO; DIAS, 1996) e suas propriedades dependem do peso molecular, estrutura molecular, cristalinidade e a presença de impurezas. Como o PET também apresenta baixa permeabilidade a gases e solventes ele também tem um potencial anticorrosivo.

Há quatro maneiras como esses materiais poliméricos, baseados na nafta do petróleo, são mais comumente descartados: aterramento, incineração, reciclagem e biodegradação. Todos os polímeros podem ser descartados por incineração ou aterramento, entretanto aterros sanitários necessitam de espaço e produtos a incineração libera produtos químicos, além disso a energia contida na estrutura dos polímeros é perdida (HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009). A incineração resulta na decomposição dos polímeros em dióxido de carbono, outros gases de efeito estufa e poluentes (TYNDAL, 2009). Durante a incineração parte da energia gerada pode ser reutilizada, porém esta técnica é conhecida por ter efeitos negativos no meio ambiente e na saúde pública (HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009).

Nas últimas três décadas houve um aumento significativo no consumo de PET para empacotamento. O sucesso desse termoplástico na indústria deve-se à sua ampla diversidade de aplicações, desde a indústria têxtil (multifilamento) até as indústrias de alimentos. Utilizadas principalmente por indústrias de refrigerantes e sucos, as garrafas PET movimentam hoje um mercado que produz cerca de 9 bilhões de unidades anualmente só no Brasil, das quais 53% não são reaproveitadas. Entretanto, a reciclagem do PET não está acontecendo na mesma quantidade de sua produção (DUARTE et al., 2004; MOURA et al., 2015). Com o crescente uso deste tipo de material, principalmente na área de embalagens, cujo descarte é muito mais rápido quando comparado a outros produtos, tem-se um agravamento da situação dos locais de destino do lixo (MANCINI; FRATTINI; ZANIN, 1996). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET) a reciclagem de PET no Brasil é uma das mais desenvolvidas no mundo contando com alto índice de reciclagem e uma enorme gama de aplicações para o material reciclado (CONCEIÇÃO et al., 2016; SAUD et al., 2017), criando uma demanda constante e garantida. A nona edição do censo de reciclagem de PET no Brasil, feita pela

ABIPET, divulgada em 2016, aponta crescimento de 12% comparado a 2013 na reciclagem de PET. A mais recente edição feita pela ABIPET confirma a reciclagem de PET como uma atividade em crescimento, afirmando que foram coletadas 331 mil toneladas de embalagens de PET, sendo totalmente recicladas e/ou utilizadas em novos produtos aqui mesmo no Brasil.

Cerca de 4,7 bilhões de unidades por ano, de garrafas PET, são descartadas na natureza, contaminando rios e canais, indo para lixões ou mesmo espalhadas por terrenos vazios. Entre 1995 e 2005, a produção de PET, para a fabricação de garrafas subiu de 120 mil toneladas para cerca de 374 mil toneladas, alavancada principalmente pela indústria de refrigerante. Apesar de 53% da produção ainda não ser reaproveitada, especialistas também lembram que a própria reciclagem não é a melhor opção. “A reciclagem tem um custo muito alto para o ambiente”, diz Renata Vault, que também é autora do livro *Ciclo de Vida de Embalagens para Bebidas no Brasil*. Para fazer a reciclagem do excedente atual, seriam necessários 224 milhões de quilowatts por hora de energia elétrica e 120 milhões de litros de água, além de outros problemas. (MARIS et al., 2018; ROMÃO et al., 2009)

Polímeros sintéticos podem demorar centenas de anos para degradar na superfície (GREGORY; ANDRADY, 2004), e provavelmente bem mais no fundo do oceano. A maioria dos polímeros sintéticos (polietileno, polipropileno) boiam na água enquanto alguns outros (polietileno de alta densidade e politereftalato de etileno) podem afundar (SUL; COSTA, 2014). A degradação desses materiais resulta na fragmentação em pequenos pedaços os quais interagem com o ecossistema marinho de maneira adversa (NAPPER et al., 2016; WAGNER et al., 2014; WRIGHT; THOMPSON; GALLOWAY, 2013). Outro estudo revela que garrafas PET coletadas do ambiente submarino e caracterizada por meio da técnica de ATR-FTIR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - refletância total atenuada), com respeito a degradação potencialmente atribuída as condições ambientais, parece permanecer praticamente intacto por aproximadamente 15 (quinze) anos e depois disso observa-se uma diminuição significativa dos grupos funcionais nativos (IOAKEIMIDIS et al., 2016; SILVA et al., 2013).

No âmbito de coletar dados sobre uma alternativa para degradação acelerada do PET e sugerir formas de diminuir o tempo de permanência deste PET pós-consumo descartado no ambiente, consequentemente reduzindo seu impacto ambiental, este trabalho tem como objetivo principal avaliar o efeito termo-oxidativo que ocorre em

garrafas PET pós consumo expostas a diferentes temperaturas, exposto ao ar e a pressão ambiente. A pesquisa fará uso da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para verificar a estrutura do PET antes e após os ensaios.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O PET foi conhecido por muitos anos como simplesmente "poliéster" e somente na forma de fibra. A primeira síntese do PET se deu em 1941 por J.T. Dickson e J. W. Whinfield, em um pequeno laboratório inglês, porém a síntese do polímero com massa molar alta foi em 1942, com potencial reconhecido na época para aplicações como fibra. No decorrer da guerra foram feitos estudos secretos sobre este, no final algumas empresas já possuíam o direito de fabricação em todo o mundo. (ROMÃO et al., 2009)

Nos anos 50, sua produção dedicou-se principalmente à indústria têxtil, puxada pela Dupont. Nos anos subsequentes houve um grande desenvolvimento tecnológico na fabricação e aplicação do polímero, com um grau de sofisticação em um leque de filmes para os fins mais variados. Como material de embalagem, o filme de PET biorientado tornou-se disponível nos anos 60, com grande aceitação para acondicionamento de alimentos (ROMÃO et al., 2009). Na mesma década, a Goodyear introduziu o novo termoplástico no auxílio da confecção de pneus.

Em 1973, o processo de injeção e sopro com biorientação desenvolvido pela DuPont introduziu o PET na aplicação como garrafa, o que revolucionou o mercado de embalagem, principalmente o de bebidas carbonatadas. O PET grau garrafa, entretanto, apenas se tornou disponível no Brasil, em 1989. (ROMÃO et al., 2009)

O PET é um dos materiais de embalagem, assumindo forma de filmes, lâminas, revestimentos e garrafas, de maior sucesso nas últimas décadas e com uma das maiores taxas de crescimento na aplicação devido as suas características peculiares e versatilidade. Ele é um plástico de engenharia e possui uma excelente combinação de propriedades como: rigidez, tenacidade, isolamento elétrica, alta resistência ao calor, estabilidade química e dimensional, o que permite a sua vasta aplicação (KOROLKOV et al., 2014). Também é usado como materiais de construção civil (GUERRA et al., 2017), pois em decorrência à sua temperatura de fusão alta (aproximadamente 250°C) e ao valor de sua transição vítrea (aproximadamente 70°C), este material conserva suas propriedades mecânicas boas em temperaturas superiores a 175°C. Este polímero pertence à família dos poliésteres e estes são materiais que podem ser produzidos pela polimerização de um ácido dicarboxílico e um glicol ou um bifenol (álcool diidroxilados) com eliminação de água.

São polímeros de cadeia heterogênea aromática e que tem grupo éster constituinte (R-CO - O - R'). A sequência alifática “R” (aberta, não cíclica) e o oxigênio na cadeia principal são responsáveis pela flexibilidade a temperatura ambiente, porém o grupo benzênico “R” “fornece rigidez, além de razoável interação eletrônica entre os anéis benzênicos vizinhos. (CHEN et al., 2015; ROMÃO et al., 2009)

O consumo de produtos plásticos ao longo dos anos vem produzindo grande número de resíduos desse material os quais se acumulam pelos aterros gerando problemas ambientais consideráveis (LINS et al., 2018; SIMÃO et al., 2017; FERREIRA & JUCÁ, 2017; SILVA et al., 2018). De acordo com a Associação Brasileira de Embalagens (ABRE), entre as principais desvantagens dos plásticos são que em sua maioria, são não biodegradáveis e levarem mais de 100 anos para serem completamente degradados pela natureza. Além disso, sua produção geralmente emite gases poluentes ao meio ambiente e é dependente do petróleo, um recurso natural do planeta não renovável.

No Brasil, a reciclagem de PET é uma das mais desenvolvidas no mundo tendo a maior variedade de aplicações, e é uma atividade em constante crescimento (CONCEIÇÃO et al., 2016; MARIS et al., 2018; SILVA et al., 2016; FONTES, 2014). Em 2016 foram coletadas 331 mil toneladas de embalagens de PET. A correta destinação de cada uma dessas garrafas foi garantida, sendo totalmente recicladas e utilizadas em novos produtos.

O maior impedimento para o crescimento da reciclagem no Brasil é a alta carga tributária que incide sobre a matéria-prima reciclada, onde o imposto sobre os produtos industrializados (IPI) reciclados (12%) é superior ao cobrados sobre a resina virgem (10%). A aplicação do PET pós-consumo na indústria têxtil (43 wt. %) impulsiona o crescimento na sua reciclagem (DUARTE et al., 2016). No Brasil não é encontrada uma aplicação mais nobre para esse material, que apresente propriedades de engenharia e preço de commodity. Apesar do amplo mercado consumidor, a indústria de reciclagem de PET está no limiar de uma nova fase, onde o PET pós-consumo poderá ser aplicado para a fabricação de novas embalagens de alimentos e bebidas, ampliando ainda mais o mercado consumidor deste material. (ROMÃO et al., 2009)

Futuramente novas tecnologias de limpeza do PET reciclado serão implementadas no cenário comercial brasileiro. Com o aval da legislação, existe uma grande expectativa que o Brasil atinja o maior índice de reciclagem mecânica no cenário mundial devido à expansão do mercado consumidor do PET pós-consumo. Isso se deve ao fato do Brasil

possuir um grande segmento do mercado de plásticos destinado à indústria de embalagens e de alimentos.

A degradação termo-oxidativa ocorre na presença de calor e oxigênio, resultando na formação de grupos cromóforos os quais são responsáveis por variações de cor. O PET reprocessado varia de cor tornando-se amarelo escuro e marrom, conforme o tempo de aquecimento. A degradação termo-oxidativa do PET durante o seu reprocessamento é um fenômeno indesejável e deve ser evitada quando boas propriedades ópticas são exigidas, como por exemplo, em embalagens transparentes de bebidas. Edge et al. estudaram a degradação termo-oxidativa do PET a uma temperatura de 300°C durante o período de 24 horas. Através de técnicas de UV-visível, infravermelho e fosforescência, eles observaram a formação de espécies quinonas e ésteres insaturados a partir da hidroxilação do anel aromático. Estilbenoquinonas (1,2-difeniletanoquinona) também podem ser formadas pela descarboxilação direta, seguido por recombinação e oxidação radicalar. (KOSCHEVIC et al., 2016; ROMÃO et al., 2009)

3 METODOLOGIA

Considerando o apresentado, utilizou-se garrafas PET pós consumo, como instrumento de avaliação, para ensaiar, avaliar e determinar condições de degradação termo-oxidativa acelerada destas embalagens. Foram avaliadas 10 (dez) tipos de amostras de garrafas PET pós consumo, utilizadas na região metropolitana do Recife (RMP), de água mineral (500mL), das quais: 2 (duas) de água com gás e 8 (oito) sem gás; 7 (sete) cristal incolor e 3 (azul). As amostras das garrafas foram identificadas com letras do alfabeto, de A a J, e foram aquecidas expostas ao ar e a pressão ambiente.

Um micrômetro da marca Mitutoyo, modelo PB-1A, foi utilizado para aferir as espessuras. As garrafas foram cortadas ao meio, na vertical, e as espessuras médias foram obtidas por 6 (seis) medidas por garrafa, 3 (três) em cada banda, onde: 1 (uma) próxima a base, 1 (uma) no centro e 1 (uma) próxima ao gargalo.

O aquecimento das amostras foi realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de Pernambuco (LMPC-DEQ-UFPE), em uma estufa que possui circulação de ar, da ABC LABOR. As amostras foram cortadas nas dimensões de 2cm x 2cm e aquecidas durante 24 horas, nas temperaturas de 50°C e 90°C.

Análises de FTIR foram realizadas nas amostras controle e aquecidas (50 e 90 °C). O espectrofotômetro utilizado está locado no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas,

do Departamento de Energia Nuclear, da Universidade Federal de Pernambuco (LPN-DEN-UFPE). As análises foram realizadas pela técnica de Attenuated total reflection (ATR) com 4 cm^{-1} de resolução e 32 *scans*, no FT-IR modelo 4600 da Jasco. Foram feitas análises multivariadas exploratórias dos dados espectrais através da Análise de Componentes Principais (PCA, acrônimo do inglês *Principal Component Analysis*), empregando o *software* The Unscrambler versão 9.7 (CAMO Software AS).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As espessuras médias (Figura1), para cada uma das 10 garrafa PET pós-consumo (Figura1) analisadas, foram: A (0,28mm); B (0,13mm); C (0,25mm); D (0,20mm); E (0,14mm); F (0,17mm); G (0,17mm); H (0,16mm); I (0,21mm) e J (0,21mm).

Figura1: Amostras de garrafas PET pós-consumo, descartadas na região metropolitana do Recife, com suas respectivas espessuras médias.



Foram observadas as variações das áreas superficiais das amostras, antes e após as exposições as condições termo-oxidativas (Figura 2). A área superficial de cada amostra antes do aquecimento foi de aproximadamente 4cm^2 . O valor da transição vítrea (T_g), esperada para o PET, é de aproximadamente 70°C (ROMÃO et al., 2009), no entanto após os aquecimentos das amostras foi possível observar, visualmente, variações nas dimensões superficiais de 2 (duas) das amostras (C e D) expostas a 50°C por 24h. Esta mobilidade nas cadeias indica uma maior sensibilidade as condições termo-oxidativas a qual as mesmas foram expostas.

Durante o aquecimento a 90°C , 7 (sete) das amostras apresentaram uma evidente contração, mostrando que os aditivos que favoreciam a estabilidade térmica, e possivelmente estrutural, já não estavam atuando de maneira eficaz nestas condições

experimentais. As amostras C, D, E, G, H, I e J foram as que mais deformaram, se mostrando mais sensíveis a exposição termo-oxidativa. Neste caso, provavelmente os estabilizantes secundários não estão mais conseguindo prevenir as reações de degradação termo-oxidativa do PET. Estes estabilizantes são a base de fósforo e normalmente são adicionados com os catalisadores durante o processamento e reprocessamento do PET, com a finalidade de prevenir reações de degradação termo-oxidativa, inibindo a etapa de propagação e transformação do o grupo hidroperóxido em produtos não radiculares. (De PAOLI, 2008)

As amostras B e F se mostraram menos sensíveis ao aquecimento a 90°C, porém apresentaram comportamento semelhantes ao das amostras C e D aquecidas a 50°C. Enquanto a amostra A foi a que apresentou a maior resistência as condições termo-oxidativas experimentais, aparentemente não indicando variação dimensional.

Figura 2: Comparação entre amostras padrão (controle) de garrafas PET, pós consumo, e amostras aquecidas a 50°C e 90°C, durante 24 horas, e expostas simultaneamente a circulação de ar.



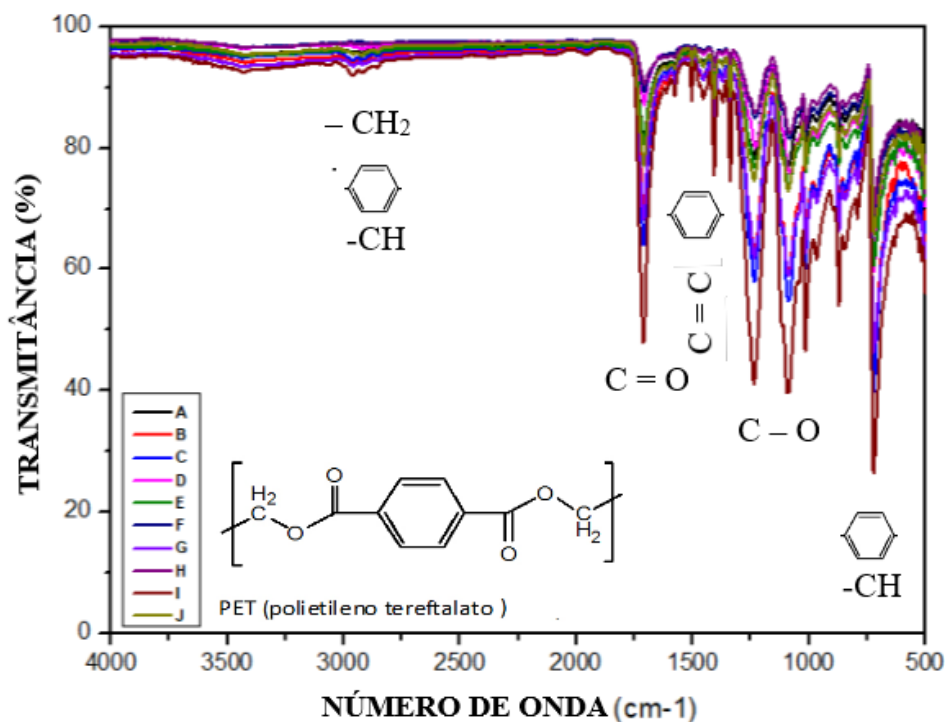
A retração de 70% das amostras a uma temperatura de 90°C (relativamente baixa, quando comparada à temperatura de fusão do PET (~280 °C)), pode ser utilizada como opção para redução do volume ocupado por estas garrafas descartadas ao meio ambiente. Sendo extremamente vantajoso se compararmos com os custos da energia que seria utilizada com a reciclagem por incineração (libera gases poluentes e tóxicos) ou mecânica (desperdício e contaminação dos recursos hídricos). Além de que, esse aquecimento que promove a mobilidade das cadeias, pode facilitar a degradação deste polímero reduzindo seu tempo de degradação e conseqüentemente de deposição no ambiente.

Avaliando as variações dimensionais focando nas espessuras, as amostras com maiores espessuras médias A (0,28mm) e C (0,25mm) que são utilizadas para acondicionar água mineral com gás apresentaram comportamento divergentes: a amostra C se mostrou sensível já a temperatura de 50°C enquanto a A manteve-se mais resistente até 90°C. Enquanto as amostras B (0,13mm) e F (0,14mm), de menores espessuras médias, apresentaram uma boa resistência a ambas as condições termo-oxidativas. Sendo assim, as observações mostram que a espessura da garrafa não é o fator mais relevante para interferir na sensibilidade termo-oxidativa do PET pós-consumo, o tipo de aditivo e suas concentrações é que vão determinar a capacidade termo-degradativa deste material.

A análise do comportamento das amostras que apresentavam corante azul, garrafas D, F e G, sugere que a presença deste corante não deve estar influenciando na sensibilidade das amostras, visto que: o PET da garrafa D se apresentou sensível as condições de termo-oxidação a 50°C, enquanto F e G foram resistentes; durante a exposição a 90°C, a amostra F permaneceu resistente enquanto D e G foram sensibilizadas apresentando grandes variações dimensionais.

A avaliação por espectroscopia na região do infravermelho, FTIR, nos permitiu observar melhor se a presença dos aditivos, mesmo em uma proporção muito baixa em relação a resina de PET, pode estar interferindo na capacidade deste material resistir as condições experimentais, tornando o PET mais resistentes a um possível efeito termo-oxidativo. Foram comparadas todas as amostras controle (padrão), por FTIR, e a observação dos espectros indicou que independente do fornecedor, da presença de corantes, do dimensionamento das garrafas para acondicionar água mineral com ou gás, ou dos aditivos presentes em sua composição, o comportamento espectroscópico mostrou que todas são similares (Figura 3). Foram observadas as bandas características, para o PET, em: 2850-3000 cm^{-1} atribuídas ao grupo $-\text{CH}_2$ (estiramentos simétricos das ligações $-\text{CH}$); 1720 cm^{-1} da vibração da carbonila ($\text{C}=\text{O}$); 1242, 1120 e 1050 cm^{-1} das vibrações do $\text{C}-\text{O}$; em 1240 e 1092 cm^{-1} são das bandas estiramentos $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ e $\text{O}-\text{C}-\text{C}$. A presença do anel benzênico no polímero pode ser identificada pela vibração de deformação do grupo $=\text{C}-\text{H}$, observado a 3049 cm^{-1} ; do grupo $\text{C}=\text{C}$ a 1503-1598 cm^{-1} ; e a faixa entre 650 e 900 cm^{-1} que também é característica dos anéis benzênicos ($\text{C}-\text{H}$ das vibrações das estruturas do anel aromático. (NASEF, 2002; CHEN et al., 2012).

Figura 3: Espectros de FTIR, de amostras de garrafas PET pós-consumo, utilizadas para acondicionamento de água mineral com e sem gás.

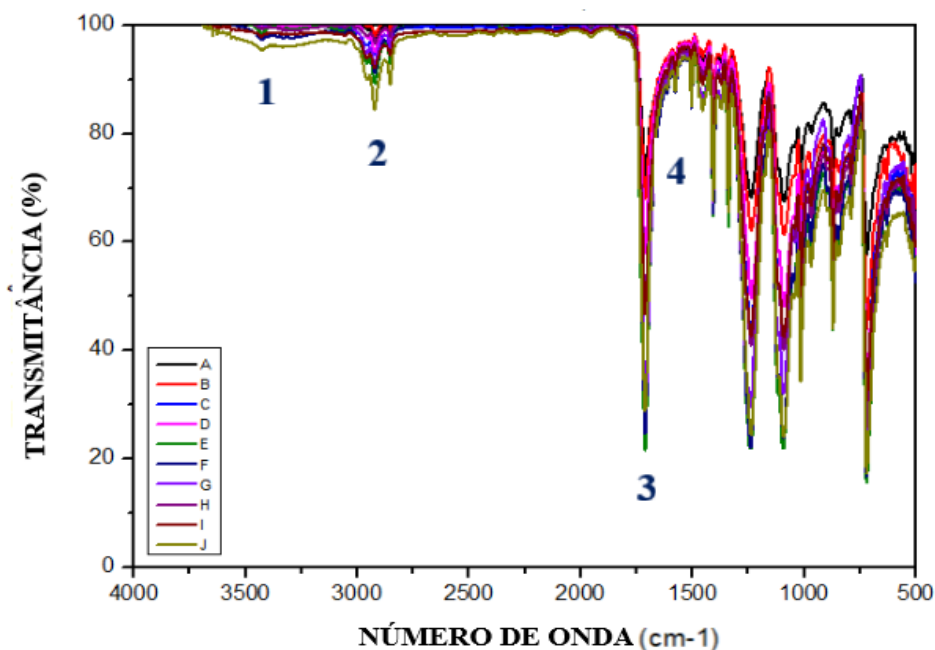


Por se tratar de componentes adicionados em concentrações muito reduzidas, e também pela impossibilidade de visualizar pelo FTIR, a presença de aditivos (estabilizantes e corantes) pois os mesmos poderiam ser confundidos com picos de base e ruídos intrínsecos ao equipamento de FTIR, foi realizada a análise multivariada exploratória dos dados espectrais através da Análise de Componentes Principais (PCA). Os resultados obtidos, com os dados brutos ou pré-processados, também não apontaram diferenças entre os espectros de FTIR das amostras. Sugerindo que os aditivos não estão agindo de forma a modificar o comportamento da estrutura do PET antes da termo-oxidação.

O PET é susceptível à degradação térmica, especialmente na presença de água e/ou oxigênio. Seus principais produtos de degradação são o acetaldeído, o benzoato de vinila, o ácido tereftálico, o ácido 4-formilbenzóico e os dímeros lineares. Como produtos secundários de degradação, podem ser citados o monóxido de carbono, o etileno, a cetena, o 1,4-dioxano, o tolueno, o benzaldeído, o tereftalato de divinila, o ácido benzóico e oligômeros cíclicos com até três unidades méricas. (GARCIA et al., 1997). Avaliando os espectros de FTIR das amostras submetidas a 50°C, não foram observadas variações, no entanto a 90°C (Figura 4) se observa: aumento sutil na região do grupo hidroxila (OH) em aproximadamente 3400 cm⁻¹ (1); aumento evidente dos picos na região de 2850-3000

cm^{-1} atribuídas ao grupo $-\text{CH}_2$ (2); aumento da intensidade do pico da carbonila (3); e não apresentou variação e nem surgimento de novos picos em 1560 e 1410 cm^{-1} (4) região das bandas dos grupos fenil e metileno. Esse comportamento sugere que a termo-oxidação foi efetiva, gerou o aparecimento de grupos hidroxila (OH) e carbinila ($\text{C}=\text{O}$), evidenciando a degradação do PET. Como não foi perceptível a variação dos picos na região 4 (Figura 4), podemos sugerir que as estruturas benzênicas se mantiveram conservadas para estas condições de avaliação. Sendo assim, todas as estruturas adivindas da degradação do benzêno, citadas por Garcia (1997), podem ser desconsideradas nesta avaliação, pelo menos até que outras forma de caracterização seja utilizada para análise destes materiais.

Figura 4: Espectros de FTIR, de amostras de garrafas PET pós-consumo, utilizadas para acondicionamento de água mineral com e sem gás, aquecidas a 90°C , expostas ao ar, por 24 horas.



Edge et al., 1996, estudou e caracterizou, por técnicas de UV-visível, infravermelho e fosforescência, a degradação termo-oxidativa do PET a uma temperatura de 300°C durante o período de 24 horas. Eles observaram a formação de espécies quinonas (banda no FTIR em $1650-1660 \text{ cm}^{-1}$) e ésteres insaturados (duas bandas no FTIR em $1.200 - 1.275 \text{ cm}^{-1}$ e $1.020 - 1.075 \text{ cm}^{-1}$) a partir da hidroxilação do anel aromático (banda no FTIR em 1.200 cm^{-1}). Com relação a termo-oxidação promovida no nosso material avaliado, o não deslocamento e nem surgimento de pico de $\text{C}=\text{O}$ no espectro, em $1650-1660 \text{ cm}^{-1}$, o que sugere a não formação de espécies quinonas. Para as outras espécies, citadas por Edge et al., suas respectivas bandas surgiriam nas regiões onde já

existiam bandas características do PET, não sendo possível determinar por esta técnica se as mesmas foram formadas.

5 CONCLUSÕES

A espessura das garrafas PET não são relevantes para influenciar na degradação do PET pós-consumo avaliado, bem como a coloração e o tipo de água acondicionada nas garrafas. A termo-oxidação a 50°C não foi considerada efetiva, pois apenas 20% do material avaliado apresentou variação dimensional. Nestas condições experimentais não foi possível perceber por espectroscopia FTIR se ocorreram variações estruturais no PET. A 90°C, se evidenciou que a degradação termo-oxidativa ocorreu efetivamente em 90% das amostras avaliadas.

Os resultados mostram que o aquecimento a 90°C, do PET pós-consumo e sob atmosfera de ar, promove a aceleração de sua degradação. A retração das amostras e sua oxidação durante este processo pode servir como proposta de utilização destas condições para acelerar a degradação de garrafas PET descartadas ao ambiente. Teremos também, como possível contribuição: a redução no tempo de degradação deste material descartado; diminuição no tempo de ocupação e do volume destas embalagens nos aterros sanitários; diminuição do consumo de energia por conta da redução do número de reciclagens que seriam necessárias para retirada deste material do ambiente.

REFERÊNCIAS

- CHEN, T. ; ZHANG, W.; ZHANG, J. **Alkali resistance of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) copolyesters: The role of composition.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 120, p. 232-243, 2015.
- CHEN, Z.Y.; HAY, J.N.; JENKINS M.J. **FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization.** *European Polymer Journal*, v. 48, n. 9, p.1586-1610, 2012.
- CONCEIÇÃO, R. D. P. DA et al. **A cadeia de reciclagem de pet pós-consumo e as definições de suas etapas: um estudo de caso no Rio de Janeiro.** *Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)*, n. 39, p. 80–96, 2016.
- De PAOLI, M.A. “Degradação e Estabilização de Polímeros”, *Artliber*, p. 2,31-33 e 162, 2008.
- DEWIL, R.; EVERAERT, K.; BAEYENS, J. **The European plastic waste issue: trends and toppers in its sustainable re-use.** *Proceedings of the 17th International Congress of Chemical and Process Engineering*, 27–31 August, Prague, Czech Republic, 2006.
- DUARTE, I. S. et al. **Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 124, p. 26–34, 2016.
- DUARTE, L.T. et al. **Production and characterization of thermally sprayed polyethylene terephthalate coatings.** *Surface and Coatings Technology*, v. 182, n. 2-3, p. 261–267, 2004.
- EDGE, M.; WILES, R.; ALLEN, N.S.; MCDONALD, W.A.; MORTLOCK, S.V. “**Characterisation of the Species Responsible for Yellowing in Melt Degraded Aromatic Polyesters – I: Yellowing of Poly(ethylene terephthalate)**”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 53, p. 141-151, 1996.
- FERREIRA, C. F. A and JUCA, J. F. T. Metodologia para avaliação dos consórcios de resíduos sólidos urbanos em Minas Gerais. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2017, vol.22, n.3, pp.513-521.
- FONTES, A. T. M. **Desvendando a logística reversa de embalagens Pet no Brasil: uma análise da legislação e da Percepção de especialistas**, 142 f.; Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente, Águas e Saneamento) — Universidade Federal da Bahia, 2014.
- GARCIA, E.E.C. “**Você Conhece o Lado Químico do PET?**”, *Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens*, v. 9, n. 4, p. 1-3, 1997.
- GUERRA, A.S.; ROCHA, E.R.D.; OKABAYASHI, J.Y. **Estudo de viabilidade técnica para a reutilização de Polietileno Tereftalato (PET) residual em substituição ao agregado miúdo no concreto. Mix Sustentável**, Florianópolis, v.3, n.3, p.35-40, 2017.
- GREGORY, M. R.; ANDRADY, A.L. **Plastics in the Marine Environment.** *Plastics and the Environment*, p. 379–401, 2004.
- HALDEN, R.U. **Plastics and Health Risks.** *Annual Review of Public Health*, v. 31, n. 1, p. 179–194, 2010.

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. **Plastics recycling: challenges and opportunities**. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, v. 364, n. 1526, p. 2115–2126, 2009.

IOAKEIMIDIS, C. et al. **The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach**. Scientific Reports, v. 6, n. 1, 2016.

KOROLKOV, I.V.; MASHENTSEVA, A.A.; GÜVEN, O.; NIYAZOVA D.T.; BARSBA, M.; ZDOROVETS, M.V. **The effect of oxidizing agents/systems on the properties of track-etched PET membranes**. Polymer Degradation and Stability, v. 107, p. 150-157, 2014.

KOSCHEVIC, M.T.; BITTENCOURT, P.R.S. **Meio ambiente e materiais poliméricos: Breves considerações com ênfase ao Politereftalato de Etileno (PET) e processos de degradação**. Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia, v. 2, n. 14, p. 60-80, 2016.

LINS, E. A. M.; LINS, C. M. M. S.; SANTOS FILHO, A. G. N. **Contaminação de lençol freático por lixiviado de aterros de resíduos urbanos**. Resíduos sólidos: Impactos Socioeconômicos e Ambientais, Gampe/UFRPE, Recife, 1ª edição, p. 507-520, 2018.

MANCINI, S. D.; FRATTINI, G.; ZANIN, M. **“Reciclagem como alternativa viável para a minimização dos resíduos sólidos urbanos”**, 4ª Reunião da Sociedade Brasileira de Pesquisadores Nikkeis, São Carlos, SP, 1996.

MARIS, J.; BOURDON, S.; BROSSARD, J.-M.; CAURET, L.; MONTEBAULT, V. **Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes**. Polymer Degradation and Stability, v. 147, p. 145-266, 2018.

MONTENEGRO, R.S.P.; MONTEIRO FILHA, D.C.; PAN, S.S.K. **Resina PET para Recipientes**, BNDES Setorial, São Paulo, 1996.

MOURA, R. G.; LOPES, P. L.; SILVA, L. V.; BALDEZ, P. P.; **Logística Reversa das Garrafas Pet, sua Reciclagem e a Redução do Impacto Ambiental**, XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão, agosto de 2015.

NAPPER, Imogen e THOMPSON, Richard **Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions**. Marine Pollution Bulletin, v. 112, n. 1-2, p. 39–45, 2016.

NASEF, M.M. Structural investigations of poly(ethylene terephthalate)-*graft*-polystyrene copolymer films, v.84, n. 6, p. 1799-1961, 2002.

NASCIMENTO, C.R.; PACHECO, E.B.; DIAS, M.L. **Revista de Química Industrial**, v. 706-707, p. 14–21, 1996.

NORTH, E.J.; HALDEN, R.U. **Plastics and environmental health: the road ahead**. Reviews on Environmental Health, v. 28, n. 1, p. 1–8, 2013.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A. **Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009

SIMÃO, N. M.; NEBRA, S. A.; SANTANA, P. H. M. **A educação para o consumo sustentável como estratégia para redução de resíduos sólidos urbanos.** Resíduos sólidos: Abordagens Práticas em Educação ambiental, Gampe/UFRPE, Recife, 2ª edição, p. 173-182, 2017.

SILVA, C.O.; SANTOS, G. M.; SILVA, L. N. **A degradação ambiental causada pelo descarte inadequado das embalagens plásticas: estudo de caso.** Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET, v. 13, n. 13, p. 2683- 2689, 2013.

SILVA, R. C. P.; BEZERRA, R. P. Lins; EL-DEIR, S. G.; JUCÁ, J.F.T. **Avaliação do modelo de gestão dos resíduos sólidos urbanos da cidade de Recife, Pernambuco.** Resíduos sólidos: O desafio da Gestão Integrada de Resíduos Sólidos face aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável, Gampe/UFRPE, Recife, 1ª edição, p. 249-259, 2016.

SILVA, R. C. P. da ; JUCA, J. F. T. ; EL-DEIR, S. G. **Correlação da Renda e Geração de Resíduos Sólidos nos Setores de Coleta de Resíduos Sólidos Domiciliares da Cidade de Recife/PE, Brasil.** In: Daniel Pernambucano de Mello; Soraaya Giovanetti El-Deir; Rodrigo Cândido Passos da Silva, João Paulo de Oliveira Santos. (Org.). **Resíduos Sólidos: gestão pública e privada.** 1ed.Recife: Edufrpe, 2018, v. 1, p. 331-343.

SAUD, F.D.; FARIAS FILHO, J.R.; QUELHAS ,O.L.G. **Análise dos processos de recuperação das embalagens PET - Uma Contribuição da Logística Reversa.** Revista Espacius, v. 37, n. 18, p. 1– 16, 2017.

SOUHRADA, L. **Reusables revisited as medical waste adds up. Hospitals.** 1988.

SUL, J.A.I.; COSTA, M.F. **The present and future of microplastic pollution in the marine environment.** Environmental Pollution, v. 185, p. 352–364, 2014.

TYNDALL, J. **XXIII. On the absorption and radiation of heat by gases and vapours, and on the physical connexion of radiation, absorption, and conduction. The bakerian lecture.** The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, v. 22, n. 146, p. 169–194, 1861.

WAGNER, Martin et al., **Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know.** Environ. Sci. Eur. v.26, n.1, 2014. [http://dx. doi.org/10.1186/s12302-014-0012-7](http://dx.doi.org/10.1186/s12302-014-0012-7) Wagner, Martin Scherer, Christian Alvarez– Muñoz.

WRIGHT, S.L.; THOMPSON, R.C.; GALLOWAY, T.S. **The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review.** Environmental Pollution, v. 178, p. 483–492, 2013.