



## **POLIÉSTERES SUSTENTÁVEIS OBTIDOS A PARTIR DA DESPOLIMERIZAÇÃO DE GARRAFAS PET.**

Lorraine Ribeiro Gonçalves<sup>2</sup>, Fabiano Ferreira de Medeiros<sup>2</sup>

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

<sup>1</sup>lorraine.20@hotmail.com

### **RESUMO**

Nas últimas décadas a cadeia produtiva do PET nas principais indústrias tem atraído a atenção mundial devido aos problemas relacionados com a poluição no processo de descarte desses polímeros. Como resultado de leis mais restritivas de reciclagem dos países, há uma necessidade crescente para o desenvolvimento de produtos de PET pós-consumo (reciclagem) a fim de reduzir o impacto ambiental e aumentar a conservação dos recursos. Sabemos que a matéria prima para sua produção é de origem não renovável (advindo da cadeia do petróleo).

Por este motivo, o reaproveitamento das garrafas plásticas por meio da reciclagem química, utilizando reagentes renováveis para reproduzir polímeros biosustentáveis constitui vantagem competitiva e lucrativa para as indústrias. O trabalho propõe a despolimerização de garrafas PET e nova polimerização do ácido tereftálico com um substituinte ao etileno glicol de caráter renovável, basicamente polióis como o manitol. As reações de polimerização ocorreram em sistema aberto e em reator Parr e os polímeros formados foram a princípio caracterizados por FTIR para identificação das bandas poliésteres formadas.

### **1. INTRODUÇÃO**

O ácido tereftálico é o composto orgânico com fórmula  $C_6H_4(COOH)_2$  que tem seu principal uso como precursor na formação do polímero poliéster PET, em combinação com o etilenoglicol, utilizado na produção de vestuário e garrafas plásticas. O polietileno tereftalato (PET) é um dos mais importantes poliésteres comerciais. Na atualidade, o PET é reciclado principalmente por métodos mecânicos e químicos. A despolimerização do PET através da quebra em partes menores (monômeros) é um método de reciclagem química ideal já que esse polímero poderá ser reciclado indefinidamente (LIU et al, 2012). A decomposição química do PET (reciclagem terciária) se fundamenta na reversibilidade da reação de polimerização e pode ser feita pelos processos químicos de hidrólise, glicólise, metanólise e aminólise podendo ser catalisada por ácidos, bases, ou catalisadores neutros. Sendo em meio alcalino, a ausência de íons hidrogênios para estabilizar a carbonila é compensada pela presença de

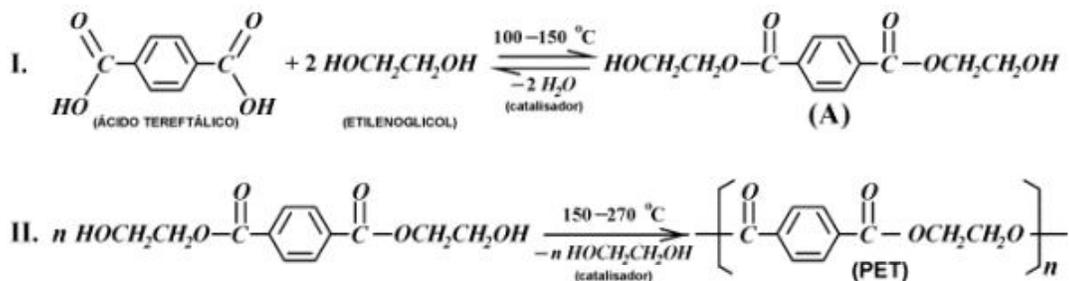
um reagente mais nucleófilo, normalmente um hidróxido (OH<sup>-</sup>), ao invés da água (SOUZA et al, 2008).

As informações encontradas na literatura (Chemical Economics Handbook – SRI International, 2004) mostram uma ampla necessidade do aumento da investigação científico/tecnológica referindo-se a implementação de plásticos renováveis ou que apresentem um cunho mais sustentável, pois o mercado dos biopolímeros, exceto a goma xantana, era da ordem de 60.000 toneladas em 2002 com preço de comercialização de US\$ 4/kg. Este mercado tem taxa de crescimento acima de 20% ao ano e custos de produção decrescente para cerca de US\$ 2/kg, anteendo um consumo em 2015 da ordem 1.000.000 t/ano, perfazendo um mercado anual de US\$ 2 bilhões, (BORSCHIVER, 2008). Alguns autores estudaram a inserção de ramificações curtas e/ou longas na cadeia principal do poli (etileno tereftalato) e constataram que tais modificações químicas podem melhorar as propriedades desse polímero (processamento, reologia e propriedades ópticas). (YIN et al., 2007; LI et al., 2005).

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Etapas de processamento e reação de hidrólise do polietileno tereftalato (PET)

Uma das rotas de produção de PET na indústria é feita por meio de uma reação de polimerização dos monômeros - etilenglicol e o tereftalato de dimetila (Figura 1 - II). As unidades monoméricas são ligadas umas às outras em uma reação de polimerização para formar o oligômero, constituído de muitas unidades.

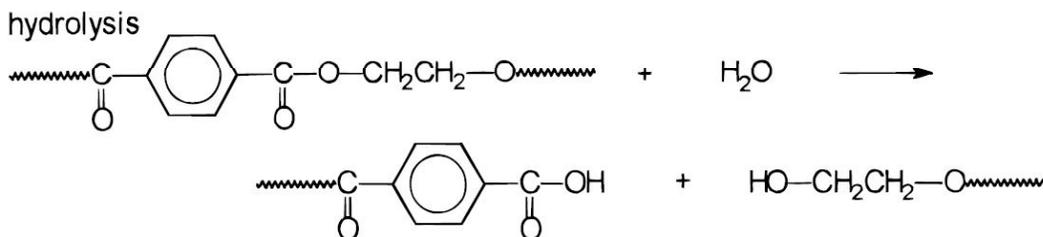


**Figura 30.** Processo industrial de produção do PET.

As garrafas PET serão cortadas em menores pedaços e levados para serem trituradas em um multiprocessador a fim de obter partículas finamente divididas e aumentar a superfície de contato do polímero. O tamanho da partícula será padronizada por meio de uma peneira granulométrica e classificada de acordo com os diferentes mesh.

A reação para despolimerização do poli (etileno tereftalato) consistirá na reação de hidrólise (Figura 2) em meio básico do polímero com uma solução concentrada de (NaOH ou KOH). A princípio será utilizada uma massa constante de PET triturado variando a concentração da base em 20, 30 e 40% em água. A reação será avaliada em

escala de bancada e em um reator Parr. Para reação em escala de bancada será utilizado um balão de fundo redondo com duas bocas acoplado ao um condensador de refluxo. A reação será realizada na temperatura de 60°, 100° e 150°C sob agitação constante e um tempo total podendo variar entre 2, 3 a 6 horas. Após esse tempo o sistema é resfriado em banho de gelo e os produtos da reação de hidrólise serão neutralizados com solução de HCl (20%) concentrado a fim de converter o tereftalato dissódico em ácido livre.



**Figura 2.** Reação de hidrólise do poli (etileno tereftalato).

Os testes em reator Parr serão avaliados nas mesmas condições da escala em bancada alterando apenas as condições reacionais com o incremento da pressão do sistema decorrente do aumento de temperatura da solução com o intuito de verificar melhores rendimentos frente a reação em bancada.

## 2.2 Esterificação/polimerização do ácido tereftálico purificado.

A segunda etapa consistirá na reação de policondensação do ácido tereftálico purificado, com diversos polióis e poliéteres de origem renovável (manitol, glicerol, maltose, celulose cristalina, lactose etc.) para formação dos poliésteres. Serão realizadas reações de poliesterificação em temperaturas acima da temperatura de fusão dos reagentes, com constante agitação. Para a reação serão utilizados catalisadores homogêneos a base de estanho em temperaturas de reação próxima aos 300°C. Alguns estudos serão voltados para testes de solventes adequados na dissolução dos reagentes da reação. Serão testados diversos solventes como clorofórmio, éter de petróleo, diclorometano, ciclohexano etc. Os poliésteres formados serão caracterizados através de técnicas como Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TG), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX). O grau de polimerização será avaliado em condições termodinâmicas e cinéticas em diferentes condições de temperatura, pressão, e tipo de catalisador nas etapas de reação (hidrólise e esterificação).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Despolimerização do PET

A duração das reações de despolimerização e os seus respectivos rendimentos estão apresentados na Tabela 1. Todas as reações foram executadas em sistema aberto e o produto final obtido por filtração.

**Tabela 5.** Despolimerização do PET com pigmento verde

	<b>Duração</b>	<b>Rendimento</b>
<b>Experimento 1</b>	3 horas	80 %
<b>Experimento 2</b>	6 horas	79 %
<b>Experimento 3</b>	2 horas	84 %

A Tabela 1 mostra o rendimento ao decorrer do tempo de reação de despolimerização do polietileno tereftalato com pigmentação verde em uma temperatura de 100°C. Podemos observar que as reações com a duração de 2 horas apresentaram um maior rendimento em relação às de tempos maiores (3 e 6h). Em todos os experimentos foi verificado que não restaram vestígios de ácido tereftálico no filtrado, por conta da total neutralização do tereftalato dissódico em ácido livre.

### 3.2. Polimerização do ácido tereftálico obtido da despolimerização do PET

Primeiramente foram realizados ensaios de polimerização com o ácido tereftálico comercial puro e o manitol em diferentes proporções estequiométricas, com o objetivo de produzir um material rígido com propriedades semelhantes às aquelas apresentadas pelo PET. Como definido na metodologia foi utilizado quatro proporções, porém, a proporção ácido tereftálico ( $C_8H_6O_4$ ) : manitol ( $C_6H_{14}O_6$ ) = 1 : 4 apresentou um melhor resultado aparente e foi utilizada como base para as seguintes polimerizações realizadas com o ácido tereftálico proveniente da despolimerização de garrafas PET. Foi utilizado como catalisador da reação o octoato de estanho, e a reação foi submetida a uma temperatura de 300°C.



**Figura 3.** Polímero proveniente do PET com pigmento verde (a esquerda) e proveniente do ácido tereftálico comercial puro (a direita).

### 3.3. Reator pressurizado (Reação de despolimerização)

Com o objetivo de obter um melhor resultado em um menor tempo e submeter à reação de despolimerização a pressões e temperaturas maiores, foi utilizado um reator pressurizado com agitação (Parr Controller Mod 4843 – Pressure Reactor) na execução das reações de despolimerização. Os resultados dos testes de infravermelho do ácido tereftálico obtido ainda estão em fase de interpretação.



Figura 4. Reator pressurizado.

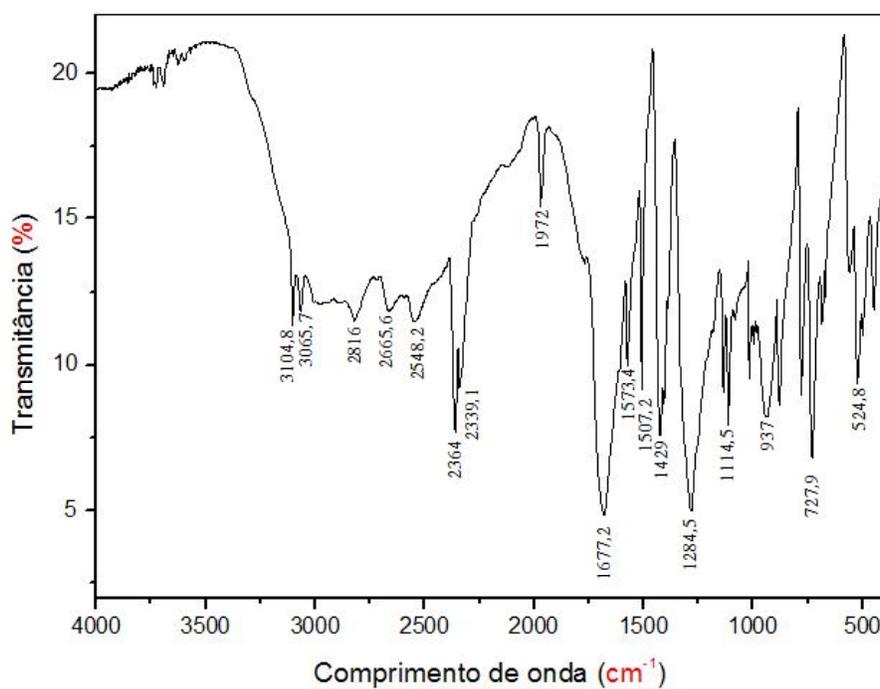
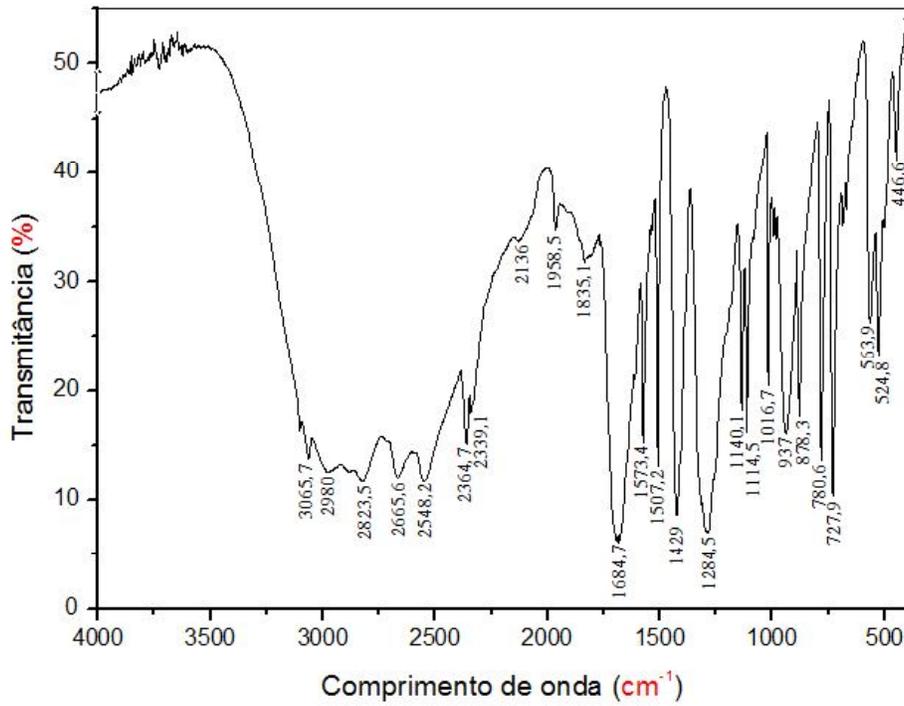
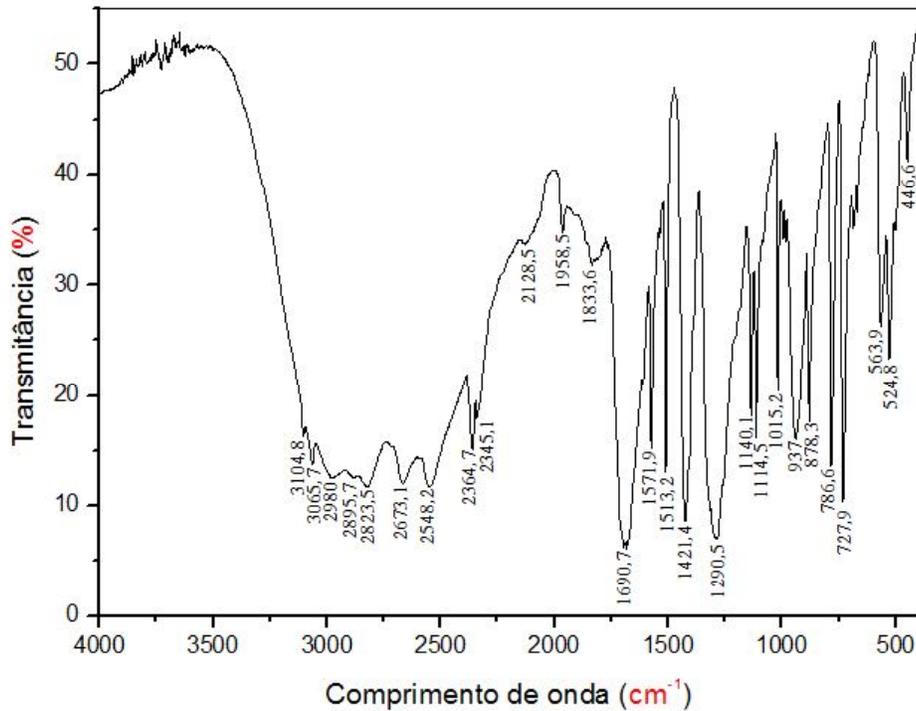


Figura 5. Ácido tereftálico comercial puro.



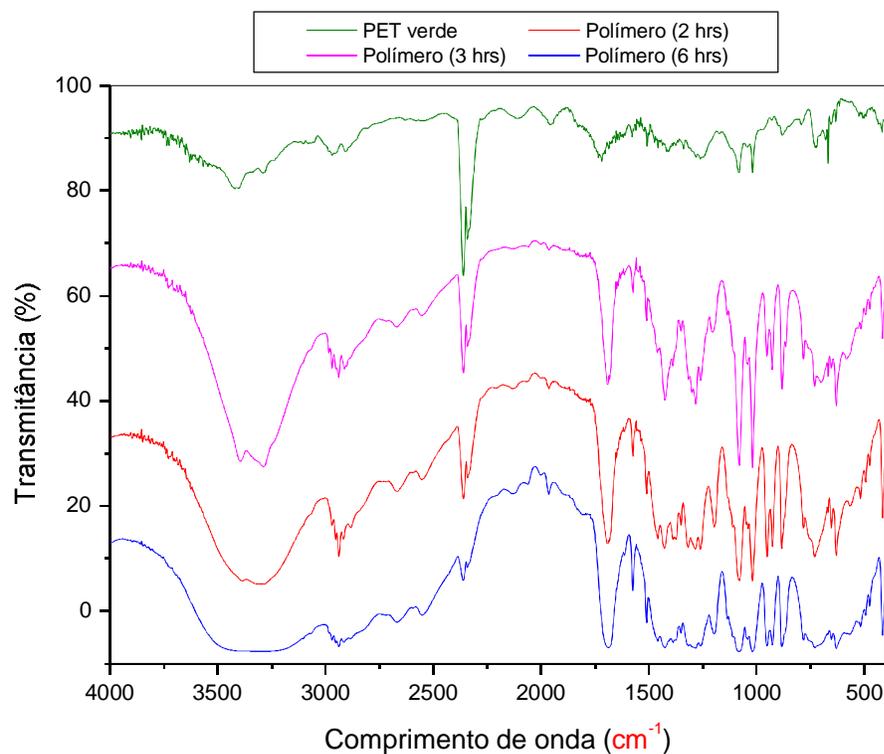
**Figura 6.** Ácido tereftálico obtido a partir da despolimerização do PET com pigmento verde com duração de 2 horas.



**Figura 7.** Ácido tereftálico obtido a partir da despolimerização do PET com pigmento verde com duração de 3 horas.

Como é possível verificar nos gráficos de infravermelho, o ácido tereftálico obtido a partir da despolimerização do PET em uma reação de 2 horas (Figura 6) apresentou bandas importantes e semelhantes às presentes no gráfico obtido a partir do ácido tereftálico comercial puro (Figura 5), com bandas características de um ácido carboxílico, presente no ácido tereftálico, localizadas em comprimentos de onda em torno de 1710  $\text{cm}^{-1}$ .

Para as análises de infravermelho realizadas nos polímeros obtidos a partir do ácido tereftálico proveniente do PET verde com o manitol nas proporções 1:4 respectivamente, podemos verificar os resultados nas figuras 8, 9, 10 e 11.



**Figura 8.** FTIR comparativo entre o PET comercial com pigmento verde e os polímeros sintetizados através do manitol obtidos nos tempos de reação de 2, 3 e 6 horas.

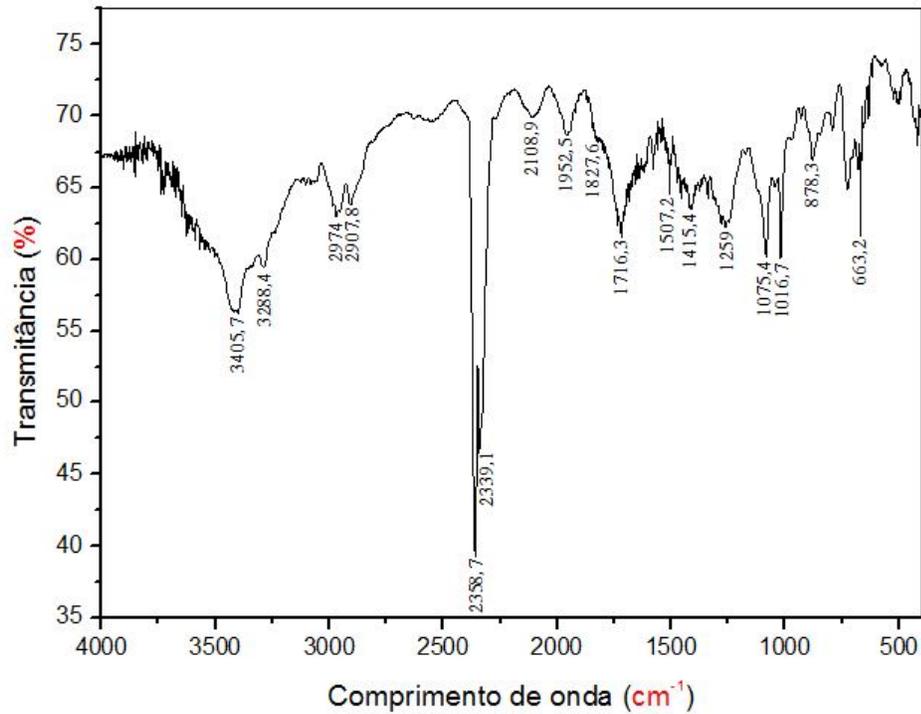
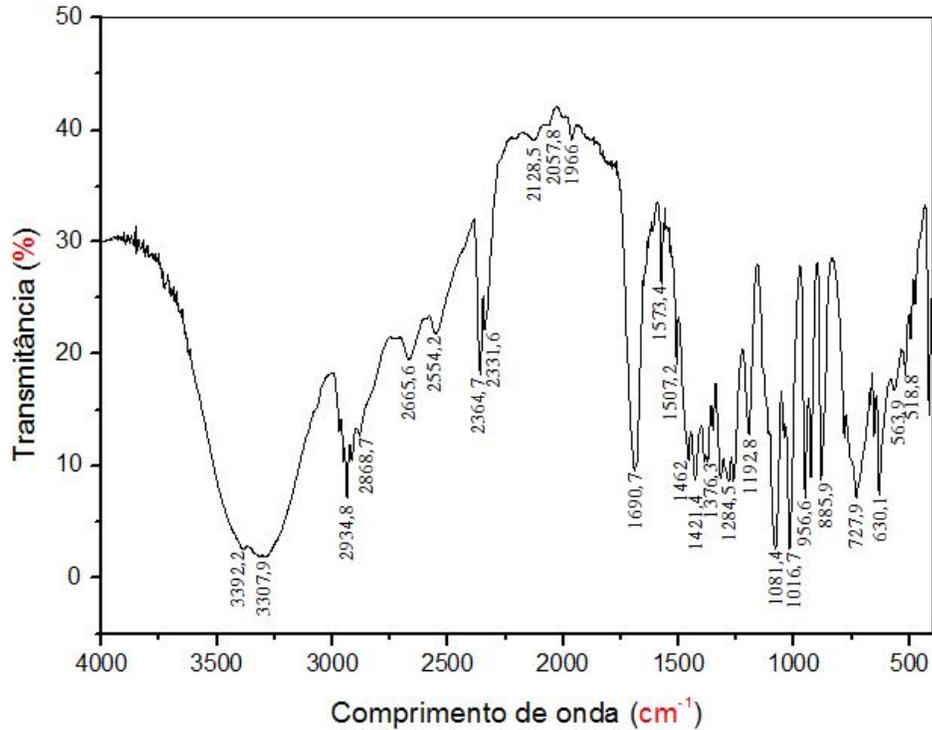
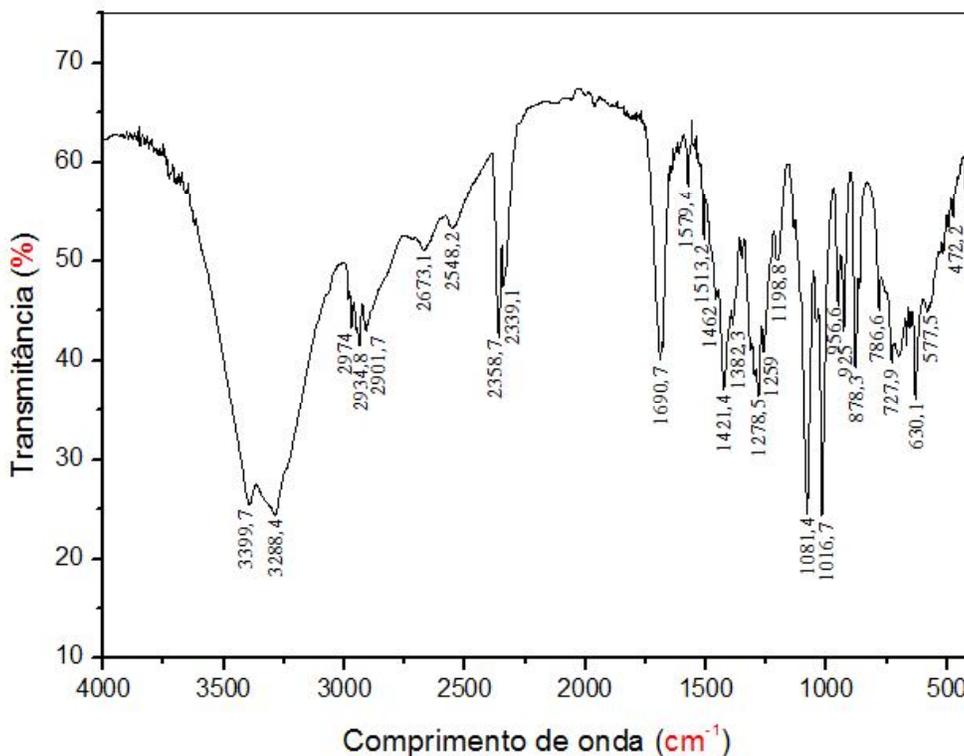


Figura 9. FTIR do Polietileno tereftalato (PET) comercial de pigmentação verde.





**Figura 10.** Polímero obtido a partir do ácido tereftálico extraído do PET de pigmentação verde; reação com duração de 2hrs.

**Figura 11.** Polímero obtido a partir do ácido tereftálico extraído do PET de pigmentação verde; reação com duração de 3hrs.

Apesar de algumas diferenças entre os picos presente na amostra do PET de cor verde (Figura 9) e os polímeros obtidos em laboratório em reações de 2 horas (Figura 10) e de 3 horas (Figura 11), é possível verificar a presença da banda de ésteres de ligações C-O (faixa entre 1100-1300  $\text{cm}^{-1}$ ) e de ligações C=O (faixa próxima de 1740-1750), característica de um poliéster. Estamos desenvolvendo métodos que possibilitem uma maior semelhança dos nossos polímeros com o PET comercial, buscando de forma mais benéfica e sustentável sintetizar um polímero com boas propriedades mecânicas e menos dependente de matérias primas fósseis.

#### 4. CONCLUSÃO

A probabilidade que o projeto alcance os seus objetivos é bastante promissor, pois os resultados positivos das experimentações possibilitou um grande avanço nas reações de polimerização de reagentes despolimerizados; novos testes serão realizados visando obter diversos métodos convencionais e a criação de rotas alternativas, com o intuito de priorizar a sustentabilidade e os princípios da química verde, viabilizando também um menor custo às indústrias do ramo.



O método de despolimerização da garrafa PET mostrou-se bastante eficaz na obtenção do ácido tereftálico, de acordo com rendimento calculado; além de proporcionar, com as amostras obtidas, a produção de poliésteres sustentáveis. As propriedades mecânicas do material obtido serão avaliadas posteriormente.

## REFERÊNCIAS

1. MORSE, P. M. PET Producers Face Rough Transition Market. *Chem. Eng. News*, July 22, 1998, pp 33-35.
2. PRADELLA, J.G.C. Biopolímeros e intermediários químicos. *Centro de Gestão e Estudos Estratégicos*, São Paulo, **Março de 2006**.
3. BORSCHIVER, S.; ALMEIDA, L.F.N.; ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico de Biopolímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 18, 258-261, **2008**.
4. AIROLD, C. A Relevante Potencialidade dos Centros Básicos Nitrogenados Disponíveis em Polímeros Inorgânicos e Biopolímeros na remoção Catiônica. *Quim. Nova* 31, 144-153, **2008**.
5. VENDRUSCOLO, C. T. Produção e caracterização do Biopolímero produzido por *Beijerinckia sp* isolada do solo cultivado com cana de açúcar da região de Ribeirão Preto-São Paulo-Brasil. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, **1995**.
6. ZHANG, D.; MIYASE, T.; KUROYANAGI, M.; UMEHARA, K.; NOGUCHI, H. Oligosaccharide Polyesters from Roots of *Polygala Glomerata*. **Phytochemistry**, Vol. 47, No. 1, pp. 45-52, 1998.
7. SOUZA, L. D.; TORRES, M. C. M.; FILHO, A. C. R. Despolimerização do Poli (Tereftalato de Etileno) - PET: Efeitos de Tensoativos e Excesso de Solução Alcalina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 4, p. 334-341, 2008.
8. LIU, Y.; WANG, M.; PAN, Z. Catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate in hot compressed water. *J. of Supercritical Fluids* 62 (2012) 226– 231.
9. FERREIRA, V. F.; DA ROCHA, D. R.; Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 623-638, 2009.
10. MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 1, p. 34-40, 2002.
11. ZHANG, S.; SONG, X.; ZHANG, D.; TIAN, Y. Kinetics of the hydrolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) under microwave irradiation. *Polymer Journal* (2011) 43, 811–815.
12. Yue, Q. F.; Wang, C. X.; Zhang, L. N.; Ni, Y.; Jin, Y. X. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts. *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 399 – 403.
13. YIN, Q.J., YUN, X., CHEN, Z.J., *et al.*, 2007, “Largely Improved Tensile Properties of Poly(ethylene terephthalate) by Using Glycerin”, *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 25, n. 3, pp. 319–324.
14. LI, G., YANG, S.L., JIANG, J.M., *et al.*, 2005, “Crystallization Characteristics of Weakly Branched Poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer*, v. 46, pp. 11142–11148.