

III-384 - AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ETILENO GLICOL E DIETILENO GLICOL NA RECICLAGEM QUÍMICA DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) – PET

Talissa Thumé de Moraes⁽¹⁾

Acadêmica do Curso de Química Industrial da Universidade de Santa Cruz do Sul.

Cláudia Mendes Möhlmann⁽²⁾

Professora do Departamento de Química e Física da Universidade de Santa Cruz do Sul, UNISC; Doutoranda em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEM/UFRGS; Mestre em Física pela Universidade Federal de Santa Catarina; Graduada em Física pela Universidade de Santa Cruz do Sul.

Adriane Lawisch Rodriguez⁽³⁾

Professora do Departamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul, UNISC; Doutora em Engenharia pela Universidade Tecnológica de Berlim, Alemanha; Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Escola de Engenharia da UFRGS; Engenheira Química pela Escola de Engenharia da PUCRS.

Endereço⁽¹⁾: Universidade de Santa Cruz do Sul. Av. Independência, 2293, bloco 12, sala 1224- Laboratório de Polímeros – Embalagens e Reciclagem. Bairro Universitário. Santa Cruz do Sul, RS, Brasil. CEP: 96.815-900 Tel: (51) 3717-7390. e-mail: talissatm@hotmail.com.

RESUMO

O poli (tereftalato de etileno) – PET – está entre os termoplásticos mais produzidos do mundo, sendo aplicado para fibras têxteis, embalagens processadas por injeção-sopro, polímeros de engenharia e filmes biorientados. No Brasil, o PET é aplicado na indústria de embalagens, envolvendo, principalmente, o seu uso para embalagens de bebidas carbonatadas. O PET pode sofrer processo de reciclagem mecânica, química ou energética, sendo estudada neste projeto, a reciclagem química através da glicólise. Esta consiste na dissolução do polímero por meio de um glicol, promovendo a despolimerização, isto é, obtém-se a matéria prima inicial do PET (ácido tereftálico, etileno glicol) e outros produtos como o monômero tereftalato de bis (hidroxietila)–BHET – e oligômeros com terminação hidroxila e carboxila. Neste trabalho, avaliou-se a utilização do dietileno glicol e do etileno glicol, a fim de promover a despolimerização do PET. Um sistema composto por balão de fundo redondo, aquecido em óleo de silicone e acoplado a um sistema de refluxo foi utilizado em todas as reações. Resinas de PET virgem e embalagens de bebidas de PET pós-consumo, picadas em dois diferentes tamanhos, foram avaliadas com o intuito de comparação de resultados. Adicionaram-se ao balão, massas de PET e de cada glicol, testados separadamente, em diferentes proporções (1:1; 1:4; 1:6), sob constante agitação magnética e controle de temperatura entre 200° e 240°C, para o dietileno glicol, e 170° a 190°C, para o etileno glicol.

PALAVRAS-CHAVE: Reciclagem química, glicólise, PET, etileno glicol, dietileno glicol.

INTRODUÇÃO

O emprego de polímeros por meio da indústria abrange expansivas áreas de setores como o da construção civil, alimentício, têxtil, embalagens, entre outros. O Brasil é responsável pela aplicação de 71% de PET na indústria de embalagens, sendo o segmento alimentício o que mais utiliza este polímero como embalagens para bebidas carbonatadas, perfazendo 32% do mercado¹. Contudo, devido ao seu longo período de degradação quando exposto ao ambiente, o PET gera grande acúmulo de resíduo, acarretando danos ambientais. De acordo com a pesquisa Ciclossoft 2010 (CEMPRE), o PET abrange 27, 1% da composição gravimétrica da coleta seletiva no país².

Devido a essa problemática, surge a necessidade de um reaproveitamento, economicamente viável, a fim de evitar o acúmulo destes materiais no ambiente e a perda de recursos econômicos. A pesquisa científica nesta área é desafiadora e, cada dia mais importante, gerando soluções ambientais e econômicas ao mesmo tempo. A reciclagem destes materiais possibilita um novo ciclo de vida na forma de novos produtos e representa uma

economia nos recursos naturais não renováveis, como o petróleo amplamente utilizado na indústria de polímeros.

O processo de reciclagem pode ser realizado por meio da reciclagem energética, mecânica ou química, sendo esta última adotada para este projeto. O método consiste no processo de despolimerização do PET por intermédio de um glicol, gerando como produto o monômero tereftalato de bis-hidroxietila (BHET) e outros oligômeros³. Ainda, emprega-se para a reciclagem química a metanólise e a hidrólise, que geram produtos distintos, como apresentado na Figura 1.

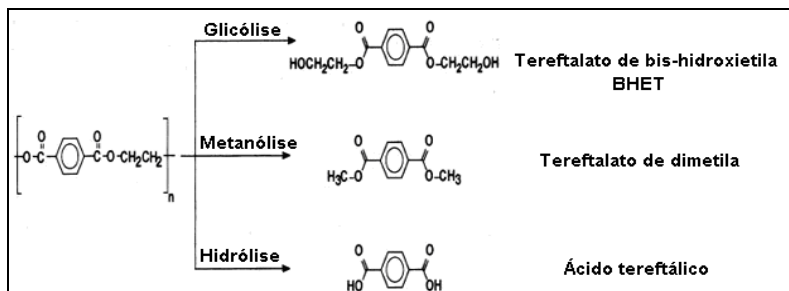


Figura 1 – Esquema dos processos da reciclagem química do PET. Fonte: SUSTENPLAST, 2010.

A reciclagem química por glicólise possibilita o estudo da despolimerização do PET, utilizando para este processo o etileno glicol e o dietileno glicol, juntamente com um catalisador, acetato de zinco, caracterizando o produto obtido para posterior utilização na composição de novos produtos.

Neste trabalho, foram utilizados como reagentes no processo da glicólise, o etileno glicol e o dietileno glicol com o objetivo de avaliar o emprego destes dois glicóis visando a reciclagem química do PET. Além disto, estudou-se as reações de despolimerização do PET por meio da glicólise com ou sem emprego de catalisador, visando a caracterização do produto obtido para sua posterior utilização.

MATERIAIS E MÉTODOS

TESTES PRELIMINARES

Estudou-se diversos parâmetros reacionais como temperatura, tempo de reação, tamanhos dos *flakes*, uso dos diferentes glicóis, juntamente com o catalisador, proporções de reagentes (PET/glicol) e procedimentos para determinação dos índices de acidez e de hidroxila.

De acordo com cada glicol, verificou-se a temperatura a ser adotada. Para o EG as temperaturas variaram de 170° a 190°C, e para o DEG estas ficaram na faixa dos 200° a 240°C, considerando o ponto de ebulição de cada glicol. Os tempos de duração das reações variaram de 1 até 7 horas, sendo observados os comportamentos frente cada glicol.

Avaliou-se a proporção dos reagentes empregados, variando de 1:1, 1:4 e 1:6 de PET em relação a cada glicol. Foram avaliados dois diferentes tamanhos dos *flakes* de PET, o picado no moinho de facas e o picado nas dimensões de 3mm. Também foi considerada a utilização de um catalisador, sendo este o acetato de zinco, a fim de acelerar o processo de despolimerização.

Testes para determinação do índice de hidroxila foram realizados com base nas normas ASTM D2849; ASTM D4274 em conjunto com ASTM E222.

METODOLOGIA

A reação de despolimerização foi realizada em um sistema composto por balão de fundo redondo, aquecido em óleo de silicone e acoplado a um sistema de refluxo, com controle de temperatura e agitação constante. Foram avaliadas as dissoluções de PET pós-consumo de embalagens de bebidas com pigmentação verde, e sem pigmento, além do PET virgem. Para isso, as embalagens pós-consumo foram lavadas três vezes, enxaguadas

com água deionizada, e secas em estufa por 48 horas, a temperatura de 40°C, a fim de eliminar contaminantes presentes no polímero.

Foram avaliados os parâmetros:

- Tamanhos de *flakes*, um picado em moinho de facas e outro cortado nas dimensões de 3mm;
- Temperaturas de reação entre 170°C a 235°C, de acordo com cada glicol, sendo que o etileno glicol apresenta ponto de ebulição de 197,3°C e o dietileno glicol tem ponto de ebulição de 245°C;
- Tempo da reação variou de 1 hora e 30 minutos até 7 horas;
- Proporções de reagentes (1:1; 1:4; 1:6 de PET/glicol), considerando as densidades de cada reagente, em que o etileno glicol apresenta densidade de 1,113 g/mL e o dietileno glicol tem densidade de 1,118 g/mL;
- Utilização do catalisador acetato de zinco, a fim de promover a despolimerização em menor tempo e proporcionando maiores rendimentos.

Adicionou-se ao balão de fundo redondo 10 g de PET e o 36 mL do glicol (DEG), aplicando a proporção 1:4. O sistema de refluxo foi ligado pelo período de 3 horas, na temperatura de 215°C, sob constante agitação. Após o processo reacional, ao retornar à temperatura ambiente, o produto foi lavado com água deionizada a 80°C e recolhido em frasco âmbar para armazenagem em geladeira por 48 horas, a fim de promover a decantação. Após este período, realizou-se a filtração a vácuo do produto, com auxílio de um papel filtro, onde o sólido ficou retido e em seguida encaminhado para secagem em estufa por 48 horas a uma temperatura de 40°C. O mesmo processo foi empregado para o etileno glicol e este em conjunto com o acetato de zinco, mas os resultados não foram satisfatórios, uma vez que não promoveu a despolimerização do PET. Posteriormente realizaram-se os testes para caracterização do produto obtido, sendo determinado o rendimento, o índice de acidez e o índice de hidroxila para os produtos da reação com dietileno glicol, realizada a espectroscopia no infravermelho e a microscopia óptica para a reação com os dois glicóis.

O teste de índice de acidez baseou-se em citações de artigos, onde primeiramente preparou-se uma solução alcoólica padronizada de hidróxido de potássio. Após pesou-se 5g da amostra do produto final obtido na reação e dissolve-a em acetona, sendo posteriormente titulada com a solução de hidróxido de potássio, utilizando fenolftaleína em álcool como indicador. O ponto final da titulação foi verificado pelo aparecimento da cor rósea clara. Em seguida, determinou-se o índice de acidez por meio de cálculo matemático. O teste de índice de hidroxila seguiu metodologia descrita nas normas da ASTM 4274 em conjunto com a ASTM E222. Os cálculos para os rendimentos das reações foram realizados de acordo com a massa final obtida para cada processo. Considerou-se que a reação de despolimerização converteu-se 100% no monômero BHET.

Realizou-se a visualização das características das amostras por meio da utilização do microscópio óptico. Os produtos da despolimerização foram colocados sobre uma lâmina de vidro e levadas ao microscópio para obtenção das imagens, que foi realizada com aumentos de 100 e 400 vezes.

O ensaio no infravermelho é um dos métodos mais utilizados para identificação de compostos orgânicos. Para materiais em pó, foram feitas macerações juntamente com brometo de potássio (KBr) invisível a radiação do infravermelho e para a garrafa do PET utilizou-se análise por ATR (Reflectância Total Atenuada).

O tamanho do *flake* de PET foi analisado quanto a sua despolimerização frente ao glicol. Foram avaliados dois diferentes tamanhos do polímero, sendo um PET picado no moinho de facas e outro picado nas dimensões de 3 mm.

O resíduo gerado pelas reações, composto por água e glicol, foi submetido ao processo de destilação simples, visando diminuir o volume deste resíduo e possibilitando a recuperação do glicol. Realizou-se a destilação do etileno e do dietileno glicol com intuito de realizar novas reações. O dietileno glicol destilado foi novamente utilizado em processos reacionais, de acordo com a metodologia aplicada nas demais reações.

RESULTADOS

AVALIAÇÃO DO GLICOL

A utilização de cada glicol foi avaliada considerando a massa de PET não reagida, a adição do catalisador acetato de zinco, parâmetros de temperatura e tempo, e o rendimento quanto ao percentual de BHET obtido, como é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Processos e rendimentos para diferentes meios.

| PARÂMETRO | EG | EG+ catalisador | DEG |
|-----------------------|-----|-----------------|------|
| Tempo (h) | 7 | 3 | 3 |
| PET não reagido | Sim | Sim | Não |
| Temperatura (°C) | 170 | 170 | 215 |
| Rendimento - BHET (%) | 3 | 17 | 99,8 |

A matéria prima e os resultados da despolimerização foram visualizados por microscopia óptica, a qual demonstra que na reação com etileno glicol (EG) restaram pedaços maiores de PET, enquanto que na reação com dietileno glicol (DEG) ocorreu a despolimerização do PET, conforme Figura 2.

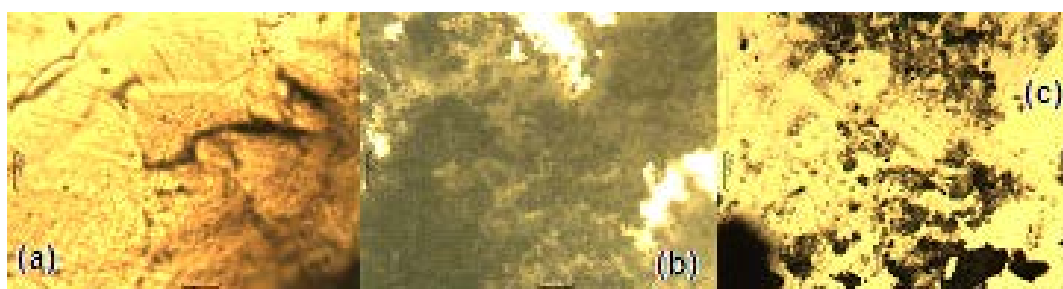


Figura 2. Micrografias com aumento de 100x, (a) PET; (b) PET reagido com DEG, (c) PET reagido com EG.

RENDIMENTO X TEMPO DE REAÇÃO

Foram realizados testes de tempo de reação, entre 1 e 7 horas, considerando que o melhor tempo de reação foi de 3 horas, sendo que todas as reações foram avaliadas neste tempo. A partir dos produtos reacionais, neste tempo de reação, foram efetuados os testes de rendimento, índice de acidez e índice de hidroxila. Verificou-se ainda, que na primeira hora de reação iniciava a despolimerização do PET, como na Figura 3, não restando massa do polímero no decorrer do tempo para o processo com dietileno glicol.

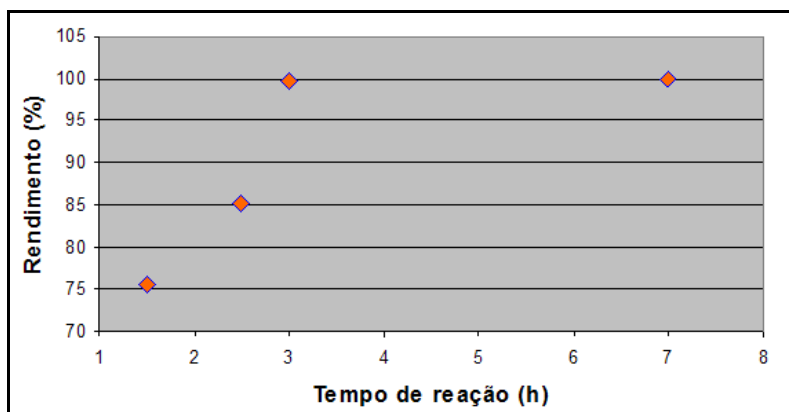


Figura 3. Comparação do rendimento X tempo de reação.

Observa-se que não há aumento significativo para o rendimento de uma reação com duração de 7 horas. Devido a este fator, adotou-se como parâmetro o processo no período de 3 horas, uma vez que o PET é despolimerizado na sua totalidade após este tempo. Para a reação de 7 horas há um pequeno aumento no rendimento, mas devido a gastos com energia e tempo não torna-se vantajoso para o processo.

O rendimento para reação com DEG foi muito superior que com o outro glicol, sendo apresentado na Tabela 2 os rendimentos alcançados para os diferentes PETs avaliados.

Tabela 2 - Rendimentos obtidos para a reação com DEG.

| PET | Massa final (g) | Rendimento (%) |
|--------|-----------------|----------------|
| Virgem | 10,9 | 84,9 |
| Branco | 11,8 | 91,9 |
| Verde | 12,8 | 99,8 |

DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ E ÍNDICE DE HIDROXILA

Na Tabela 3 são expressos os valores determinados de índice de acidez e de hidroxila, considerando os diferentes PETs avaliados, onde verificou-se que o PET verde apresentou maior formação do BHET.

Tabela 3 - Resultados para os testes de índice de acidez e de hidroxila.

| PET | I _A (mg KOH g ⁻¹) | I _{OH} (mg KOH g ⁻¹) |
|--------|------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Virgem | 9,32 | 114,88 |
| Branco | 6,60 | 116,67 |
| Verde | 10,87 | 174,14 |

O índice de acidez demonstra que há presença de hidrogênios livres no produto da despolimerização. A partir deste indicativo, pode-se afirmar que a reação ocorreu, havendo formação do BHET e liberação de hidrogênios que são consumidos durante a realização do teste do índice de acidez.

O índice de hidroxila indica a quantidade de oxidrilas (-OH) livres, ou seja, a ocorrência da formação deste grupamento. Com isso é possível indicar que a reação de obtenção do produto BHET ocorreu e que há presença do grupamento álcool no produto de despolimerização.

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Para amostra da garrafa de PET, utilizou-se um corte desta que foi analisada por ATR (Reflectância Total Atenuada). O espectro obtido pode ser visualizado na Figura 4.

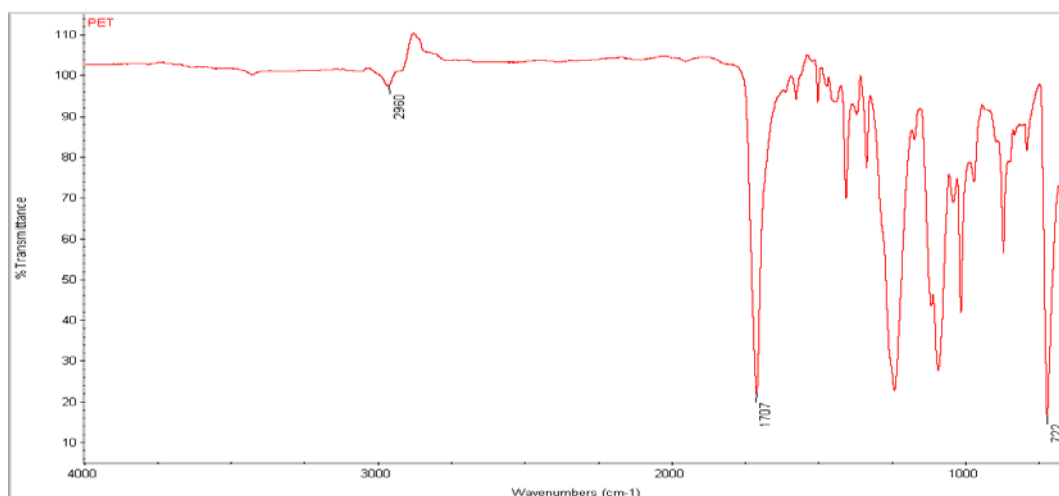


Figura 4. Espectro de infravermelho obtido para a garrafa PET.

O PET da garrafa apresentou bandas características deste poliéster, como segue: a 1707 cm^{-1} , relativa a estiramento da carbonila de ésteres saturados; a 722 cm^{-1} , relativa a substituição “para” do anel aromático, conjugado com a carbonila; e a 2960 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação C-H.

Para amostras de sólido em pó, utilizou-se a maceração juntamente com o brometo de potássio. Este procedimento foi utilizado para os produtos da despolimerização do PET com EG e com DEG.

O espectro obtido para reação processada com EG juntamente com o acetato de zinco apresenta algumas bandas características, como apresentado na Figura 5, quais sejam: a 1712 cm^{-1} , relativa a estiramento da carbonila de ésteres saturados; a 722 cm^{-1} , relativa a substituição “para” do anel aromático, conjugado com a carbonila; e a 3451 cm^{-1} , relativa ao estiramento da hidroxila (OH).

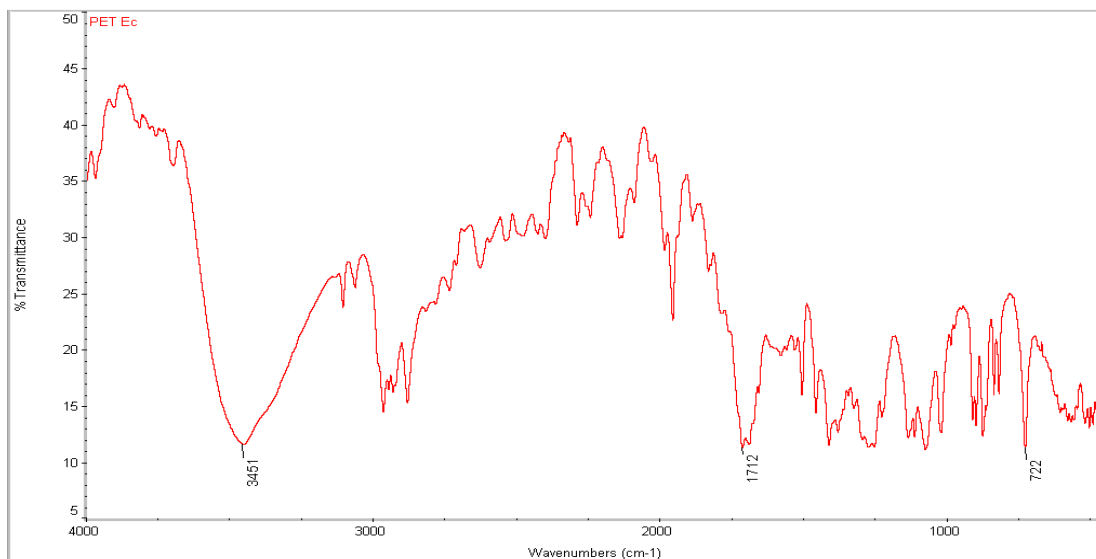


Figura 5. Espectro obtido para o produto da reação com EG + acetato de zinco.

O espectro da reação com a utilização do DEG demonstra a inserção do grupamento álcool (-OH), podendo ser proveniente do glicol utilizado ou do produto final obtido, como o BHET, como se pode visualizar na Figura 6.

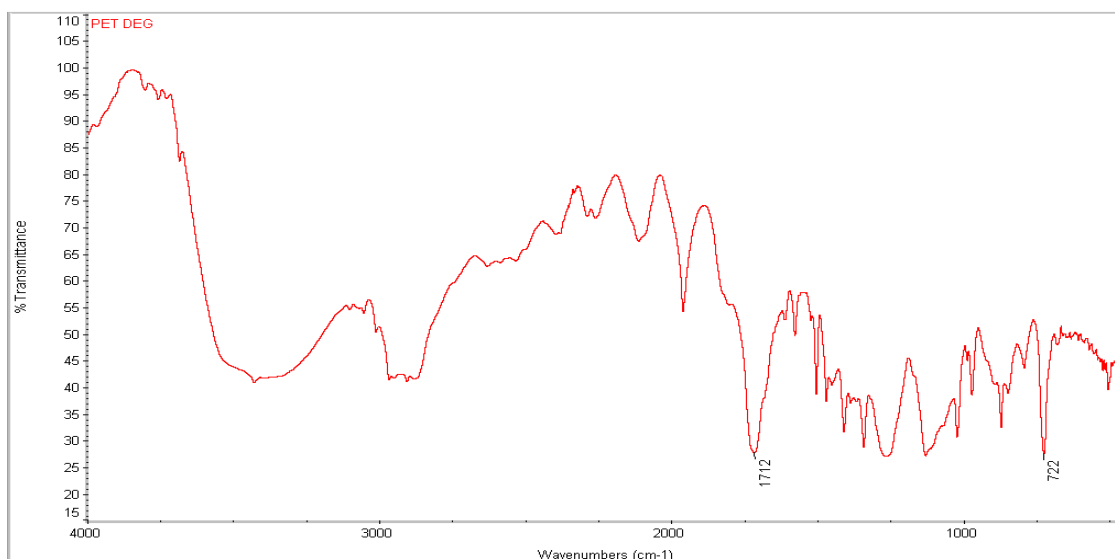


Figura 6. Espectro obtido pela reação de PET com DEG.

O espectro apresentou bandas características de grupos funcionais inseridos através da reação de glicólise: a 1712 cm^{-1} , relativa a estiramento da carbonila de ésteres saturados; a 722 cm^{-1} , relativa a substituição “para” do

anel aromático, conjugado com a carbonila; e a 3400 cm^{-1} , relativa ao estiramento do grupo hidroxila (OH). A formação do produto BHET pode ser caracterizada pela presença do estiramento do grupamento álcool.

TAMANHO DO FLAKE

Considerou-se para os dois casos mesmas condições de reação, sendo que o PET picado de 3mm x 3mm teve melhor resultado no processo reacional, não restando massa a ser reagida. Para o PET picado no moinho de facas, os resultados não foram satisfatórios, uma vez que restou massa do polímero que não sofreu processo de despolimerização. O comparativo entre os diferentes tamanhos pode ser visualizado na Figura 7.

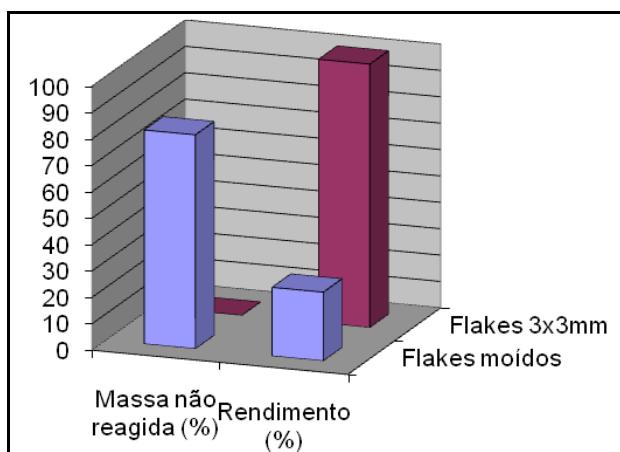


Figura 7. Rendimento de acordo com o tamanho do flake.

Os resultados não foram satisfatórios para o PET picado no moinho de facas, pois suas dimensões não eram uniformes impossibilitando a despolimerização de modo total pelo glicol.

REAÇÃO COM DIETILENO GLICOL DESTILADO

Notou-se que ainda havia água presente no glicol e devido a isto o PET não despolimerizou totalmente, não sendo a reação satisfatória para o processo da glicólise. Observou-se que após o decorrer do tempo, nem todo o PET havia sido despolimerizado, restando alguns *flakes* que ficaram fixados nas paredes do balão. A massa final obtida foi de 4,84 g, resultando em um rendimento de 73,17%.

Os processos empregando o dietileno glicol destilado não foram muito satisfatórios devido a presença de água que permanece juntamente com o glicol. Entretanto o processo de destilação torna-se viável para a redução dos resíduos gerados.

CONCLUSÕES

A partir das reações e testes realizados, verificou-se que o processo de reciclagem química por meio da glicólise empregando o etileno glicol a pressão normal, não foi satisfatório, uma vez que os rendimentos foram muito baixos. A utilização do catalisador acetato de zinco não colaborou de modo eficiente para uma melhora nestes rendimentos.

O processo reacional de PET com dietileno glicol foi o mais adequado para a reciclagem por meio da glicólise, em vista de seus rendimentos, pois promoveu satisfatoriamente a despolimerização do PET pós-

consumo e do PET virgem. O tempo de 3 horas e o PET picado nas dimensões de 3mm foram mais adequados para a realização das reações. Em um tempo abaixo das 3 horas ainda havia PET a ser despolimerizado e acima de 3 horas não houve significativo aumento de rendimentos.

As reações empregando o glicol destilado não apresentaram os mesmos rendimentos das reações padrão. A presença da água, mesmo após o processo de destilação, dificulta o processo da glicólise não sendo satisfatórios para obtenção do produto final.

A reciclagem química do PET pós-consumo torna-se viável, contribuindo com a redução do resíduo plástico dos aterros sanitários e para a diminuição da poluição nos centros urbanos. Além de colaborar com o ambiente, o produto da reciclagem por meio da glicólise deste resíduo pode ser utilizado para a fabricação de novos produtos que ainda requer investigações e estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. J. C. Polímeros : Ciência e Tecnologia. 2009,19, 121.
2. CEMPRES – Ciclossoft 2010. Disponível em: http://www.cempre.org.br/ciclossoft_2010.php. Acessado em 14 de outubro de 2010.
3. ASSIS, Rosemary de. Adesivos poliuretânicos derivados de PET reciclado: síntese, caracterização e aplicação. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Unicamp, Campinas, SP, 2004.
4. Sindicato das Indústrias de Material Plástico no Estado do RS. Programa SustenPlast- RS Plástico com Inteligência. Reciclagem Química- Despolimerização. Disponível em: http://www.sustenplast.org.br/site/revalorizacao_quimica_despoli.php. Acessado em 14 de outubro de 2010.
5. Assis, R.; Felisbert, M. I. A glicólise do poli(tereftalato de etileno) com diferentes glicóis. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, 2006.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4274 – 05 – Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols, United States, 2005.
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E222 – 10 – Standard Test Methods for Hydroxyl Groups Using Acetic Anhydride Acetylation, United States, 2010.
8. ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. de; 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.
9. SCHWANTS, Denise. Reciclagem Química de PET proveniente de filtros industriais pós-consumo. Tese de pós-graduação – Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2006.
10. ZECK, Scheyla Elsi. Utilização de espumas uretânicas no tratamento de óleo mineral isolante contaminado com PCB. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
11. SANTOS, Washington Luiz Félix. Modificação e Tingimento de Filmes e Malhas de Poli (tereftalato de etileno). Tese de pós-graduação – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2005.
12. BAKAR, D. R. A.; AHMAD, I.; RAMLI, A. Chemical Recycling of PET Waste from Soft Drink Bottles to Produce a Thermosetting Polyester Resin. Malaysian Journal of Chemistry. v. 8. No. 1, p. 022-026, 2006.
13. XI, G.; LU, M.; SUN, C. Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). Polymer Degradation and Stability. p. 117-120, 2005.