



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



AVALIAÇÃO DA DESPOLIMERIZAÇÃO DO POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET) E A PREPARAÇÃO DE NOVOS POLÍOIS

D. P. R. ARAÚJO¹, L. V. ARAÚJO¹, R. V. GOMES¹, B. N. MELO¹, R. C. S. ARAÚJO²

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, CEUNES, Departamento de Ciências Naturais

² Universidade Federal de Minas Gerais, ICEx, Departamento de Química

E-mail para contato: breno.melo@ufes.br

RESUMO – A crescente produção e utilização do Politereftalato de Etileno (PET) trouxe um grande problema ambiental associado ao seu descarte inadequado. A sua reciclagem sistemática é uma das soluções para minimizar este problema. Neste trabalho é proposta a reciclagem química do PET a partir da glicerólise. As reações de despolimerização foram realizadas a 240°C em concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, e 60% em massa de PET no glicerol, na presença de catalisador, nos intervalos de 30, 60 e 90 min. Os materiais finais obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região de infravermelho (FTIR), por análise termogravimétrica TGA, teor de hidroxilas (OH) e acidez. O glicerol se mostrou um bom solvente, propiciando uma despolimerização em menores tempos de reação. A estabilidade térmica aumenta em função do conteúdo de PET e do tempo de reação. Os espectros de FTIR confirmaram a eficiência na formação de novos polióis, devido ao surgimento e supressão de bandas características dos materiais de partida, gerando um poliéster polihidroxilado. Com o aumento no tempo de reação, os polióis apresentaram diminuição no teor de OH e aumento na acidez. Contudo, foi possível despolimerizar até 60% de PET em glicerol e formular uma classe de polióis ésteres para futuras aplicações na síntese de polímeros.

1. INTRODUÇÃO

O politereftalato de etileno (PET) destaca-se entre os plásticos sintéticos por ser um dos termoplásticos mais produzidos no mundo. Suas características e seu baixo custo de produção o tornam muito bem aceito no mercado tendo como principais aplicações as indústrias têxtil e de embalagens. No Brasil são produzidas cerca de 550 mil toneladas de PET por ano (ABIPET, 2016) do qual 71% é destinado ao mercado de embalagens com 32% tendo como fim a produção de garrafas carbonatadas, segundo Romão et al. (2009). No entanto, seu vasto consumo e o descarte inapropriado criaram sérios problemas ambientais. Mesmo reciclando 51% de PET (ABIPET, 2016), diante do valor que é produzido, muito material acaba

sobrecarregando aterros, poluindo matas, rios e oceanos. Por ser um plástico com lento processo degradativo, é de suma importância o desenvolvimento de métodos para sua reciclagem (Almeida et. al., 2013). Felipe (2014) apresentou a possibilidade de usar o PET na fabricação de telhas sustentáveis. Santos et al. (2018) estudou o processo de hidrólise química deste material em meio alcalino para recuperação do ácido tereftálico.

A reciclagem química ou terciária conduz à despolimerização total ou parcial do PET aos seus monômeros de partida ou oligômeros, respectivamente. Esta transformação pode ser realizada pelos processos de hidrólise, glicólise, metanólise e aminólise (Fonseca et al., 2014). A glicólise, em especial, envolve a utilização de um diol em temperaturas moderadamente altas, catalisada por acetatos metálicos. A reação passa a ser denominada glicerólise se o solvente empregado for o glicerol, um triol que tem mostrado eficiência neste processo.

Este trabalho tem por objetivo avaliar a modificação química do PET via glicerólise utilizando um catalisador básico para a geração de novos polióis poliésteres.

2. EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados neste trabalho foram o glicerol P.A (VETEC) e garrafas PET pós-consumo. As garrafas foram lavadas e secas previamente e, por fim, picotadas, com auxílio de tesoura, até se obter pequenos quadrados de aproximadamente 1 cm de aresta.

As despolimerizações foram realizadas em um béquer de 250 mL (reator) via glicerólise, nos conteúdos de 10, 20, 30, 40, 50 e 60% m/m de PET em relação ao glicerol. A reação foi acompanhada em 3 tempos: i) 30 min; ii) 60 min e iii) 90 min. As amostras foram denominadas conforme o teor de PET e o tempo de reação, por exemplo, 1030, correspondendo ao teor 10% de PET reagido por 30 min.

Primeiramente o glicerol e o catalisador foram pesados diretamente no reator. O PET foi pesado separadamente. A mistura (glicerol/cat.) foi mantida sob agitação e aquecimento, utilizando um agitador mecânico (Fisatom, modelo 713D) e manta aquecedora. Ao atingir a faixa de 220 a 240°C foi adicionado o PET pesado e iniciou-se a cronometragem do tempo.

2.1. Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho via ATR (Attenuated Total Reflectance)

As amostras foram analisadas por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho via ATR, realizadas em condições ambientes, utilizando o espectrômetro CARY 630 da Agilent Technologies equipada com célula de diamante.

2.2. Determinação do Teor de Hidroxilas e Acidez

Os polióis foram analisados quanto ao teor de hidroxilas conforme a norma ASTM D4274-05, método de ftalação. Para o número de acidez foi utilizado a ASTM D4662-03.

Para o teor de hidroxilas misturou-se aproximadamente 1,0g de amostra em 25,0 mL de uma solução de anidrido ftálico em piridina, dentro de um balão de 50mL. Após 1h sob refluxo brando encerrou-se o aquecimento. Reestabelecida a temperatura ambiente, o condensador foi lavado com 5mL de água destilada. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 5mL, na proporção de 1:6, para titulação com NaOH 0,5 mol/L, indicando o ponto final com fenolftaleína. O teor de OH foi calculado a partir da Equação 1.

$$\text{Teor de OH} = \frac{(B - A) * C * 56,1}{\text{massa da amostra}} \quad (1)$$

Onde: **B**: volume gasto no branco; **A**: volume gasto na amostra; **C**: concentração da base.

Para o número de acidez foi dissolvido aproximadamente 1,0g da amostra em 50,0 mL de uma solução tolueno e etanol 1:1, em um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida titulou-se a solução com KOH hidroalcólico 0,1 mol/L, utilizando fenolftaleína como indicador. Com o emprego dos mesmos parâmetros anteriores, o número de acidez foi obtido pela equação 2.

$$\text{Nº de acidez} = \frac{(A - B) * C * 56,1}{\text{massa da amostra}} \quad (2)$$

2.3. Análise Térmica - TGA

As amostras foram analisadas por termogravimetria utilizando uma termobalança TA Instruments TGA 745 Q50, em atmosfera de N₂ com fluxo de 60mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min, em cadinho de platina. Massa de amostra em torno de 10 mg.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O processo da glicerólise do PET seguiu um padrão de despolimerização nas amostras. Aos 30min de reação, o polímero se fragmenta, precipitando um sólido esbranquiçado que pode ser o ácido tereftálico, reagente principal da formação do PET. À medida que o tempo de reação aumenta, há a recombinação do precipitado, formando um fluido mais viscoso. A figura 1 apresenta a despolimerização no teor de 10%.

Figura 1 – Fotografia do Processo Glicerólise nos Tempos de 30, 60 e 90 min de reação no teor de 10% de PET (da esquerda para a direita).



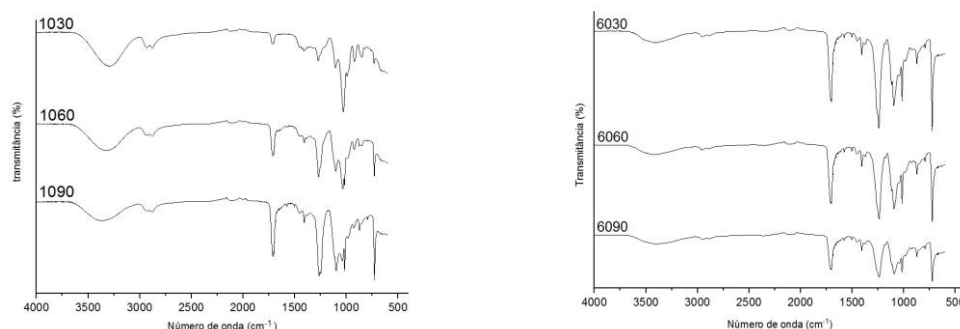
Vale ressaltar que o procedimento conduziu a um arranjo de ligações cruzadas gerando um novo polímero visto que, o glicerol é um poliol trihidroxilado e garante ao menos uma ligação na sua hidroxila secundária. Nota-se também uma mudança gradativa da coloração à medida que o tempo de reação passa e quando o teor de PET aumenta, ou seja, a coloração translúcida do glicerol passa para a coloração castanha escura. O escurecimento deve-se ao efeito da degradação térmica e oxidativa do polímero, já que o procedimento não foi realizado sob atmosfera inerte.

As análises por FTIR mostraram o surgimento de bandas características de éster em 1.730 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} e 1.100 cm^{-1} . Estas bandas aumentam gradativamente a cada nova porcentagem de PET adicionada e também com o passar do tempo de reação. A tabela 1 abaixo reúne as principais bandas observadas e suas atribuições. Na figura 2, mostrada em seguida, foram apresentados os espectros das amostras nos teores de 10 % e 60% de PET.

Tabela 1 – Bandas observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho e suas atribuições para a despolimerização do PET por glicerólise.

Número de Onda (cm^{-1})	Grupo Funcional	Atribuição
3.429	-C-O-H	Deformação axial de O-H em ligação de hidrogênio intermolecular
3.075	Ar-H, conj. COOR	Deformação axial de C-H de aromático
2.951	C-H	Vibrações de deformação axial
1.714	-CO-OR, conj. Ar	Vibrações de deformação axial de ésteres acrílicos
1.264	-CO-O-C-	Vibrações de deformação axial de C-O
1.101	O-C-C	Deformação axial simétrica
724	Ar-H	Deformação angular fora do plano

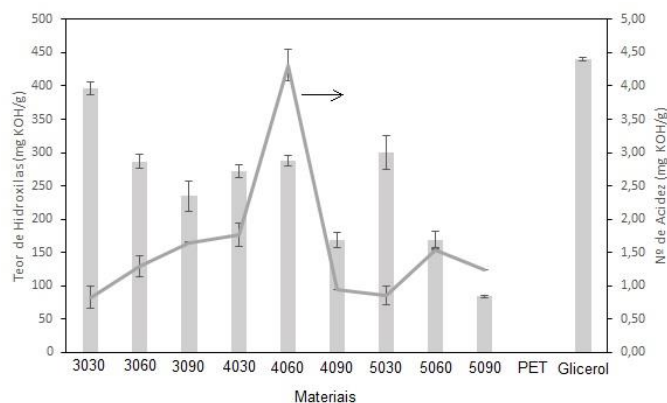
Figura 2 – Espectros de FTIR dos polióis formulados nos teores de 10% e 60% de PET.



O teor de OH e o número de acidez estão apresentados na figura 3 abaixo. Observa-se que o teor de hidroxilas diminui e a acidez aumenta com o decorrer do tempo. Destaca-se que o glicerol de partida apresenta teor de hidroxilas de 440 mg KOH/g e que no meio de reação os novos polióis apresentam valores menores, chegando a 84 mgKOH/g para o poliól 5090.

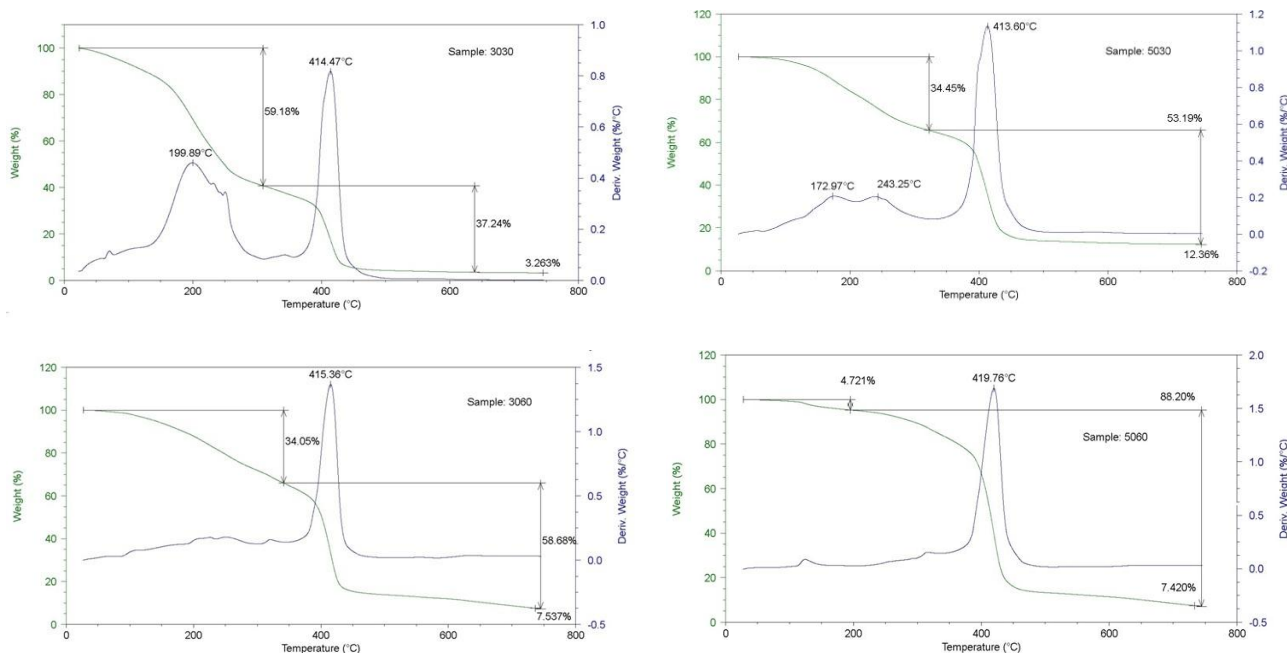


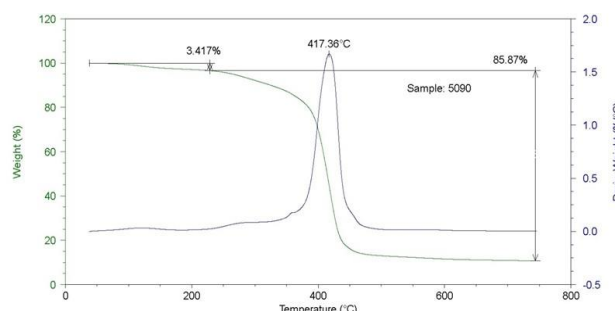
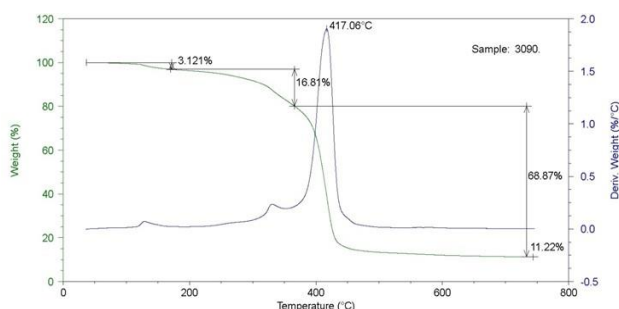
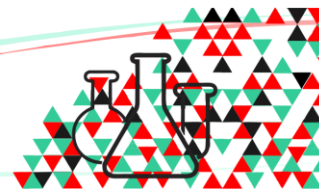
Figura 3 – Variação do teor de hidroxilas e da acidez dos polióis formulados.



As análises térmicas dos novos polióis estão apresentadas na figura 4 logo abaixo. Observam-se dois eventos de degradação térmica mais importantes, sendo que o primeiro relativo à presença de umidade de glicóis livres, com temperatura máxima de degradação em 200°C. O segundo evento é referente ao PET e a novos poliésteres formados na recombinação do glicerol com o PET. Além disso, é possível observar que o primeiro evento de degradação térmica diminui à medida que o tempo de reação aumenta. Este fato pode ser devido a incorporação de glicerol nas porções de PET liquefeito. Com o aumento do tempo de reação é observado o aumento da estabilidade térmica e aumento da massa residual.

Figura 4 – Curvas TGA e DTG dos Polióis Formulados em Atmosfera de N₂ a 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min.





4. CONCLUSÃO

A glicerólise do PET se mostrou com grande eficiência possibilitando degradar e modificar em até 60% em massa do polímero. Desta forma, gerou uma família de novos polióis poliésteres, com teores de hidroxilas variados, com grande aplicabilidade em síntese de novos materiais poliméricos.

5. REFERÊNCIAS

- ABIPET. Associação Brasileira da Indústria do PET. 10º Censo da Reciclagem de PET no Brasil. Brasília, 2016.
- ALMEIDA, I. S.; COSTA, I. M. D.; RIBEIRO, M. M. O.; HEINRICH, M.; MOREIRA, Q.; ARAUJO, P. J.; LEITE, M. S. Reciclagem de garrafas pet para fabricação de telhas. *Cadernos de Graduação*, v 1, nº 17, 2013.
- FELIPE, T. R. Reciclagem de Garrafas PET para Utilização em Sistema de Telhas Sustentável. 2014. 79f. Tese (Mestrado Profissional em Processos Construtivos e Saneamento Urbano). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2014.
- FONSECA, T. G.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. Reciclagem Química do PET Pós-consumo: Caracterização Estrutural do Ácido Tereftálico e Efeito da Hidrólise Alcalina em Baixa Temperatura. *Polímeros*, vol.24, nº 5, p. 567-571, 2014.
- 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*, vol. 19, nº 2, 2009.
- SANTOS, C.M.A.; GONÇALVES, A. C. R.; CINTRA, A. C.; DA SILVA, L. A.; ROSSI, A.; OLIVEIRA, H. P.; ALVES, V. A. Processo de reciclagem química de PET em meio alcalino: efeito da concentração do íon hidróxido, da cor do PET e do tempo de reação. *Revista Matéria*, v.23, nº 4, pp. 2018.