República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 0613640-0 A2**

BRPI0613640A2

(22) Data de Depósito: 28/06/2006
(43) Data da Publicação: 06/11/2012
(RPI 2183)

(51) Int.Cl.:
C08J 11/08
C08L 25/06

(54) Título: PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE POLIESTRIRENO A PARTIR DE MATERIAL RESIDUAL CONTENDO POLIESTIRENO EXPANDIDO

(30) Prioridade Unionista: 22/07/2005 IT MI2005A001409

(73) Titular(es): Polimeri Europa S.P.A.

(72) Inventor(es): Franco Rivetti, Marcello Notari, Maurizio Ghirardini , Sergio Lombardini

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006006247 de 28/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/009559de 25/01/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE POLIESTIRENO PARTIR DE MATERIAL RESIDUAL CONTENDO POLIESTIRENO EXPANDIDO. A invenção refere-se a um processo melhorado para o reciclo de poliestireno expandido. O citado processo essencialmente compreende a redução em volume de poliestireno expandido por meio de dissolução em um solvente, separação dos componentes insolúveis, precipitação seletiva do poliestireno com um anti-solvente, separação, secagem e extrusão do poliestireno precipitado, recuperação por destilação e reciclo do solvente. O processo é caracterizado pelo fato de que o anti-solvente é um butanol selecionado de n-butanol, isobutanol ou sec-butanol e o solvente é carbonato de dimetila, sozinho ou em uma mistura contendo até 25% em peso de butanol.

"PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE POLIESTIRENO A PARTIR DE MATERIAL RESIDUAL CONTENDO POLIESTIRENO EXPANDIDO"

A presente invenção refere-se a um processo melhorado para o reciclo de poliestireno expandido.

Mais em particular, refere-se a um processo compreendendo a redução em volume de poliestireno expandido por meio de dissolução em um solvente, separação dos contaminantes insolúveis, a precipitação seletiva de poliestireno com um anti-solvente, a separação, secagem e extrusão do poliestireno precipitado, recuperação por destilação e reciclo do solvente.

Poliestireno expandido é usado em quantidades grandes, devido à sua condutividade térmica baixa e boa resistência ao choque, como um material de embalagem para vários produtos e como um material isolante térmico para construções e refrigeradores. Os produtos residuais derivados destes materiais e o resíduo de produção de poliestireno expandido, como seu peso específico é muito baixo, são extremamente volumosos e conseqüentemente seu transporte e sua disposição subseqüente em depósitos são um problema.

Disposição por incineração destes materiais residuais, por outro lado, também é um problema, porque pode interferir no processo de combustão do incinerador e também pode causar a produção de gases tóxicos.

Alguns tipos de poliestireno expandido, de fato, que contêm aditivos retardantes de chama bromados, podem, quando incinerados, causar a formação de dioxinas polibromadas extremamente tóxicas. Por estes motivos, produtos residuais de poliestireno expandido devem ser reciclados, em uma primeira fase reduzindo o volume e subseqüentemente regenerando o poliestireno.

Os métodos convencionais pare redução de volume e o reciclo de poliestireno, que incluem tratamento de compactação termomecânica, não permitem que o poliestireno seja separado de outros produtos presentes no

poliestireno expandido, e também possuem a desvantagem considerável de causarem a degradação parcial oxidativa do polímero, reduzindo assim a sua qualidade (Kano, Suzuki, J. Jpn. Pack. Inst., 31, 33, 1993; Sasao, Harade et Al., Kagaku Kogyo, 66, 395 1992).

Outro método para reduzir o volume de e reciclar poliestireno expandido descrito na arte conhecida,, que suplanta as desvantagens acima, inclui a dissolução do polímero em um solvente orgânico.

A recuperação do poliestireno da solução é então efetuada por evaporação de solvente, ou por precipitação pela adição de água ou um anti-solvente.

Estes tipos de processos descritos na arte conhecida, contudo, também possuem várias desvantagens, que colocam em risco sua aplicação industrial, dentre as quais:

• O uso de solventes perigosos e tóxicos para seres humanos e o ambiente, como no caso do uso de compostos aromáticos ou organo-halogenados,

• instabilidade e variabilidade das características, qualidade, disponibilidade comercial e preço; características organolépticas inaceitáveis, como no caso do uso de limoneno como solvente,

• remoção zero ou insuficiente dos aditivos contidos no material a ser tratado, seguido por qualidade insatisfatória do poliestireno recuperado, como no caso de recuperação por evaporação da solução ou a precipitação obtida pela adição de água ou anti-solventes orgânicos dificilmente seletivos tais como hidrocarbonetos saturados. Exemplos de aditivos que devem ser separados do poliestireno são aditivos retardantes de chama bromados, tal como, por exemplo hexabromo-ciclo-dodecano (HBCD) e coadjuvantes de aditivos retardantes de chama, tal como, por exemplo, peróxido de dicumila (DCP). Estes aditivos têm que ser removidos do poliestireno com o objetivo de evitar a formação de gases tóxicos, a

degradação e coloração do polímero durante a fase de extrusão subseqüente,

• dificuldade em recuperação e secagem, seguida por qualidade insatisfatória do poliestireno recuperado, como no caso de recuperação por evaporação de solventes de ebulição alta ou precipitação de solventes com uma volatilidade baixa tais como alquileno-glicóis,

• dificuldade em solubilização (velocidade baixa de dissolução e concentração baixa ou viscosidade alta da solução), como no caso do uso de solventes com uma volatilidade baixa tal como ésteres dibásicos, glicol-éteres e ésteres,

• dificuldade em fracionamento da mistura de solvente/anti-solvente após a recuperação do poliestireno e dificuldade em reciclo do solvente na etapa de dissolução de poliestireno. Em particular, como o anti-solvente é normalmente usado em um excesso grande (até 10-15 vezes em peso com respeito ao solvente), processos são particularmente colocados sob risco, que, pelo uso de solventes de ebulição alta e anti-solventes mais voláteis, requerem, durante a etapa de separação por destilação da mistura de solvente/anti-solvente, a destilação do anti-solvente inteiro contido na mistura, de modo a permitir que o solvente seja reciclado para a etapa de dissolução de estireno, com um enorme consumo de energia e ônus econômico para o processo, que torna a aplicação industrial indesejável.

Com o objetivo de suplantar estas desvantagens e desenvolver processos que podem ser aplicados em uma escala industrial, sistemas de solvente/anti-solvente têm sido estudados, possuindo características melhoradas com respeito àquelas descritas na arte conhecida.

Pedidos de patente japonesa JP 11005 865, JP 11080 418 e o pedido de patente internacional WO 2005/023922, por exemplo, descrevem as propriedades excelentes como solventes, com respeito ao poliestireno expandido, de carbonatos de alquila em geral.

Pedidos de patente JP 11080 418, DE 10207336, US 5.232.954

e WO 2005/023922 descrevem as propriedades ótimas como anti-solventes de alcoóis de ebulição baixa, em geral. Estes alcoóis são caracterizados pelo fato de serem não-solventes para poliestireno e bons solventes dos aditivos contidos no próprio poliestireno, de modo a permitir a precipitação seletiva de poliestireno puro e sua separação dos aditivos que permanecem em solução.

Um processo baseado no uso de uma combinação particular de um solvente e um anti-solvente agora tem sido descoberto, o qual permite que seja recuperado poliestireno expandido de qualidade boa, sem dificuldade no fracionamento da mistura de solvente/anti-solvente e sem qualquer dificuldade em reciclo do solvente para a etapa de dissolução de poliestireno.

De acordo com isto, um objetivo da presente invenção refere-se a um processo para a recuperação de poliestireno a partir de material residual contendo poliestireno expandido essencialmente compreendendo:

i. a redução em volume de poliestireno expandido por meio de dissolução em um solvente;

ii. separação dos componentes insolúveis;

iii. precipitação da solução de poliestireno por meio de um anti-solvente;

iv. separação, lavagem e secagem do poliestireno precipitado;

v. fracionamento por destilação dos componentes do licor-mãe usado para a precipitação e lavagem, recuperação do solvente do topo da coluna de destilação e seu reciclo para a etapa i), recuperação do anti-solvente do fundo da coluna de destilação, caracterizado pelo fato de que o anti-solvente é um butanol selecionado de n-butanol, isobutanol ou sec-butanol e o solvente é carbonato de dimetila, sozinho ou em uma mistura contendo até 25% em peso de butanol.

A utilidade particular do uso de carbonato de dimetila como solvente, em combinação com butanol como anti-solvente, deve ser considerada bastante surpreendente.

De fato, era conhecido que carbonato de dimetila forma com alcoóis de ebulição baixa contendo de 1 a 4 átomos de carbono, misturas azeotrópicas com um ponto de ebulição mínimo, de resolução difícil, como descrito, por exemplo, em Rodriguez et al., FLUID PHASE EQUILIBRIA 201, 187201, 2002. Também foi legítimo esperar que estas misturas não seriam bons solventes para poliestireno, devido à presença do álcool possuindo características de anti-solvente conhecidas. Isto de fato ocorre e tem sido demonstrado pelos inventores no caso de misturas azeotrópicas de carbonato de dimetila com metil, etil, n-propil, isopropil e terc-butil-álcool.

Também é surpreendente que uma mistura contendo carbonato de dimetila e até 25% em peso de butanol, também permite a redução em volume e a dissolução de poliestireno expandido na temperatura ambiente em tempos muito curtos e a produção fácil de soluções com uma concentração alta de polímero, sob condições e com resultados praticamente comparáveis com aqueles obtidos por meio do uso de carbonato de dimetila sozinho, e melhores do que aqueles obtidos com o uso de outros carbonatos de alquila.

Deve ser realçado que o uso de carbonato de dimetila (ou da mistura contendo carbonato de dimetila e butanol nas proporções acima mencionadas) como solvente e butanol como anti-solvente, de acordo com a invenção, é essencial para uma recuperação fácil do solvente por destilação do licor-mãe usado para a precipitação e lavagem de poliestireno, após a separação do último, sem a necessidade de efetuar a destilação do anti-solvente adicionado em excesso grande para obter a precipitação do poliestireno.

O uso de carbonato de dimetila como solvente, e alcoóis de ebulição baixa não de acordo com a invenção, tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol ou terc-butanol, como anti-solventes, requereria operações de separação custosas e não-econômicas dos componentes da mistura azeotrópica para recuperar o carbonato de dimetila.

O uso de carbonatos superiores tais como carbonato de dietila, carbonato de dipropila ou carbonato de dibutila, por sua vez, não apenas colocaria em risco de modo significativo a velocidade de dissolução do poliestireno, que seria mais lenta, mas também necessitaria, na fase de separação por destilação da mistura de solvente/anti-solvente, a destilação de todo o anti-solvente contido na mistura para permitir que o solvente seja reciclado para a etapa de dissolução de poliestireno, com um enorme consumo de energia e ônus econômico para o processo, tornando-o indesejável para ser usado em uma escala industrial.

O processo, objeto da invenção possui numerosas vantagens com respeito aos processos da arte conhecida, em todas as etapas nas quais ele é articulado.

• Carbonato de dimetila e butanol são compostos estáveis, são baratos, estão amplamente disponíveis na prática industrial, possuem uma inflamabilidade moderada e possuem propriedades toxicológicas e ecotoxicológicas favoráveis.

• A redução em volume e a dissolução de poliestireno expandido no solvente ocorrem na temperatura ambiente em tempos extremamente rápidos e soluções são obtidas com uma concentração alta do polímero e com uma viscosidade moderada, que facilita a operação de separação da fração insolúvel, por exemplo por filtração.

• O solvente usado na redução do volume e na dissolução do poliestireno expandido pode ser facilmente recuperado por destilação do licor-mãe usado para a precipitação e lavagem do poliestireno, após separação do último, sem a necessidade de ter que destilar o anti-solvente adicionado em um excesso grande para obter a precipitação do poliestireno, com uma conseqüente considerável economia de energia e de custo.

• O uso de butanol como anti-solvente para a precipitação de poliestireno do solvente garante uma seletividade de remoção alta dos aditivos

e separação e secagem fáceis do poliestireno sob condições de temperatura e vácuo moderadas, com uma conseqüente qualidade alta do polímero recuperado, que pode ser submetido à extrusão subseqüente sem coloração e sem diminuição no peso molecular.

Pela operação de acordo com uma modalidade da invenção, o solvente no qual a redução em volume e dissolução do poliestireno expandido são efetuadas, adicionalmente contém um hidrocarboneto alifático ou cíclico saturado possuindo um número de átomos de carbono igual a ou menor do que 7, ou uma mistura de citados hidrocarbonetos, em uma concentração variando de 0,1 to 35% em peso na mistura. Este hidrocarboneto normalmente contém 5 átomos de carbono e é introduzido no processo pelo material residual contendo poliestireno expandido, objeto do tratamento, representando o resíduo do agente de expansão usado ainda contido no mesmo. O resíduo de agente de expansão está normalmente contido no material residual contendo poliestireno expandido, objeto do tratamento, em uma concentração variando de 0,1 a 1,5% em peso.

É surpreendente o fato de que, quando se opera de acordo com a modalidade da invenção acima, a mistura de solventes contendo carbonato de dimetila (ou carbonato de dimetila e butanol nas proporções indicadas acima) e adicionalmente um hidrocarboneto alifático ou cíclico saturado, permite a redução em volume e a dissolução de poliestireno expandido na temperatura ambiente em tempos extremamente rápidos e a produção fácil de soluções com uma concentração alta de polímero, sob condições e com resultados completamente comparáveis com e até mesmo melhores do que aqueles obtidos na ausência de citados hidrocarbonetos. De fato, é sabido que, similarmente e em adição aos alcoóis, os citados hidrocarbonetos alifáticos ou cíclicos saturados também são anti-solventes que precipitam o poliestireno de suas soluções, como descrito por exemplo no pedido de patente internacional WO 2003/35729.

Deve ser realçado mais uma vez que, quando o poliestireno expandido a ser reciclado contém um hidrocarboneto alifático ou cíclico saturado tal como pentano, como resíduo do agente de expansão usado, normalmente em uma concentração variando de 0,1 a 1,5% em peso, que é acumulado nas correntes de processo após seu reciclo, o uso da mistura de solventes contendo carbonato de dimetila (ou carbonato de dimetila e butanol nas proporções indicadas acima) e adicionalmente o hidrocarboneto alifático ou cíclico saturado em uma concentração variando de 0,1 a 35% em peso na mistura, permite que a entidade das correntes de purga de processo seja minimizada com um benefício considerável com respeito ao seu manuseio e custo à luz de seu uso em uma escala industrial.

O material a ser tratado pode ser qualquer material residual contendo poliestireno expandido, tal como, por exemplo, resíduo de produção industrial antes do uso, sobras de cortadores e transformadores, resíduo de embalagem obtida de coleta urbana diferenciada de resíduos, poliestireno expandido de aplicações agrícolas (bandejas de sementes) etc. O material a ser tratado também pode conter, e normalmente contém, um ou mais dos aditivos usuais, tais como plastificantes, antioxidantes, estabilizadores, corantes e, em particular, aditivos retardantes de chama tais como retardantes de chama bromados, por exemplo hexabromo-ciclo-dodecano (HBCD) e coadjuvantes de aditivos retardantes de chama, por exemplo peróxido de dicumila (DCP). O material a ser tratado também tem sido submetido a uma operação de compressão mecânica prévia até uma densidade ser alcançada, por exemplo, de cerca de 0,1 kg/L.

Pela operação de acordo com a invenção, a dissolução de poliestireno expandido é efetuada na pressão atmosférica, em um aparelho preferivelmente equipado com um agitador, em uma temperatura normalmente variando de 20°C a 70°C.

A concentração de na solução varia de 5% a 50% em peso,

preferivelmente dentro da faixa de 15% a 40% em peso.

De acordo com uma modalidade da invenção, a dissolução é precedida, se necessário, pelo corte do material a ser tratado, contendo poliestireno expandido, de acordo com técnicas convencionais, por exemplo por meio de facas rotativas, em pedaços de blocos possuindo dimensões máximas normalmente variando de 0,1 a 100 cm, preferivelmente de 1 a 50 cm.

Os componentes insolúveis possivelmente presentes, são separados da solução de poliestireno, por meio de métodos de separação de líquido/sólido convencionais, tais como, por exemplo, centrifugação, decantação, filtração e centrifugação.

A precipitação de poliestireno é efetuada em uma temperatura variando de 10°C a 70°C, preferivelmente dentro da faixa de 15°C a 50°C. A quantidade de anti-solvente usada está na razão em peso com o solvente variando de 2:1 a 20:1, preferivelmente dentro da faixa de 5:1 a 15:1.

A precipitação de poliestireno é preferivelmente realizada pela alimentação da solução de poliestireno no anti-solvente mantido sob agitação turbulenta. A alimentação da solução de poliestireno é preferivelmente efetuada no fundo do reator de precipitação, abaixo do sistema de agitação, com uma vazão de fluxo que não tem influência relevante sobre o processo, e que está dentro da faixa de 50 a 8.000, expressada como g/(hora*litro de não-solvente). A agitação turbulenta durante a fase de precipitação de poliestireno, permite que um precipitado sólido seja obtido, evitando a formação de um gel e minimizando a inclusão de solvente e aditivos no precipitado. Pela operação neste modo, um precipitado é obtido possuindo um tamanho de partícula médio de 30 μm (mícrons).

O precipitado de poliestireno é separado por meio de métodos convencionais, tais como decantação, centrifugação ou filtração, preferivelmente filtração. Esta operação é efetuada em uma temperatura

variando de 10 a 70°C, preferivelmente de 15 a 50°C. O sólido separado é lavado usando o anti-solvente adotado para a precipitação. A lavagem é efetuada em uma temperatura variando de 10 a 80°C, preferivelmente de 15 a 70°C, por derramamento do líquido de lavagem sobre o filtro contendo a matéria sólida; ou por suspensão do sólido no líquido de lavagem, deixando a suspensão sob agitação por um período de 1 a 24 horas e então separação do sólido por decantação, centrifugação ou filtração, ou por uma extração contínua, usando um extrator, por exemplo, do tipo Soxhlet. A quantidade de fluido de lavagem usada varia de 3 a 20 litros por kg de produto sólido, preferivelmente de 5 a 10 litros por kg de produto sólido.

O polímero é seco em uma temperatura variando de 50 a 180°C, preferivelmente de 80 a 150°C, e em uma pressão de 101 a 1,3 kPa, preferivelmente de 6,7 a 66,7 kPa.

O polímero seco é extrusado com extrusores de uso comum.

Para a separação do solvente do anti-solvente, o líquido proveniente da separação de poliestireno e o líquido de lavagem são misturados juntos e sofrem destilação de acordo com métodos tradicionais, normalmente em pressão atmosférica, recuperando carbonato de dimetila (ou uma mistura de carbonato de dimetila e butanol nas proporções acima mencionadas) que representa o solvente, do topo da coluna de destilação, e que é reciclado para a etapa de dissolução de poliestireno, e o anti-solvente (butanol) do fundo da coluna, que é reciclado para a etapa de precipitação de poliestireno.

A corrente de topo removida da coluna de destilação em adição ao carbonato de dimetila (ou uma mistura de carbonato de dimetila e butanol nas proporções acima mencionadas) pode conter adicionalmente um hidrocarboneto alifático ou cíclico saturado, possuindo um número de átomos de carbono igual a ou menor do que 7, ou uma mistura de citados hidrocarbonetos. Este hidrocarboneto normalmente contém 5 átomos de

carbono e é introduzido no processo pelo material residual contendo poliestireno expandido objeto do tratamento, representando o resíduo do agente de expansão usado ainda contido no mesmo.

O resíduo de agente de expansão está normalmente contido no material residual contendo poliestireno expandido objeto do tratamento, em uma concentração variando de 0,1 a 1,5% em peso. Neste caso, uma corrente de purga é removida da corrente de topo, antes do reciclo para a etapa de dissolução de poliestireno, em uma quantidade adequada para manter na corrente reciclada, uma concentração de hidrocarboneto, ou de uma mistura de hidrocarbonetos, variando de 0,1 a 35% em peso. A corrente de purga pode ser adequadamente tratada usando técnicas convencionais, por exemplo, por meio de destilação adicional, para a recuperação do hidrocarboneto, que é disposto, enquanto que o carbonato de dimetila (e possível butanol) contido no mesmo é recuperado e reciclado para o processo.

A corrente de fundo recuperada do fundo da coluna de destilação é tratada para a separação de possíveis aditivos, que podem ser recuperados ou dispostos.

O método descrito permite a recuperação de poliestireno sem alterar suas propriedades, porque permite aditivos indesejáveis a serem separados do polímero.

Os exemplos proporcionados aqui abaixo são para propósitos ilustrativos e não-limitantes da presente invenção.

O poliestireno expandido usado nos exemplos é do tipo retardante de chama, caracterizado por um peso molecular ponderal médio de 200.000, por um conteúdo de bromo de 0,545% e um conteúdo de peróxido de dicumila de 0,19%.

Exemplo 1

Neste exemplo, a capacidade de dissolução de poliestireno expandido por carbonato de dimetila foi avaliada.

Um cubo de poliestireno expandido possuindo um volume de 125 cm^3 (comprimento = 5 cm, largura = 5 cm, profundidade = 5 cm) é imerso em um bécher contendo 20 mL de solvente, na temperatura ambiente, e o tempo necessário para o poliestireno se dissolver completamente, é medido. O poliestireno mostra-se completamente dissolvido em cerca de 45 segundos.

Exemplo 2

Exemplo 1 é repetido usando uma mistura contendo carbonato de dimetila e n-butanol em uma razão em peso de 90:10.

O poliestireno mostra-se completamente dissolvido em cerca de 75 segundos.

Exemplo 3

Exemplo 1 é repetido usando uma mistura azeotrópica contendo carbonato de dimetila e isobutanol (razão em peso de 92:8).

O poliestireno mostra-se completamente dissolvido em cerca de 68 segundos.

Exemplo 4

Exemplo 1 é repetido usando uma mistura azeotrópica contendo carbonato de dimetila e sec-butanol (razão em peso de 85:15).

O poliestireno mostra-se completamente dissolvido em cerca de 103 segundos.

Exemplo 5

Exemplo 1 é repetido usando uma mistura contendo carbonato de dimetila e n-pentano em uma razão em peso de 95:5. O poliestireno mostra-se completamente dissolvido em cerca de 40 segundos.

Exemplo 6

Exemplo 1 é repetido usando uma mistura contendo carbonato de dimetila e n-pentano em uma razão em peso de 90:10.

O poliestireno mostra-se completamente dissolvido em cerca

de 46 segundos.

Exemplo 7

Exemplo 1 é repetido usando uma mistura contendo carbonato de dimetila, n-butanol e n-pentano em uma razão em peso de 80:10:10.

O poliestireno mostra-se completamente dissolvido em cerca de 75 segundos.

Exemplos 8-14 (comparativos)

Exemplo 1 é repetido usando misturas diferentes da arte conhecida. Os resultados são mostrados em tabela 1.

Tabela 1

Exemplo	Solvente	Tempo de solubilização (s)
8	carbonato de dietila	cerca de 110
9	carbonato de di-n-propila	cerca de 180
10	carbonato de di-n-butila	cerca de 290
11	dietileno-glicol-dimetil-éter	cerca de 165
12	limoneno	cerca de 290
13	succinato de dimetila	cerca de 440
14	adipato de dimetila	cerca de 580

Exemplos 15-19 (comparativos)

Exemplo 1 é repetido usando as seguintes misturas azeotrópicas:

ex. 15 carbonato de dimetila/etanol (55/45 em peso)
ex. 16 carbonato de dimetila/n-propanol (75/25 em peso)
ex. 17 carbonato de dimetila/isopropanol (44/56 em peso)
ex. 18 carbonato de dimetila/metanol (30/70 em peso)
ex. 19 carbonato de dimetila/terc-butanol (33/67 em peso)

Em exemplos 15, 16 e 17, o poliestireno expandido mostra-se reduzido em volume (colapsado), mas não dissolvido após 30 minutos. Em exemplos 18 e 19 o poliestireno expandido não é reduzido em volume nem dissolvido após 30 minutos.

Exemplo 20

210 g de carbonato de dimetila são introduzidos em um recipiente de vidro possuindo um volume de 0,5 litro, equipado com um

agitador de lâminas, termômetro, descarga de fundo, e uma entrada para a adição de material. 90 g de poliestireno expandido triturado são adicionados, em alíquotas, na mistura de solventes, mantida sob agitação na temperatura ambiente, e a mistura inteira é deixada sob agitação até dissolução completa.

A solução obtida, contendo 30% em peso de poliestireno, é filtrada para eliminar substâncias estranhas insolúveis.

O equipamento usado para a precipitação de poliestireno consiste de um reator de vidro encamisado, possuindo um volume de 1 litro, equipado com um condensador de água, termômetro, e descarga de fundo, homogeneizador-agitador UltraTurrax e tubo de alimentação submerso, cujas forma e dimensões são tais que a solução de poliestireno pode ser alimentada abaixo do sistema de agitação.

300 g de n-butanol são carregados para dentro do reator descrito acima, e são mantidos em uma temperatura de cerca de 25°C pela circulação de água de torneira na camisa do reator. Agitação é iniciada (4.000 rev/min) e 50 g da solução de poliestireno são alimentados através do tubo submerso, por meio de uma bomba de rodas dentadas, em uma vazão de fluxo de 10 g/hora.

Durante esta fase, o poliestireno precipita na forma de um sólido flocoso. Uma vez tendo sido completada a alimentação da solução de polímero, o sólido formado é filtrado.

O líquido filtrado, possuindo um peso de 290 g, possui a seguinte composição:

11,8% em peso de carbonato de dimetila, 88,17% em peso de butanol, 139 mg/kg de bromo e 57 mg/kg de peróxido de dicumila.

O sólido sobre o filtro é lavado, na temperatura ambiente, com 200 g de n-butanol. O líquido de lavagem possuindo um peso de 221,6 g possui a seguinte composição:

0,32% em peso de carbonato de dimetila, 99,68% em peso de

butanol, 39 mg/kg de bromo e 27,5 mg/kg de peróxido de dicumila.

O sólido sobre o filtro, possuindo um peso de 38,4 g, possui a seguinte composição:

38,8% em peso de poliestireno, 61,2% em peso de butanol, 857 mg/kg de bromo e 148 mg/kg de peróxido de dicumila.

O produto sólido, após secagem em um forno por 4 horas na temperatura de 120°C e uma pressão de cerca de 5 kPa, possui um peso de 14,94 g e a seguinte composição:

99,76% em peso de poliestireno, 2,200 mg/kg de bromo e 380 mg/kg de peróxido de dicumila.

Os conteúdos de bromo e peróxido de dicumila no poliestireno recuperado foram reduzidos em 59,7% e 80% respectivamente, com respeito ao poliestireno expandido inicial.

O poliestireno recuperado é branco e possui um peso molecular ponderal médio, por meio de GPC, igual àquele do poliestireno inicial.

O líquido de filtração e o líquido de lavagem são combinados e destilados. O líquido a ser destilado, possuindo um peso de 511,7 g, possui a seguinte composição:

6,84% em peso de carbonato de dimetila, 93,14% em peso de butanol, 160 mg/kg de bromo e 56 mg/kg de peróxido de dicumila.

O equipamento usado para a destilação consiste das seguintes partes:

• Frasco de vidro encamisado possuindo um volume de 1 litro, equipado com um suporte para um termopar e aquecido por um banho termostático de óleo circulante.

• Coluna de destilação de vidro, encamisada e eletricamente rastreada com o objetivo de minimizar as dispersões de calor, de um metro de comprimento e com um diâmetro interno de 20 mm, equipada com um

recheio Sulzer DX. Foi experimentalmente determinado que, em pressão atmosférica, esta coluna possui cerca de 20 pratos teóricos.

• Topo da destilação de vidro, equipado com um condensador e suporte para um termopar, na qual o vapor inteiro é condensado e uma alíquota do líquido é removida na razão de refluxo estabelecida pela intervenção de uma válvula eletromagnética. O líquido removido é coletado em um recipiente encamisado de 100 mililitros.

A mistura a ser destilada é carregada para dentro do frasco e é aquecida com óleo para a temperatura de ebulição. Após cerca de uma hora do início do aquecimento, a temperatura do vapor no topo da coluna estabiliza em um valor de 90,1°C, enquanto que o fundo da coluna estabiliza em 117,5°C. O condensado do topo é removido com uma razão de refluxo de 10:2, até que a temperatura no topo permaneça constante. 17 g de produto destilado possuindo um conteúdo de DMC maior do que 99,9% são coletados durante um período de cerca de 40 minutos.

Subseqüentemente, operação sob as mesmas condições e em cerca de 10 minutos, 11,4 g de destilado são coletados (temperatura do topo da coluna = 90,3°C), possuindo a seguinte composição:

99,4% em peso de carbonato de dimetila e 0,6% em peso de butanol.

A razão de refluxo é aumentada para 10:1, porque a temperatura no topo da coluna aumenta rapidamente, e o destilado é coletado até que a temperatura do topo alcance um valor de 117,6°C. A fração de destilado coletada, pesando 19 g, possui a seguinte composição:

34% em peso de carbonato de dimetila e 66% em peso de butanol. A temperatura do topo subseqüentemente estabiliza em um valor de 117,8°C e, mantendo a razão de refluxo em 10:1, 27 g de destilado possuindo a seguinte composição são coletados:

99,2% em peso de butanol e 0,8% em peso de carbonato de

dimetila.

O produto no fundo da coluna, possuindo um peso de 437,3 g, possui um conteúdo de butanol mais alto do que 99,9%.

Exemplo 21

350 g de n-butanol são derramados dentro do reator descrito em exemplo 20 e são mantidos em uma temperatura de 50°C pela circulação de etileno-glicol na camisa do reator, aquecido por um banho termostático. A agitação é iniciada (4.000 rev/minuto) e 50 g da solução de poliestireno (30% em peso em carbonato de dimetila) são alimentados do tubo submerso, por meio de uma bomba de rodas dentadas, com uma vazão de fluxo de 3.000 g/hora.

O poliestireno precipita durante esta fase. Uma vez tendo sido completada a alimentação da solução de polímero, o sólido formado é filtrado. O líquido filtrado, possuindo um peso de 364 g, possui a seguinte composição:

9,15% em peso de carbonato de dimetila, 90,8% em peso de butanol, 165 mg/kg de bromo e 59 mg/kg de peróxido de dicumila. O sólido sobre o filtro é lavado, na temperatura ambiente, com 100 g de n-butanol. O líquido de lavagem, possuindo um peso de 117 g, possui a seguinte composição: 1,47% em peso de carbonato de dimetila, 98,53% em peso de butanol, 35 mg/kg de bromo e 45 mg/kg de peróxido de dicumila.

O sólido sobre o filtro, possuindo um peso de 19 g, possui a seguinte composição:

78,4% em peso de poliestireno, 21,4% em peso de butanol, 0,17% em peso de carbonato de dimetila, 925 mg/kg de bromo e 78,5 mg/kg de peróxido de dicumila.

O sólido, após secagem em um forno por um período de 4 horas, em uma temperatura de 120°C e uma pressão de cerca de 5,0 kPa, possui um peso de 14,92 g e a seguinte composição:

99,87% em peso de poliestireno, 0,0067% em peso de butanol, 1,180 mg/kg de bromo e 99,8 mg/kg de peróxido de dicumila.

Os conteúdos de bromo e peróxido de dicumila no poliestireno recuperado foram reduzidos em 79% e 94,8%, respectivamente, com respeito ao poliestireno expandido inicial.

O poliestireno recuperado é branco e possui um peso molecular ponderal médio, determinado por GPC, igual ao do poliestireno inicial.

O líquido de filtração e o líquido de lavagem são combinados e destilados como descrito em exemplo 20.

Exemplo 22

210 g de uma mistura contendo 189 g de carbonato de dimetila (90% em peso) e 21 g de n-butanol (10% em peso) são carregados para dentro de um recipiente de vidro possuindo um volume de 0,5 litro, equipado com um agitador de lâminas, termômetro, e descarga de fundo e entrada para a adição de material. 90 g de poliestireno expandido triturado são adicionados, em alíquotas, na mistura de solventes, mantida sob agitação na temperatura ambiente, e a mistura inteira é deixada sob agitação até dissolução completa.

O produto obtido, contendo 30% em peso de poliestireno, é filtrado para eliminar substâncias estranhas insolúveis.

350 g de n-butanol são derramados para dentro do reator descrito em exemplo 20, e são mantidos em uma temperatura de cerca de 25°C pela circulação de água de torneira na camisa do reator. A agitação é iniciada (4.000 rev/minuto) e 50 g de solução de poliestireno são alimentados do tubo submerso, por meio de uma bomba de rodas dentadas, em uma vazão de fluxo de 3.000 g/hora.

O poliestireno precipita durante esta fase, na forma de um sólido flocoso. Uma vez tenso sido completada a alimentação da solução de polímero, o sólido formado é filtrado. O líquido filtrado, possuindo um peso

de 310 g, possui a seguinte composição:

8,95% em peso de carbonato de dimetila, 91% em peso de butanol, 145 mg/kg de bromo e 52 mg/kg de peróxido de dicumila.

O sólido sobre o filtro é lavado, na temperatura ambiente, com 100 g de n-butanol. O líquido de lavagem possuindo um peso de 166,95 g possui a seguinte composição:

2,04% em peso de carbonato de dimetila, 97,95% em peso de butanol, 42 mg/kg de bromo e 37,4 mg/kg de peróxido de dicumila.

O sólido sobre o filtro, possuindo um peso de 23 g, possui a seguinte composição:

64,8% em peso de poliestireno, 33,7% em peso de butanol, 1,49% em peso de carbonato de dimetila, 1,300 mg/kg de bromo e 250 mg/kg de peróxido de dicumila.

O produto sólido, após secagem em um forno por 4 horas em uma temperatura de 120°C e uma pressão de cerca de 5,0 kPa, possui um peso de 14,92 g e a seguinte composição: 99,86% em peso de poliestireno, 2.000 mg/kg de bromo e 385 mg/kg de peróxido de dicumila.

Os conteúdos de bromo e peróxido de dicumila no poliestireno recuperado foram reduzidos em 63,1% e 79,6% respectivamente, com respeito ao poliestireno expandido inicial.

O poliestireno recuperado é branco e possui um peso molecular ponderal médio, determinado por GPC, igual àquele do poliestireno inicial.

O líquido de filtração e o líquido de lavagem são combinados e destilados, como descrito em Exemplo 20.

Exemplo 23

350 g de n-butanol são derramados para dentro do reator descrito em exemplo 20, e são mantidos em uma temperatura de cerca de 50°C pela circulação de etileno-glicol na camisa do reator. A agitação é

iniciada (4.000 rev/minuto) e 50 g de solução de poliestireno preparada em Exemplo 22 (30% em peso de mistura de carbonato de dimetila/n-butanol 90-10 em peso) são alimentados do tubo submerso, por meio de uma bomba de rodas dentadas, em uma vazão de fluxo de 3.000 g/hora.

O poliestireno precipitado durante esta fase. Uma vez tendo sido completada a alimentação da solução de polímero, o sólido formado é filtrado. O líquido filtrado, possuindo um peso de 360 g, possui a seguinte composição:

8,36% em peso de carbonato de dimetila, 91,63% em peso de butanol, 184 mg/kg de bromo e 66 mg/kg de peróxido de dicumila.

O sólido sobre o filtro é lavado, na temperatura ambiente, com 100 g de n-butanol. O líquido de lavagem possuindo um peso de 119,3 g possui a seguinte composição:

1,13% em peso de carbonato de dimetila, 98,86% em peso de butanol, 17 mg/kg de bromo e 27 mg/kg de peróxido de dicumila.

O sólido sobre o filtro, possuindo um peso de 20,7 g, possui a seguinte composição:

72% em peso de poliestireno, 27,75% em peso de butanol, 0,18% em peso de carbonato de dimetila, 637 mg/kg de bromo e 75,5 mg/kg de peróxido de dicumila.

O produto sólido, após secagem em um forno por 4 horas em uma temperatura de 120°C e uma pressão de cerca de 5,0 kPa, possui um peso de 14,92 g e a seguinte composição: 99,86% em peso de poliestireno, 0,007% em peso de butanol, 884 mg/kg de bromo e 105 mg/kg de peróxido de dicumila.

Os conteúdos de bromo e peróxido de dicumila no poliestireno recuperado foram reduzidos em 83,8% e 94,5% respectivamente, com respeito ao poliestireno expandido inicial.

O poliestireno recuperado é branco e possui um peso

molecular ponderal médio, determinado por GPC, igual àquele do poliestireno inicial.

O líquido de filtração e o líquido de lavagem são combinados e destilados, como descrito em Exemplo 20.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a recuperação de poliestireno a partir de material residual contendo poliestireno expandido, caracterizado pelo fato de essencialmente compreender:

i. a redução em volume de poliestireno expandido por meio de dissolução em um solvente;

ii. separação dos componentes insolúveis;

iii. precipitação da solução de poliestireno por meio de um anti-solvente;

iv. separação, lavagem e secagem do poliestireno precipitado;

v. fracionamento por destilação dos componentes do licor-mãe usado para a precipitação e lavagem, recuperação do solvente do topo da coluna de destilação e seu reciclo para a etapa i), e recuperação do anti-solvente do fundo da coluna de destilação;

em que o anti-solvente é um butanol selecionado de n-butanol, isobutanol ou sec-butanol e o solvente é carbonato de dimetila, sozinho ou em uma mistura contendo até 25% em peso de butanol.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente no qual a redução em volume e a dissolução do poliestireno expandido são realizadas, adicionalmente contém um hidrocarboneto alifático ou cíclico saturado, com um número de átomos de carbono igual a ou menor do que 7, ou uma mistura de citados hidrocarbonetos, em uma concentração variando de 0,1 a 35% em peso na mistura.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto alifático ou cíclico saturado provém do poliestireno expandido a ser reciclado, no qual ele está contido em uma concentração variando de 0,1 a 1,59% em peso.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado

pelo fato de que o hidrocarboneto alifático ou cíclico saturado contém 5 átomos de carbono.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto alifático ou cíclico saturado é n-pentano.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material residual contendo poliestireno também contém um ou mais aditivos.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que os aditivos são hexabromo-ciclo-dodecano (HBCD) e/ou peróxido de dicumila (DCP).

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material residual contendo poliestireno é submetido a uma operação de compactação mecânica preventiva.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a compactação mecânica é efetuada até ser alcançada uma densidade da ordem de 0,1 kg/L.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dissolução do poliestireno expandido é realizada na pressão atmosférica, em um aparelho equipado com agitação, em uma temperatura normalmente variando de 20°C a 70°C.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração de poliestireno na solução varia de 5% em peso a 50% em peso.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a concentração de poliestireno na solução varia de 15% em peso a 40% em peso.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a precipitação de poliestireno é realizada em uma temperatura variando de 10°C a 70°C.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a precipitação de poliestireno é realizada em uma temperatura variando de 15°C a 50°C.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a precipitação da solução de poliestireno é realizada com uma quantidade de anti-solvente variando de 2:1 a 20:1 na razão em peso com o solvente.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a precipitação da solução de poliestireno é realizada com uma quantidade de anti-solvente variando de 5:1 a 15:1 na razão em peso com o solvente.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a precipitação de poliestireno é realizada pela alimentação da solução de poliestireno no anti-solvente, mantido sob agitação turbulenta, abaixo do sistema de agitação.

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a separação de poliestireno precipitado é efetuada em uma temperatura variando de 10°C a 70°C.

19. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a separação de poliestireno precipitado é efetuada em uma temperatura variando de 15°C a 50°C.

RESUMO

"PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE POLIESTIRENO A PARTIR DE MATERIAL RESIDUAL CONTENDO POLIESTIRENO EXPANDIDO"

A invenção refere-se a um processo melhorado para o reciclo de poliestireno expandido. O citado processo essencialmente compreende a redução em volume de poliestireno expandido por meio de dissolução em um solvente, separação dos componentes insolúveis, precipitação seletiva do poliestireno com um anti-solvente, separação, secagem e extrusão do poliestireno precipitado, recuperação por destilação e reciclo do solvente. O processo é caracterizado pelo fato de que o anti-solvente é um butanol selecionado de n-butanol, isobutanol ou sec-butanol e o solvente é carbonato de dimetila, sozinho ou em uma mistura contendo até 25% em peso de butanol.