



DESPOLIMERIZAÇÃO DE PET PÓS-CONSUMO COM ÁLCOOL MULTIFUNCIONAL ATRAVÉS DE PROCESSAMENTO POR FUSÃO

Tathiane C. R. F. Lessa^{1*}, Luis C. Mendes¹, Marcos L. Dias¹

¹Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano-IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco J, P.O.Box 68525, Avenida Horácio Macedo, 2030 -21941-598, Rio de Janeiro, RJ, Brazil
tathianecr@ima.ufrj.br

O objetivo deste estudo foi preparar oligômeros a partir da despolimerização de PET pós-consumo com um álcool multifuncional, por processamento por fusão, visando desenvolver um novo material, capaz de atuar como carga ou modificador de propriedade. Mantendo constantes as condições de processamento, o teor e o tipo de catalisador, foi investigada a influência de um agente de solvólise na despolimerização do PET. Os produtos foram avaliados por difração de raios-X a alto ângulo (WAXD) e análise termogravimétrica (TG/DTG). A mudança nos curvas de WAXD e o deslocamento da temperatura de máximo de degradação sugeriram que as ligações ésteres do PET foram quebradas sendo as porções glicol-etilênicas substituídas por grupamentos hidroxilas terminais do álcool multifuncional, por uma reação de transesterificação. A estrutura química do novo éster foi denominada “*polímero de estrutura estrela*”.

Palavras-chave: PET, alcoólise, oligômero, reciclagem, mistura reativa

Depolymerization of post-consumer PET with multifunctional alcohol through melt processing

The purpose of this study was to prepare oligomers from post-consumer PET with multifunctional alcohol, through melt processing, aiming to develop a new material, able to play a role as filler or property modifier. Maintaining constants the process conditions, content and kind of catalyst, the influence of the solvolysis agent on the PET depolymerization was investigated. The products were evaluated by wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and thermogravimetry (TG/DTG). The changes in the WAXD curves and the shift of the maximum degradation temperature suggested that the ester linkages were broken being the ethylene glycol moieties replaced with hydroxyl-terminal groups of the multifunctional alcohol, as result of a transesterification reaction. The chemical structure of the new ester was named “*star-branching polymer*”.

Keywords: PET, alcoholysis, oligomer, recycling, reactive blending

Introdução

O gerenciamento de resíduos poliméricos é uma prática importante nas economias preocupadas com o desenvolvimento sustentável. Os polímeros possuem elevado conteúdo energético, o que nos remete à sua reutilização, principalmente pelo fato de serem oriundos de material fóssil. A reciclagem de plástico, além de diminuir a dependência pelo petróleo, economiza cerca de 70% de energia, considerando todo o processo desde a exploração da matéria prima primária até a formação do produto final. A reciclagem agrega benefícios diretos e indiretos para as indústrias, que já perceberam a necessidade de uma política empresarial de gestão ambiental através da melhoria contínua dos processos industriais. De um modo geral, os vasilhames de materiais poliméricos são os mais descartados, com vida útil muito pequena, em muitos casos apenas alguns dias. O consumo de garrafas de poli(tereftalato de etileno) (PET) no Brasil cresceu de forma avassaladora na última

década, seguindo a tendência mundial, como consequência de sua qualidade. No Brasil, seu consumo é superior a 350.000 toneladas/ano. Apenas 10% do PET reciclado é obtido por reciclagem química, também denominada terciária. A alcoólise (um termo mais amplo) e a glicólise (específico para glicol linear) são dois métodos de reciclagem terciária empregados em escala industrial, na presença de catalisadores. Estudos cinéticos dos efeitos do tipo de glicol, temperatura reacional, presença ou ausência de catalisador, morfologia do PET, tipo de processo de mistura, dentre outros, são fatores que vem sendo considerados no processo de glicólise de PET [1-9]. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um novo material através da despolimerização de PET reciclado com um álcool multifuncional, empregando processamento por fusão e um catalisador de esterificação para utilização deste plástico modificado como aditivo na melhoria de propriedades de novos materiais.

Experimental

Materiais e processamento

Poli(tereftalato de etileno) (PET), pós-consumo, sob a forma de flocos e Pentaeritritol, denominado neste trabalho de PENT, foram cedidos por CPR e Degussa S.A. Divisão Química, respectivamente. O PET pós-consumo na forma de flocos foi seco em estufa por cerca de 4 horas, a 120°C, para evitar degradação hidrolítica durante o processamento. Acetato de zinco, fabricado por J. T. Baker Chemical Co., foi utilizado como catalisador, sem prévia purificação. As misturas PET/PENT 100/0, 90/10, 75/25 e 30/70, contendo 0,05% de catalisador, foram processadas em misturador interno, Haake Rheocord 9000, a 60 rpm. O perfil de temperatura estipulado para todas as misturas foi de 270°C durante 10 minutos.

Difração de raios-X a alto ângulo (WAXD)

Para avaliar o perfil cristalográfico das misturas, após o processamento, foi utilizado um difratômetro de raios-X Rigaku, modelo Miniflex, com emissão de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operando em 40 KV e 30 mA. As condições de análise foram 2θ de 2 a 60°, resolução de 0,05° e taxa de varredura de 1°/minuto.

Análise Termogravimétrica/derivada (TG/DTG)

A estabilidade térmica das misturas, após processamento, foi avaliada em equipamento TA Q1000, a uma faixa de aquecimento de 30 a 700°C, razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de

nitrogênio com fluxo de 25 mL.min⁻¹. Das curvas de termogravimetria e das derivadas foram consideradas as temperaturas inicial, final e de máximo de degradação.

Resultados e Discussão

A reação dos flocos de PET pós-consumo com PENT originou produtos cujo aspecto foi dependente da proporção entre os reagentes. As misturas com maior proporção de PET (PET/PENT 90/10 e 75/25) apresentaram aspecto similar ao do PET, isto é, como um sólido duro e opaco. O produto da mistura rica em PENT (PET/PENT 30/70) era um sólido, macio, opaco e com coloração acastanhada.

Difração de raios-X a alto ângulo (WAXD)

A caracterização da estrutura cristalina dos materiais foi determinada por DRX com o objetivo de avaliar as mudanças ocorridas na região amorfa e cristalina dos materiais. Os planos cristalográficos de PET não-orientado, \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , podem ser observados em ângulos 2θ a 25.7°, 17.0° e 14.1°, respectivamente [8]. Para a mistura PET/PENT (90/10) foram observados planos cristalinos a 2θ igual a 26,9°, 23,3° e 18°. Para esta mistura não foram identificados os planos cristalográficos do PENT, indicando que o álcool poderia ter sido totalmente consumido durante a reação ou estar sobrepostos pelos picos do PET. A amostra apresentou o curva de WAXD e cristalinidade similar ao do PET. A mistura PET/PENT (75/25) apresentou planos cristalinos em 2θ a 27°, 24° e 19°. Nesta mistura, o plano cristalográfico \vec{b} praticamente não foi observado e a presença de um novo pico em 24° foi observada. Os picos em 14° e 17° do PET não foram mais observados. Os deslocamentos dos planos cristalográficos podem ser atribuídos às cadeias de PET de baixo peso molecular e também à formação do polímero ramificado. A amostra PET/PENT (30/70) mostrou planos cristalinos a 2θ igual a 26°, 24°, 19° e 17°. O perfil da curva é semelhante ao de PENT, indicando grande quantidade de produto não reagido. A sobreposição das curvas de WAXD (**Figura 1**) das misturas mostra as mudanças que ocorreram após o processamento de cada mistura. Há uma clara evidência de que o perfil cristalográfico da mistura é dependente do razão polímero/agente de despolimerização.

Análise Termogravimétrica/derivada (TG/DTG)

A curva de perda de massa do PET apresentou um único decaimento entre 412-460°C, com a temperatura de máximo de degradação em torno de 438°C, apresentando um resíduo incombustível

de 12%. A curva de degradação térmica do PENT ocorreu entre 250-300°C. A mistura PET/PENT (75/25) apresentou dois decaimentos; o primeiro refere-se à queima do PENT onde foi verificado que a temperatura de máximo de degradação ocorreu em 285°C; o segundo decaimento referiu-se à queima do PET. Na curva de perda de massa da mistura PET/PENT (30/70) foi possível observar dois máximos em 260°C e 313°C relacionados à queima de pentaeritritol. A seguir, observou-se um segundo decaimento relacionado à queima do PET com a temperatura de máximo de degradação ocorrendo em duas temperaturas diferentes, 453°C e 485°C.

A mudança na posição dos planos cristalográficos e o deslocamento na temperatura de máximo de degradação do PET nas misturas foram interpretados como sendo devido à reação de transesterificação entre os grupamentos éster do PET e os grupamentos hidroxila presentes na estrutura do PENT, conforme mostrado na **Figura 2**. Do ataque do grupamento hidroxila do álcool à carbonila do grupo éster do PET resultou uma nova ligação éster, formada por uma porção da cadeia do PET e o álcool, e a liberação da outra porção de cadeia PET, como oligoéster. Estrutura mono, di, tri ou tetra-substituída pode ser produzida conforme o grau de substituição dos grupamentos hidroxilas do álcool por cadeias de PET de menor massa molar. Neste estudo, o número de ramificações dependeu da razão polímero/agente de despolimerização. Um polímero com estrutura do tipo estrela “*star-branching polymer*” pode ser formada quando todas as hidroxilas do álcool forem substituídas por cadeias de PET de menor massa molar. Assim, as propriedades cristalográficas e térmicas dos produtos de reação entre o PET e o pentaeritritol são dependentes do grau de ramificação do novo éster.

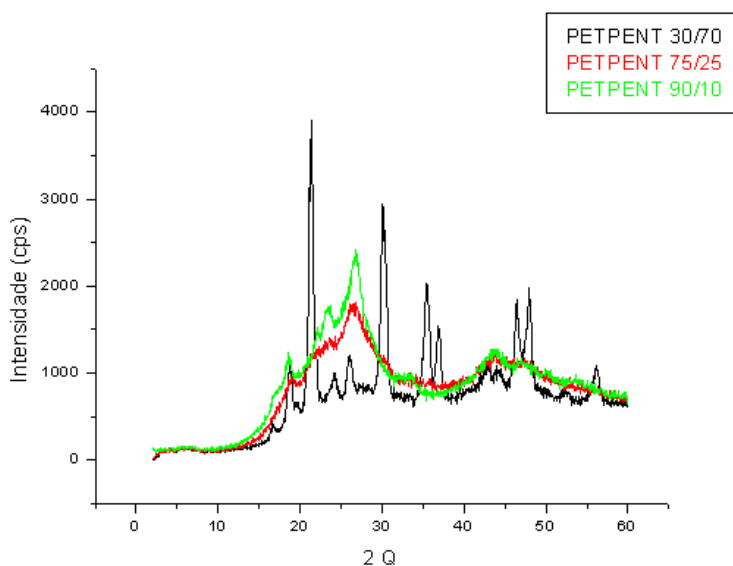


Figura 1 - Diffractogramas de raios-X das misturas PET/PENT nas proporções 90/10, 75/25 e 30/70

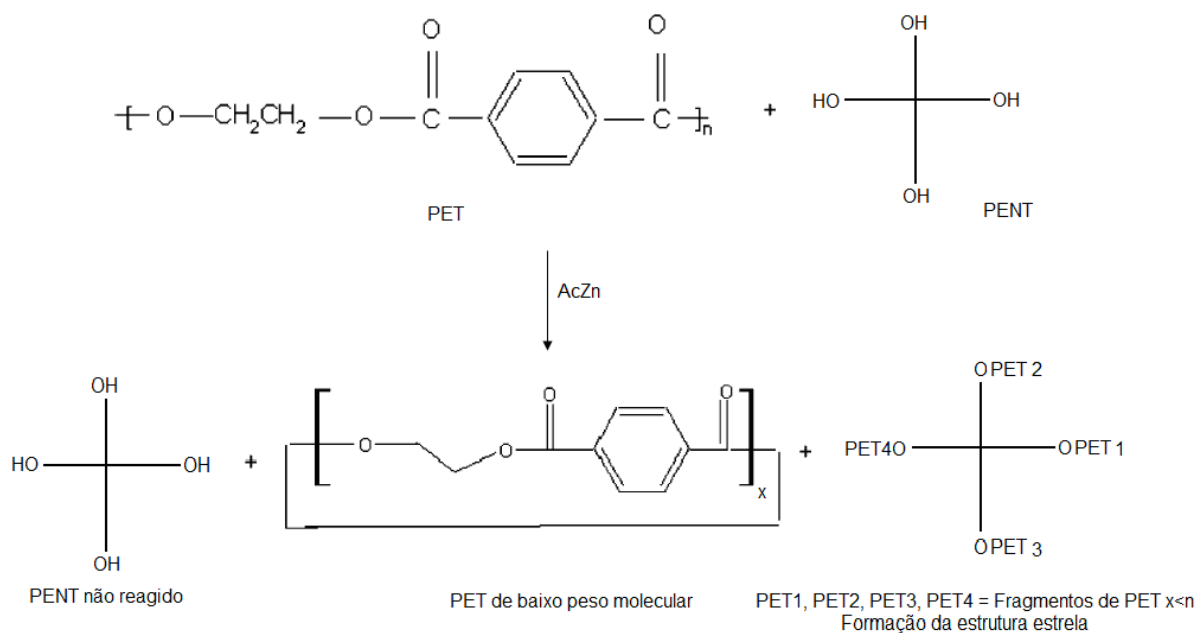


Figura 2 - Estruturas prováveis dos produtos da reação entre PET e Pentaeritritol

Conclusão

Nas condições experimentais utilizadas, o álcool multifuncional induziu o processo de despolimerização do PET. Em contrapartida, o catalisador de zinco promoveu a reação de transesterificação entre os fragmentos de PET de menor massa molar e o álcool, conduzindo à formação de copoliéster contendo segmentos de ácido tereftálico-glicol etileno e ácido tereftálico-pentaeritritol. O grau de substituição dos grupamentos hidroxila por cadeias de PET foi o responsável pelas mudanças observadas nas análises de WAXD e TG/DTG. Quando o grau de substituição é igual a quatro, uma estrutura polimérica do tipo estrela é formada, sendo denominada de *star-branching polymer*.

Agradecimentos

Os autores agradecem CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. N. D. Pingale; S. R. Shukla *Eur. Polym. J.* 2008, 44, 4151.
2. F. Pardal; G. Tersac, *Polym. Degrad. Stab.* 2006, 91, 2567.
3. F. Mahdi; A.A. Khan; H. Abbas, *C. Comp. Composites*, 2007, 29, 241.
4. V. Sinha; M.R. Patel; J.V. Patel *J. Polym. Environ.*, 2007, 15, 97.
5. G. Xi; M. Lu, C; Sun *Polym. Degrad. Stab.* 2005, 87, 117.
6. A. Jain; R.K. Soni *J. Polym. Res.* 2007, 14, 475.
7. L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Robert Krieger Publishing Company, New York, 1979.
8. P.S.C. Pereira, L.C. Mendes, M. L. Dias, L. Sirelli, *J. Therm. Anal. Cal.* 2007, 87, 667.
9. R.M.K. Prado; C.R. Nascimento; M.L. Dias *Prog. Rubber Plast. Recycl. Techn.* 2008, 24, 153.