



Reciclagem Química via Hidrólise do Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno)

Aline da Silva Alvarenga

Carolinne Ragazzi Piombini

Mauricio Dias Rodrigues Junior

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Dezembro de 2013

RECICLAGEM QUÍMICA VIA HIDRÓLISE DO POLI(2,5-FURANODICARBOXILATO DE ETILENO)

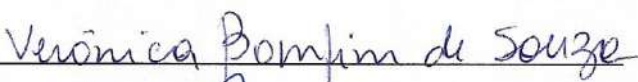
Aline da Silva Alvarenga

Carolinne Ragazzi Piombini

Mauricio Dias Rodrigues Junior

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

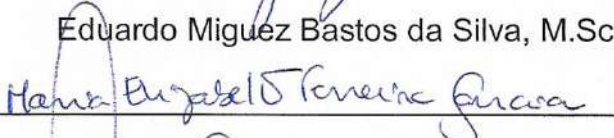
Aprovado por:



Verônica Bomfim de Souza Alves, D.Sc.



Eduardo Miguez Bastos da Silva, M.Sc.

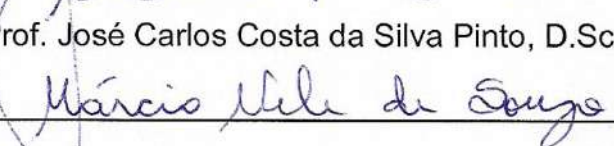


Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D.Sc.

Orientado por:



Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.



Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2013

Alvarenga, Aline da Silva; Piombini, Carolinne Ragazzi e Rodrigues Júnior, Mauricio Dias.

Reciclagem química via hidrólise do poli(2,5 - furanodicarboxilato de etileno)/
Aline da Silva Alvarenga, Carolinne Ragazzi Piombini e Mauricio Dias
Rodrigues Junior. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

xi, 63 p.;

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,
2013.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto e Márcio Nele de Souza

1. Poli(2,5 – furanodicarboxilato de etileno). 2. Hidrólise. 3. Massa molar. 4.
Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. José Carlos Costa da Silva Pinto e
Márcio Nele de Souza. I. Reciclagem química via hidrólise do poli(2,5 -
furanodicarboxilato de etileno).

“Viver é acalentar sonhos e esperanças,
fazendo da fé a nossa inspiração maior.

É buscar nas pequenas coisas,
um grande motivo para ser feliz!”

Mario Quintana

Agradecimentos

Agradecemos primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível. Ele nos deu forças para conquistar nossos desafios e iluminou nossos caminhos até aqui.

Às nossas famílias, pelo incentivo, carinho e por sempre estarem ao nosso lado nos momentos em que mais precisamos. Pelo estímulo em nossa escolha por uma profissão e, sobretudo, pelos valores e princípios ensinados.

Às pessoas que amamos, por entrarem em nossas vidas no momento certo, proporcionando alegrias nas horas em que estamos tristes, em especial Gabriel e Josimar.

Aos orientadores que nos proporcionaram a oportunidade de superar nossos limites, mostrando-nos que é possível.

Aos amigos do LMSCP/COPPE e do ENGEPOL/COPPE, pela ajuda e apoio nos momentos de dificuldade na realização dos testes no laboratório, em especial Fred, Rafael, Duda e Ranayara.

Aos laboratórios LMSCP/COPPE e ENGEPOL/COPPE, por fornecer a estrutura adequada para a realização da pesquisa.

À Escola de Química, por proporcionar um ensino de qualidade e formação profissional.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau de Engenharia Química.

RECICLAGEM QUÍMICA VIA HIDRÓLISE DO POLI(2,5 - FURANODICARBOXILATO DE ETILENO)

Aline da Silva Alvarenga

Carolinne Ragazzi Piombini

Mauricio Dias Rodrigues Junior

Dezembro, 2013

Orientadores: Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

O poli(2,5 – furanodicarboxilato de etileno), mais conhecido como PEF, é um polímero que pode ser obtido de fonte renovável e que vem sendo estudado com o intuito de construir uma alternativa à utilização do poli(tereftalato de etileno)-PET. O presente projeto tem como objetivo estudar a despolimerização do PEF, visando à obtenção do monômero por reciclagem química e a promoção do caráter sustentável desse material. Mostra-se nesse trabalho que o PEF pode ser despolimerizado por hidrólise básica em temperaturas relativamente brandas, permitindo o desenvolvimento de processos de reciclagem química para reaproveitamento do material oriundo do pós-consumo.

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
I. Introdução	1
II. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Polímeros	3
2.1.1. Breve Histórico	3
2.1.2. Algumas Definições	7
2.1.3. Características e Propriedades	12
2.1.3.1. Propriedades Mecânicas	12
2.1.3.2. Propriedades Térmicas	13
2.1.3.3. Propriedades Elétricas	14
2.1.3.4. Propriedades Ópticas	14
2.1.3.5. Propriedades Químicas	15
2.1.3.6. Propriedades Físico-químicas	16
2.1.4. Síntese de Polímeros	17
2.1.4.1. Polimerização em Etapas ou Policondensação	17
2.1.4.2. Polimerização em Cadeia ou Poliadição	18
2.1.5. Processos de Polimerização	19
2.1.5.1. Polimerização em Massa	19
2.1.5.2. Polimerização em Solução	20
2.1.5.3. Polimerização em Suspensão	20
2.1.5.4. Polimerização em Emulsão	21
2.1.5.5. Outros Processos	22
2.2. Poli(tereftalato de etileno) - PET	22

2.3.	Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) - PEF	25
2.4.	Reciclagem	29
2.5.	Reciclagem Química do PET	31
2.6.	Hidrólise do PET e do PEF	36
2.7.	Comentários.....	37
III.	Materiais e Métodos	38
3.1.	Materiais.....	38
3.2.	Métodos	39
3.2.1.	Testes Preliminares e Hidrólise do PEF	39
3.2.2.	Solubilidade do Ácido 2,5 furanodicarboxílico – FDCA.....	41
3.2.3.	Simulação de um Processo Industrial.....	43
3.3.	Caracterização em Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	45
3.4.	Caracterização em ZETASIZER NANO	46
IV.	Resultados e Discussão	47
4.1.	Caracterização do PEF	47
4.2.	Testes Preliminares de Hidrólise.....	48
4.3.	Testes de Solubilidade	54
4.4.	Testes em Reator.....	55
V.	Conclusão.....	57
VI.	Referências Bibliográficas	58

Índice de Figuras

Figura 1: Importância Relativa dos Materiais ao longo do Tempo.....	4
Figura 2: Evolução da Produção Brasileira de Resinas Poliméricas, em Milhares de Toneladas.....	5
Figura 3: Evolução da Produção Brasileira de Resinas Poliméricas, em Bilhões de Reais.....	6
Figura 4: Evolução do Consumo da Resina PET no Brasil	6
Figura 5: Distribuição Relativa do Consumo de Plásticos no Brasil	7
Figura 6: Diferentes Arquiteturas Moleculares de Cadeias Poliméricas.....	9
Figura 7: Exemplo de Reação de Policondensação	18
Figura 8: Síntese do Polietileno (PE)	18
Figura 9: Cadeia Petroquímica do Plástico	23
Figura 10: Esquema de Síntese do PET.....	24
Figura 11: Derivados Furânicos de Primeira Geração Obtidos Diretamente da Biomassa.....	26
Figura 12: Compostos Químicos Derivados dos Produtos Químicos de Base.....	27
Figura 13: Compostos Químicos Envolvidos na Síntese do PEF.....	27
Figura 14: Estrutura Química do PEF	28
Figura 15: Amostra de PEF.....	28
Figura 16: Hidrólise Ácida do PET.....	32
Figura 17: Hidrólise Básica do PET.....	32
Figura 18: Reação Geral de Aminólise.....	33
Figura 19: Frasco de Vidro Usado em Testes de Hidrólise.....	39
Figura 20: Sistema Inicial Utilizado para Realizar as Reações.....	40

Figura 21: Sistema Utilizado para Realizar Testes de Solubilidade.	42
Figura 22: Matéria-prima de FDCA.	42
Figura 23: Distribuição de Tamanho de Partículas do FDCA por espalhamento de luz.	42
Figura 24: Sistema Usado para Simular um Processo Industrial de Hidrólise.	43
Figura 25: Pote Autoclavável Usado na Simulação de um Processo Industrial.	44
Figura 26: Distribuição de Massas Molares Característico do PEF nas Duas Primeiras Etapas.	47
Figura 27: Distribuição de Massas Molares Característico do PEF Após a Policondensação.	48
Figura 28: Distribuição de Massas Molares do PEF para Tratamento Feito em Solução Aquosa Ácida.....	49
Figura 29: Distribuição de Massas Molares do PEF para Tratamento Feito em Solução Aquosa Neutra.	49
Figura 30: Distribuição de Massas Molares do PEF para Tratamento Feito em Solução Aquosa Básica.....	50
Figura 31: Evolução da Massa Molar Ponderal Média Durante os Ensaio de Degradação Ácida, Básica e Neutra.....	51
Figura 32: Solubilidade do FDCA nos Meios Aquosos Ácido, Básico e Neutro	54

Índice de Tabelas

Tabela 1: Quantidades Utilizadas no Preparo das Soluções Hidrolíticas.	40
Tabela 2: Valores Característicos do PEF.	48
Tabela 3: Massas Molares Médias dos Produtos de Hidrólise Ácida em Diferentes Tempos de Reação.	52
Tabela 4: Massas Molares Médias dos Produtos de Hidrólise Alcalina em Diferentes Tempos de Reação.	52
Tabela 5: Massas Molares Médias dos Produtos de Hidrólise Neutra em Diferentes Tempos de Reação.	53
Tabela 6: PH da Fase Aquosa ao Longo do Tempo.	55

I. Introdução

Atualmente os polímeros encontram aplicações na maior parte das áreas associadas à vida. No entanto, a grande maioria desses materiais, como o poli(tereftalato de etileno) – PET, é produzida a partir de produtos derivados da nafta, que é obtida do processo de refino do petróleo (ABIPET, 2010).

O petróleo é o recurso natural não renovável mais importante da vida moderna. Contudo, uma vez consumido, não é possível devolvê-lo no seu estado original à natureza. O principal motivo que torna o petróleo o recurso natural mais importante é o fato de ser a principal fonte de energia (AKCELRUD, 2007) e de matéria-prima para a produção de inúmeros produtos e componentes essenciais à vida cotidiana, como a gasolina, o gás natural, plásticos diversos, entre outros (MANO, 2000).

A possibilidade da extinção das jazidas de petróleo e o aumento da conscientização ambiental fez com que houvessem maiores incentivos e investimentos para o desenvolvimento de novos produtos, com propriedades semelhantes às dos derivados do petróleo, porém mais sustentáveis e oriundos de fontes renováveis de biomassa e energia (CANEVAROLO JR, 2006). Além disso, também cresceu a preocupação com a geração de rotas para reciclagem dos materiais utilizados, com o objetivo de reduzir a necessidade da exploração e utilização do petróleo para fabricação de novos produtos (CANEVAROLO JR, 2003).

O PET é um material plástico oriundo da indústria do petróleo, essencial para a fabricação de fibras, filmes e embalagens de bebidas carbonatadas (ABIPET, 2010). Contudo, o descarte e reciclagem do PET pós-consumo constitui importante problema ambiental.

Atualmente o Brasil apresenta o processo de reciclagem do PET por via mecânica, química e energética (ABIPET, 2010). O principal motivo do sucesso para a reciclagem do PET é a vasta gama de aplicações desses materiais,

abrangendo principalmente a indústria têxtil e a indústria de embalagens, e a fácil reciclagem química dos monômeros por hidrólise (ROMÃO, 2009).

Como o PET é um derivado do petróleo, procuram-se polímeros alternativos, como o poli(2,5 – furanodicarboxilato de etileno) – PEF, que possui várias propriedades e características semelhantes às do PET e pode ser sintetizado a partir do processamento da biomassa (GOMES, 2009). Contudo, como o PEF é um composto polimérico relativamente novo, existem poucas informações disponíveis a seu respeito. Por esse motivo, e por causa da semelhança de várias propriedades físico-químicas com as propriedades do PET, é possível admitir a degradabilidade do PEF por meio de processos de hidrólise (em meio neutro, alcalino ou ácido), que pode potencializar a reciclagem química do PEF e reforçar o caráter sustentável dessa resina.

O principal objetivo do presente trabalho é avaliar a degradabilidade do PEF por hidrólise em meio aquoso ácido, neutro e alcalino, visando o futuro desenvolvimento de processos de reciclagem dessas resinas em unidades industriais reais. Esses resultados podem reforçar o caráter ambientalmente correto e sustentável dessas resinas em futuras aplicações.

Esse documento está organizado na forma descrita a seguir. No Capítulo 2 encontram-se informações gerais sobre polímeros, descrevendo-se algumas definições, as principais características, os diversos métodos de síntese e os processos de polimerização, além de algumas informações mais específicas sobre o PET e o PEF, como os tipos de reciclagem e as metodologias de hidrólise do PET e PEF. No Capítulo 3 são descritos os materiais e os métodos de análise usados nesse trabalho, além de ser feita a caracterização da matéria-prima processada. No Capítulo 4 são encontrados os resultados e é feita a avaliação dos mesmos. No Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões, sendo que as referências bibliográficas são apresentadas no Capítulo 6.

Esse trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Polímeros ENGEPOL, do COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

II. Revisão Bibliográfica

2.1. Polímeros

Inicialmente são apresentados um breve histórico e alguns conceitos fundamentais relacionados a polímeros, envolvendo dados de produção, estruturas moleculares, propriedades e características que fazem com que as resinas poliméricas difiram dos demais materiais que existem na natureza. Discutem-se também os principais motivos que tornam os materiais poliméricos tão importantes e presentes em nossas vidas.

2.1.1. Breve Histórico

A palavra polímero é utilizada para classificar macromoléculas de elevada massa molar (na faixa típica de 10^4 a 10^6 g/gmol) e de grande complexidade estrutural, constituída a partir de unidades menores, denominados meros. A palavra monômero é utilizada para designar o composto químico que dá origem ao polímero, sendo que nem sempre a composição centesimal do polímero é igual à do monômero, dependendo do tipo de reação envolvida na síntese do polímero (SILVA, 2003).

Já faz muito tempo que as sociedades humanas se beneficiam da utilização dos polímeros (Figura 1). Por exemplo, a borracha natural já era utilizada para fazer bolas e outros objetos por sociedades primitivas das Américas (HOSLER *et al.*,1999). Com a evolução da tecnologia, o homem passou a usar o plástico e a borracha de forma cada vez mais intensiva. Primeiramente, novos produtos foram desenvolvidos a partir de polímeros, ceras, borrachas e resinas naturais. No século XIX, ocorreu o desenvolvimento dos materiais plásticos modernos, produzidos a partir de reações químicas entre monômeros e conduzidas em ambiente controlado (OLIVEIRA, 2012).

Contudo, o desenvolvimento comercial dos plásticos modernos se deu efetivamente no início do século XX, com o aparecimento de pelo menos quinze novos tipos de polímeros, sintetizados por variadas motivações práticas e industriais nesse período (ANDRADY, 2009).

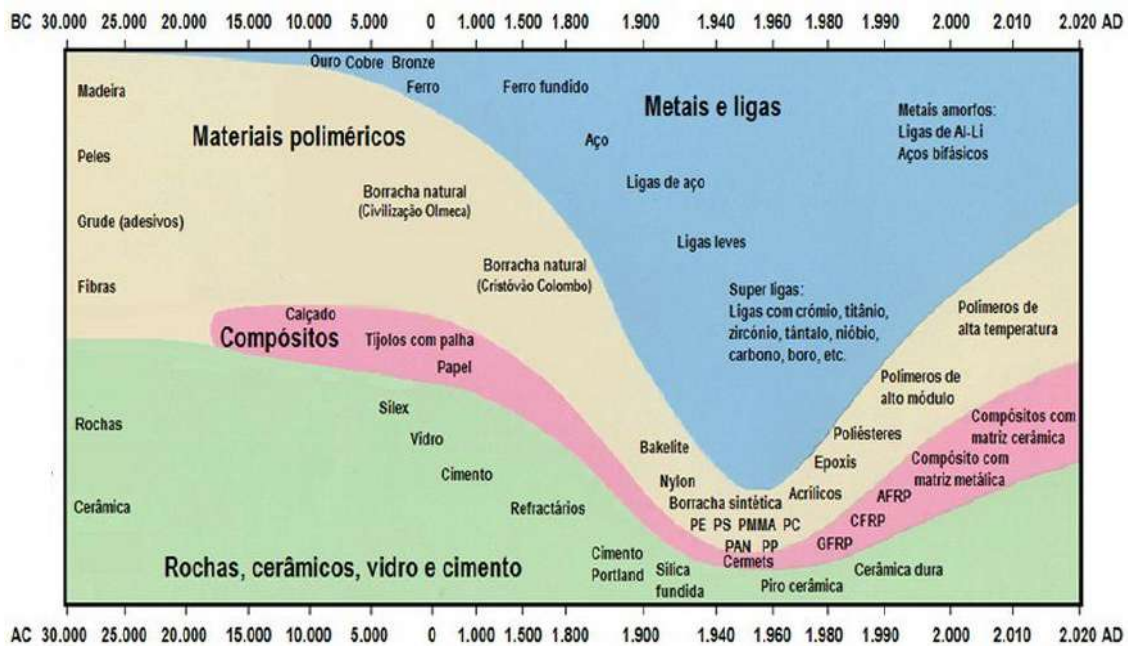


Figura 1: Importância Relativa dos Materiais ao longo do Tempo (CTB, 2010).

A evolução da indústria de polímeros proporcionou muitos benefícios à sociedade, trazendo facilidades e praticidade à vida moderna. A partir deles, foi possível criar centenas de tipos de materiais que estão presentes em todos os setores e que encontram as mais variadas aplicações na construção civil, na indústria química, na saúde, na agricultura, na indústria automobilística, na indústria eletroeletrônica, na medicina e que podem ser encontrados em embalagens para comidas e bebidas, utensílios de limpeza, roupas, etc (SILVA, 2003). O mundo dos polímeros evoluiu de tal forma, que a produção mundial desses materiais cresceu de 1,7 milhão de toneladas, em 1950, para 265 milhões de toneladas, em 2010 (OLIVEIRA, 2012). Este dado mostra a importância irrefutável destes materiais no cotidiano.

A Figura 2 mostra a evolução dos dados de produção brasileira de plásticos, enquanto a Figura 3 mostra a significação financeira desse mercado. Observa-se crescimento de produção superior a 20% nos últimos 5 anos, equivalente ao crescimento de quase 50% em valor no mesmo período. A Figura 4 apresenta o crescimento do consumo de resinas PET no Brasil, ao passo que a Figura 5 mostra a distribuição relativa do consumo por tipo de polímero. Percebe-se que o consumo do PET representa cerca de 5% do consumo brasileiro de plásticos, sendo que o mercado de PET cresce a taxas de cerca de 10% ao ano, muito superior ao crescimento médio da economia brasileira no mesmo período.

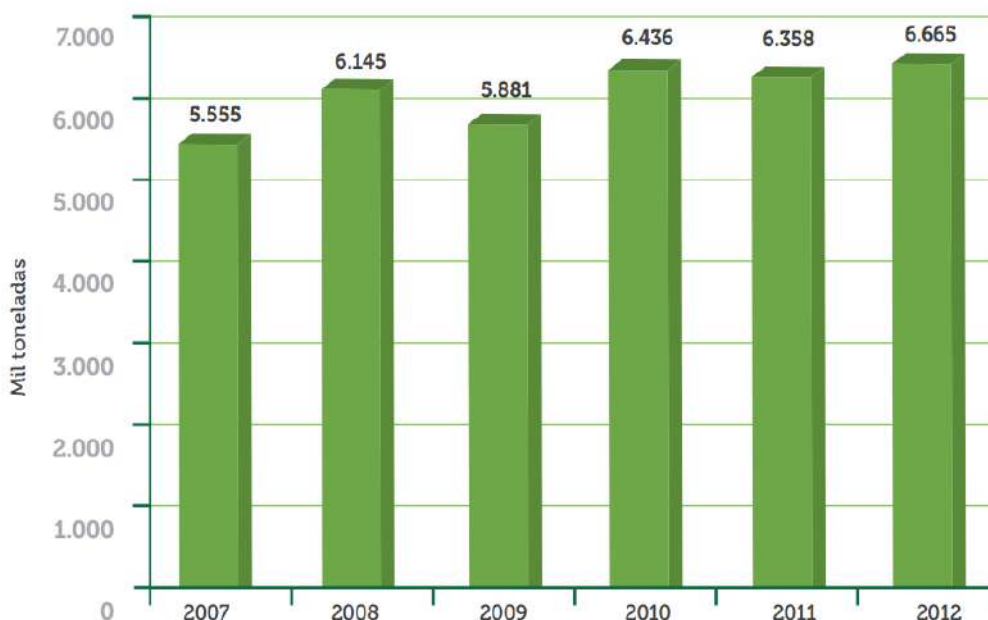


Figura 2: Evolução da Produção Brasileira de Resinas Poliméricas, em Milhares de Toneladas (ABIPLAST, 2013).

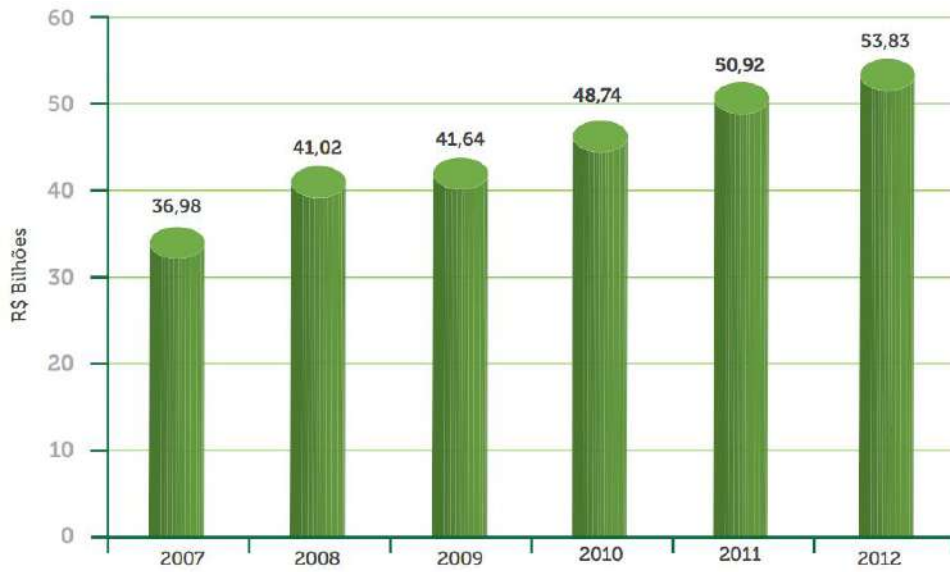


Figura 3: Evolução da Produção Brasileira de Resinas Poliméricas, em Bilhões de Reais (ABIPLAST, 2013).

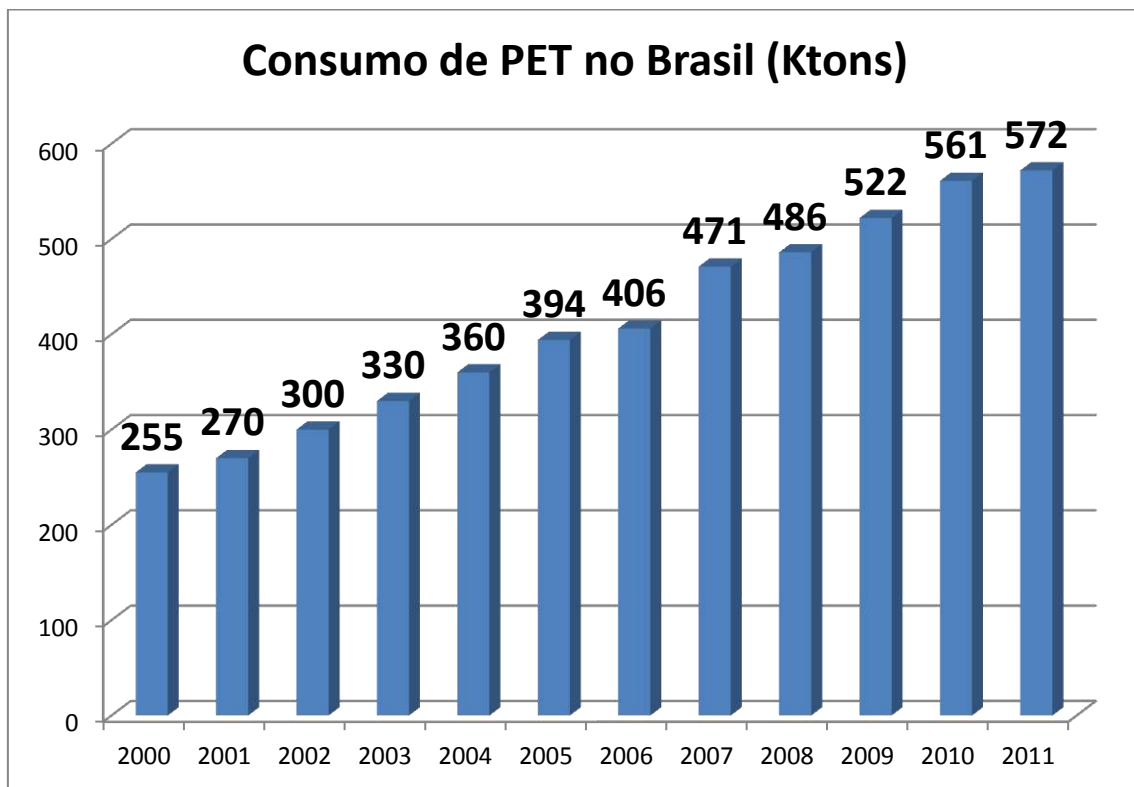


Figura 4: Evolução do Consumo da Resina PET no Brasil (ABIPET, 2010).

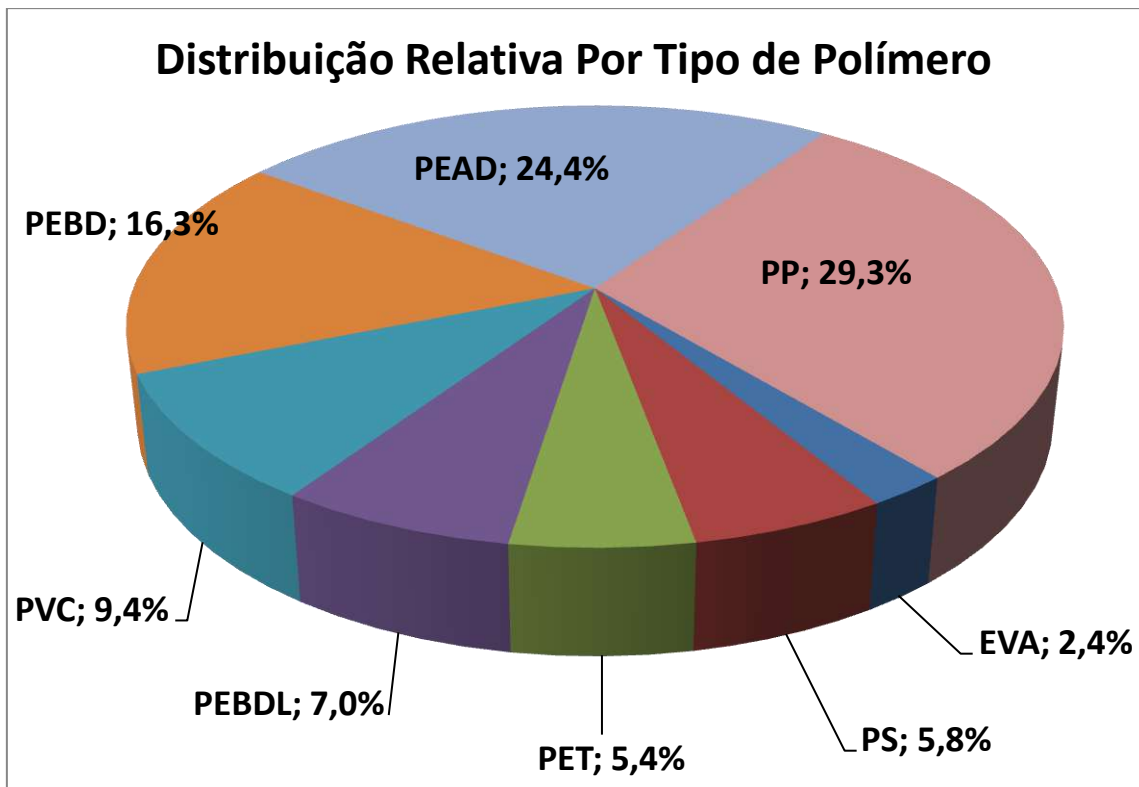


Figura 5: Distribuição Relativa do Consumo de Plásticos no Brasil (ABIQUIM, 2012).

2.1.2. Algumas Definições

Vários critérios podem ser aplicados para classificar os materiais poliméricos, como a origem, o tipo de monômero, a estrutura molecular, a aplicação, a morfologia no estado sólido, dentre outros (CANEVAROLO JR, 2006). Citam-se a seguir algumas dessas classificações propostas.

- Classificação Quanto a Origem

Polímeros naturais são os materiais poliméricos encontrados normalmente na natureza, como a seda, o algodão, a borracha natural, a lã, a celulose, o linho, dentre outros. Os polímeros artificiais, semissintéticos ou naturais modificados são os materiais naturais que apresentam certo grau de transformação química, sem modificação drástica de estrutura ou composição,

como a borracha natural clorada, a nitrocelulose e o triacetato de celulose. Os polímeros sintéticos são os polímeros produzidos por meio de reações de polimerização de monômeros, como o PET, o polipropileno (PP), o poli(cloreto de vinila) (PVC), a borracha de estireno e butadieno (SBR), dentre outros.

- Classificação Quanto ao Tipo de Estrutura Química:

Homopolímeros são materiais formados pela repetição de somente um tipo de mero. Exemplos clássicos são o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), que apresentam estrutura: $\sim(A-A-A-A-A)\sim_n$. Copolímeros são polímeros constituídos pela repetição de diferentes meros, caracterizando uma cadeia heterogênea. Exemplos típicos são a borracha sintética de estireno e butadieno (SBR), a borracha nitrílica de acrilonitrila e butadieno (NBR), dentre outros, que apresentam estrutura simplificada na forma: $\sim(A-B-A-B-A-B)\sim_n$.

- Classificação Quanto ao Grupo Funcional dos Meros que Constituem o Polímero:

Poliolefinas são hidrocarbonetos saturados de alta massa molar. Poliésteres são polímeros formados pela esterificação de um ácido dicarboxílico e um diálcool. Poliéteres são éteres de alta massa molar com estrutura genérica: $(R_1-O-R_2)_n$. Poliamidas são polímeros formados pela condensação de um ácido dicarboxílico com uma diamina. Polímeros celulósicos são aqueles derivados de celulose. Polímeros acrílicos são aqueles produzidos a partir do ácido acrílico ($H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$) e seus derivados.

- Classificação Quanto à Arquitetura Molecular:

Polímeros lineares são aqueles em que a cadeia do polímero é isenta de ramificações (Figura 6). Estruturas lineares são usualmente formadas por monômeros bifuncionais. Polímeros reticulados ou cruzados são aqueles em que as cadeias poliméricas estão ligadas entre si por meio de ligações covalentes e possuem estrutura tridimensional (Figura 6). Polímeros ramificados são aqueles em que a cadeia apresenta ramificações laterais (Figura 6).

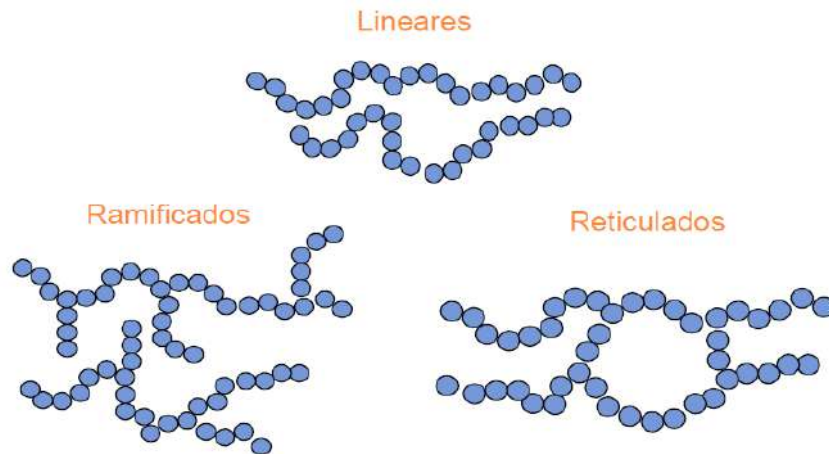


Figura 6: Diferentes Arquiteturas Moleculares de Cadeias Poliméricas.

- Classificação Quanto à Aplicação, de Acordo com a Fusibilidade e Comportamento Mecânico:

Plásticos são polímeros sólidos na temperatura ambiente e que, quando submetidos a aumento de pressão e temperatura, amolecem e podem ser moldados. Uma vez que as condições de aumento de pressão e temperatura cessem, o material endurece e mantém a forma do molde. Esses materiais podem ser divididos em 2 grupos genéricos. Os termoplásticos podem ser amolecidos e remoldados diversas vezes, por apresentarem transformações físicas reversíveis. Esses materiais são caracterizados pela presença de ligações químicas fracas entre as cadeias (ligações de Van der Waals), facilmente rompíveis, permitindo a transformação reversível. Exemplos clássicos são as resinas de polietileno (PE) e de polipropileno (PP), dentre outros. Os termorrígidos possuem estrutura final tridimensional e ligações cruzadas fortes entre as moléculas, não sendo possível o amolecimento pelo calor depois que são fabricados. Por isso, a produção de termorrígidos ocorre normalmente em uma única etapa, já que se tornam rígidos acima de uma determinada temperatura e são infusíveis e insolúveis. Exemplos clássicos são as resinas baquelite, epoxídicas, fórmicas, poliuretanas, dentre outras. Elastômeros são compostos caracterizados por moléculas grandes e flexíveis, com características de elasticidade na temperatura ambiente, possibilitando a

deformação sob uma força. Quando a força é cessada, o material tende a retornar a sua estrutura inicial. Exemplos clássicos de elastômeros são a borracha natural e artificial, o neoprene, dentre outros. Fibras são polímeros com grande resistência à deformação por tração mecânica, caracterizadas pela elevada relação comprimento/diâmetro e muito utilizada para a fabricação de fios. Exemplos clássicos são as poliamidas, os poliésteres, o algodão, a seda, a celulose, o PET, dentre outros.

- Classificação Quanto à Morfologia no Estado Sólido:

Materiais amorfos são aqueles em que as moléculas estão distribuídas de forma aleatória e entrelaçada, apresentando por isso aparência quase sempre transparente. Materiais semicristalinos são aqueles em que as moléculas apresentam uma distribuição mais regular, normalmente presente em estruturas lineares. Esses materiais possuem normalmente característica mais rígida, mecanicamente mais resistente e aparência opaca (CANEVAROLO JR, 2003).

Polímeros são também caracterizados de acordo com a massa molar e a distribuição de massas molares. Como o crescimento das cadeias poliméricas é quase sempre aleatório, as resinas poliméricas são misturas de cadeias de vários tamanhos; por isso, as massas molares de resinas poliméricas não podem ser obtidas da mesma forma que nas substâncias puras, devendo ser caracterizadas por meio de médias numéricas (M_n) e ponderais (M_w).

A massa molar numérica média (M_n) é definida em termos do número de moléculas presentes no meio, independentemente da estrutura, como mostrado na Equação 1, em que n_i é o número de moléculas com massa molar M_i .

Equação 1: Massa Molar Numérica Média (M_n)

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \times M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (1)$$

A massa molar ponderal média (M_w) é definida em termos das massas das moléculas presentes no meio, como definido na Equação 2, em que m_i é a massa total de moléculas com massa molar M_i .

Equação 2: Massa Molar Ponderal Média (M_w)

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i \times M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \times M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \times M_i} \quad (2)$$

Devido ao fato de existirem moléculas de diferentes tamanhos em uma determinada resina, as cadeias apresentam diferentes massas e duas resinas com uma mesma estrutura química e uma mesma massa molar média podem apresentar distribuições de massas molares diferentes. O índice de polidispersão de um polímero caracteriza o grau de distribuição das massas molares, sendo definida da forma demonstrada na Equação 3.

Equação 3: Índice de Polidispersão de um Polímero

$$P = \frac{M_w}{M_n} \quad (3)$$

P é uma medida relativa de variância da distribuição de massas molares (MANO, 1999). O valor de P é sempre maior do que 1, sendo que para valores de $P < 2$, a distribuição é usualmente dita estreita, enquanto que para $P > 2$, a distribuição é dita larga. Além disso, quanto maior o valor de P, mais heterogêneas são as massas molares das moléculas que compõem o polímero (MANO, 1999).

2.1.3. Características e Propriedades

2.1.3.1. Propriedades Mecânicas

As principais propriedades e características normalmente associadas a materiais poliméricos são propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas. Entende-se como propriedades mecânicas aquelas propriedades que determinam a resposta dos materiais às forças a que são submetidas. Tais propriedades são caracterizadas em termos da capacidade desses materiais suportarem deformações reversíveis e irreversíveis e resistirem à fratura (HIGGINS, 1982).

Os polímeros quase sempre apresentam pequena resistência à tração, normalmente muito inferior a dos metais e ligas metálicas, com exceção das fibras (CALLISTER, 2002). As borrachas ou elastômeros possuem grande capacidade de aumentar o comprimento, quando tracionados, antes da ruptura. O alongamento pode chegar a valores de cerca de 900%, no caso da borracha natural. Os termorrígidos são também caracterizados por maiores resistências à compressão e flexão do que os termoplásticos, embora também inferiores às dos convencionais materiais de engenharia. A resistência à flexão é próxima às dos materiais cerâmicos, exceto no caso de borrachas ou elastômeros, que não é significativa. Outra característica importante dos termorrígidos é a elevada dureza, ou alta resistência à penetração ou risco, devido à existência de ligações cruzadas. A presença de aditivos pode alterar drasticamente as propriedades dos polímeros, tornando-os mais flexíveis ou tenazes. Polímeros normalmente apresentam alta resistência ao impacto, principalmente no caso dos policarbonatos e polietilenos. Na grande maioria dos casos, os polímeros apresentam resistência ao impacto abaixo dos valores encontrados nos metais e acima do encontrado para vidros e materiais cerâmicos (AKCELRUD, 2007).

2.1.3.2. Propriedades Térmicas

Os polímeros apresentam facilidade de processamento porque a temperatura de aquecimento para modelagem das peças é relativamente baixa (250-400°C). Esses materiais são maus condutores de calor e suas características térmicas são quase sempre avaliadas com auxílio de propriedades térmicas específicas.

O calor específico (C_p) é uma grandeza intensiva que mensura a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de determinado material em um grau centígrado. Os plásticos apresentam C_p na faixa de 0,2 a 0,5 cal/g°C, enquanto metais apresentam C_p ao redor de 0,1 cal/g°C e a água tem C_p de 1,0 cal/g°C (CTB, 2010).

A condutividade térmica (K) é uma característica específica de cada material que quantifica a capacidade de um determinado material conduzir calor. Enquanto a prata apresenta K de 426 W/m.K, a água apresenta K de 0,61 W/m.K e a espuma de poliestireno e o polipropileno apresentam K respectivamente iguais a 0,033 W/m.K e 0,25 W/m.K (FÍSICA NET, 2012). Isso ilustra as excelentes propriedades isolantes dos plásticos.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é o valor médio de temperatura em que as cadeias poliméricas na fase amorfa do polímero adquirem mobilidade; ou seja, abaixo da T_g , as cadeias de polímero permanecem essencialmente rígidas. Borrachas possuem T_g usualmente inferior à temperatura ambiente, enquanto a maior parte dos polímeros possui T_g ao redor de 110°C (CANEVAROLO JR, 2006).

A temperatura de fusão cristalina (T_m) é o valor médio de temperatura em que as regiões cristalinas do material desaparecem durante o aquecimento. Neste ponto, as regiões ordenadas do polímero são destruídas e fundem. Essa temperatura está relacionada com a mudança do estado sólido e a mudança pronunciada das propriedades mecânicas. Os termorrígidos não apresentam

Tm definida, carbonizando por aquecimento antes de fusão ou amolecimento (CANEVAROLO JR, 2006).

2.1.3.3. Propriedades Elétricas

Os polímeros são normalmente classificados como materiais isolantes e maus condutores de eletricidade. Contudo, há exceções notáveis que constituem a classe dos polímeros condutores (CALLISTER, 2002). As características dos materiais são usualmente reportadas em termos de propriedades elétricas, que são também função da temperatura.

A rigidez dielétrica é a medida da tensão elétrica que um material suporta antes de perder suas propriedades isolantes, sendo usada para definir o grau com que um material é isolante. Nos polímeros, cerâmicas e vidro, a rigidez dielétrica está na faixa de 10-40 V/mm (CALLISTER, 2002).

A resistividade volumétrica mede a resistência de materiais isolantes à passagem da corrente elétrica. Os polímeros são maus condutores e possuem valores de resistividade volumétrica próximos à de cerâmicas e vidros, com exceção da família de polímeros condutores.

A constante dielétrica é uma característica correlacionada com a energia eletrostática que pode ser armazenada em um capacitor que usa o material de referência como dielétrico. As constantes dielétricas dos polímeros são muito baixas, inferiores às dos materiais cerâmicos e vidro (MANO, 2000).

2.1.3.4. Propriedades Ópticas

Os polímeros amorfos ou com baixa cristalinidade normalmente apresentam alta transparência, sendo que a presença de inclusões ou cristalitos leva à semitransparência, pois a presença de partículas espalha os

feixes de luz (AKCELRUD, 2007). O aumento da cristalinidade do material torna o polímero mais semitransparente, chegando a ponto de tornarem-se translúcidos ou opacos (CALLISTER, 2002). A transparência é uma propriedade fundamental em muitas aplicações importantes, como na indústria de embalagens.

2.1.3.5. Propriedades Químicas

Os polímeros possuem característica resistência à oxidação (AKCELRUD, 2007), principalmente nos compostos formados por ligações saturadas, como nas poliolefinas (PP, PE). Essa propriedade é muito importante para aplicações que expõem o material ao ambiente natural. No caso das borrachas, em que existem muitas ligações insaturadas, a oxidação pode ocorrer nessas ligações, levando à quebra das ligações e consequente amolecimento e redução de resistência mecânica.

O oxigênio presente no ar é capaz de degradar quimicamente o material, principalmente em altas temperaturas, envolvendo complexas reações do tipo radicais livres, que levam à quebra das ligações químicas (CALLISTER, 2002). Essas alterações são responsáveis pela mudança de cor do material. Alguns polímeros clorados, como o poli(cloreto de vinilideno) e o PVC, são mais sensíveis à degradação térmica pela presença de ligações covalentes entre o cloro e o carbono (MANO, 2000).

A resistência à água é usualmente verificada em termos da quantidade de umidade absorvida pelo material, resultando na formação de fraturas na superfície e alterando as demais propriedades, além de prejudicar a aplicação em diversos segmentos (MANO, 1999). Normalmente, materiais poliméricos apresentam boa resistência à água.

A solubilidade dos polímeros varia muito, de acordo com a composição e a interação com o solvente. A quantidade de lacunas preenchidas da rede estrutural do material pelas moléculas do solvente pode variar, de acordo com

a maior ou menor afinidade do material com o solvente. Esse fenômeno pode gerar interações e causar variações de propriedades físico-químicas relevantes do material. Termorrígidos são insolúveis nos solventes usuais e a solubilidade de resinas poliméricas costuma cair com o aumento das massas molares (MANO, 2000). Não é possível estabelecer uma regra geral para solubilidade dos materiais poliméricos no meio solvente sem considerar a estrutura química do sistema.

O aquecimento de um material polimérico pode levar a modificações físicas e químicas, podendo levar até a degradação total do material. A combustão total de polímeros não gera cinzas, sendo que as taxas de combustão variam de acordo com a composição. Nos casos de polímeros com presença de anéis aromáticos e ausência de cadeias parafínicas, ocorre a diminuição da inflamabilidade, à medida que a combustão avança, com a formação de um resíduo negro e emissão de pouca fumaça. Os materiais termorrígidos, como as resinas fenólicas, apresentam maior dificuldade de combustão; por isso, são costumeiramente usados na confecção de peças para uso elétrico. Além disso, a presença de grupos do tipo éster favorece a liberação de gás carbônico por aquecimento, contribuindo para a redução da chama (SILVA, 2003).

2.1.3.6. Propriedades Físico-químicas

O espaço intermolecular presente na estrutura dos polímeros é consideravelmente grande, o que proporciona uma densidade relativamente baixa, de cerca de 1g/cm^3 . Essa característica também permite uma maior difusividade e permeabilidade de gases e vapores através dos filmes plásticos, principalmente no caso das regiões amorfas, em que as cadeias estão mais afastadas. Nas regiões com maior cristalinidade, ocorre redução de permeabilidade. Essa propriedade também depende da composição do polímero e é muito importante para a aplicação em embalagens, como no caso

do PET, para o setor de alimentos, e da borracha, na utilização em câmaras de ar de pneus.

2.1.4. Síntese de Polímeros

Em 1929, Carothers propôs uma metodologia de classificação de materiais poliméricos que depende do método de síntese e do mecanismo de reação. Carothers propôs que as sínteses podem ocorrer por adição ou condensação, posteriormente classificadas por Fleury como síntese por cadeia ou em etapas (MANO, 1999). Para que a síntese de um polímero ocorra, é necessário que as moléculas reagentes possuam pelo menos dois sítios ativos (polimerização em etapas ou por condensação) ou que a reação resulte na formação de um centro ativo capaz de que reagir com a molécula de monômero de forma sucessiva, permitindo o crescimento da cadeia polimérica (polimerização por adição ou em cadeia) (CANEVAROLO JR, 2003).

2.1.4.1. Polimerização em Etapas ou Policondensação

A reação de polimerização em etapas ou policondensação consiste na condensação sucessiva de grupos funcionais reativos existentes nos monômeros iniciais, levando ao crescimento do tamanho da cadeia até a finalização da reação. Um exemplo é a reação de um diácido com um glicol (diálcool), gerando como produto um éster e água, como mostrado na Figura 7. Esse é o mecanismo usual da preparação do PET, de poliamidas, de policarbonatos (PC), dentre outros.

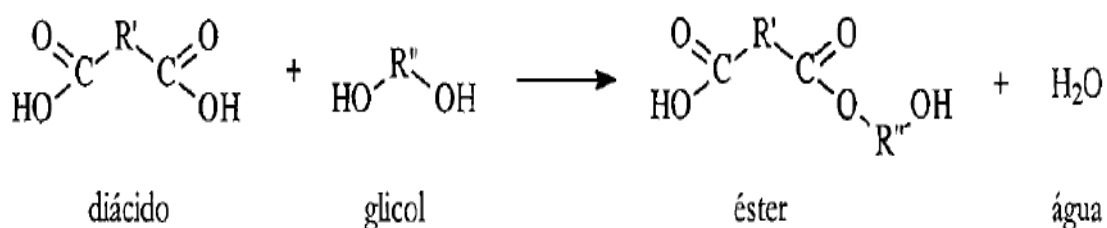


Figura 7: Exemplo de Reação de Policondensação(CANEVAROLO JR, 2003).

2.1.4.2. Polimerização em Cadeia ou Poliadição

A polimerização em cadeia consiste na formação de uma cadeia polimérica a partir de inserção sucessiva de moléculas de monômero em um centro ativo. Os monômeros utilizados na reação em cadeia apresentam, na maioria das vezes, pelo menos uma dupla ligação entre carbonos, como mostrado na Figura 8. Na polimerização em cadeia, a molécula insaturada do monômero reage com uma espécie ativa que quebra a dupla ligação, formando nova espécie ativa que pode reagir com outras moléculas de monômero. Essa fase de crescimento é espontânea e ocorre a uma velocidade muito grande, pois forma materiais com menor conteúdo de energia interna (MANO, 1999).



Figura 8: Síntese do Polietileno (PE) (QUÍMICA NOVA INTERATIVA, 2011).

A iniciação corresponde à formação de espécies químicas reativas, que pode ser provocada por agentes físicos (como calor e radiação), agentes

químicos (como peróxidos, ácidos e bases de Lewis) ou pela presença de catalisadores. Quando esses compostos encontram uma molécula de monômero insaturado, ocorre formação de um sítio reativo que continua na etapa de propagação (CANEVAROLO JR, 2003).

A etapa de propagação ocorre logo após a iniciação. Nesse estágio a cadeia polimérica cresce pela reação sucessiva entre um monômero com o centro ativo formado na etapa anterior. É a fase mais importante da polimerização.

Finalmente, ocorre a etapa de terminação, que consiste na interrupção do crescimento da cadeia. Nessa etapa, o centro ativo é desativado por meio de reações espontâneas com espécies químicas presentes no meio (CANEVAROLO JR, 2003).

2.1.5. Processos de Polimerização

Os principais processos de polimerização são classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos (como na polimerização em massa e em solução) e sistemas heterogêneos (como na polimerização em emulsão e em suspensão). A evolução da tecnologia de polimerização está condicionada à necessidade de produzir polímeros cada vez melhores, em maiores quantidades e menores tempos (SILVA, 2003). Isso explica a existência de um número muito expressivo de diferentes processos de polimerização, cuja revisão extrapola os objetivos do presente trabalho.

2.1.5.1. Polimerização em Massa

A polimerização em massa corresponde ao arranjo de processo mais simples, por ser composto somente pelo monômero e um catalisador (ou

iniciador). A síntese ocorre em meio homogêneo, embora alguns sistemas heterogêneos que contêm apenas monômeros e catalisador sejam também denominados de processos em massa. Como a viscosidade aumenta muito rapidamente com o teor de polímero em meios homogêneos, ocorre um aumento rápido da viscosidade do meio reacional. A grande vantagem do processo é a qualidade do produto final, por ser isento de impurezas, e a alta produtividade. O principal problema do processo é a dificuldade de controlar o aumento da temperatura por causa da alta exotermicidade e alta viscosidade, que possibilita a geração de altas temperaturas (MARK, 2003).

2.1.5.2. Polimerização em Solução

Para minimizar o principal problema da polimerização em massa, que é a alta viscosidade do meio, pode-se adicionar um solvente para melhorar a transferência de calor e o controle da temperatura. O polímero formado pode ou não ser solúvel no solvente utilizado, mas o monômero e o iniciador devem ser. Se o produto final não for solúvel no solvente, classifica-se o processo como de polimerização em lama ou com precipitação. Na polimerização em solução é necessário purificar o polímero obtido, o que aumenta o custo. A principal desvantagem do processo em solução é o retardamento da reação, pela presença do solvente, e a necessidade de purificação do produto final (AKCELRUD, 2007).

2.1.5.3. Polimerização em Suspensão

Tradicionalmente, o uso de solventes não é economicamente interessante, devido ao aumento de custos e à necessidade de tratamento posterior do produto final. Por isso, desenvolveu-se a técnica de polimerização em suspensão, em que o fluido utilizado para melhorar a troca térmica é a

água. O iniciador deve ser solúvel no monômero e nele dissolvido, sendo que ambos não podem ser solúveis em água (MARK, 2003).

Nesse caso, a mistura que contém o monômero e o iniciador é adicionada na água junto com um estabilizante ou agente de suspensão, cuja função é dispersar as gotículas de monômero e iniciador no meio reacional. O meio requer agitação moderada para manter a estabilidade e a reação ocorre em cada gotícula da fase dispersa. A polimerização é conduzida em meio heterogêneo, com formação de polímero com a forma de pérolas. O calor de reação é parcialmente removido pela água, facilitando o controle de temperatura. A principal vantagem do processo é o fácil tratamento do produto final, que pode ser facilmente separado do meio aquoso por decantação (MARK, 2003).

2.1.5.4. Polimerização em Emulsão

O processo de polimerização em emulsão baseia-se na utilização de um agente emulsificante (sabão) para emulsificar o monômero em um meio no qual ele não é solúvel (normalmente a água). Por causa do poder emulsificante do sabão, formam-se estruturas de tamanho nanométrico. O meio reacional é heterogêneo e o solvente também atua como meio dispersante de calor. A polimerização ocorre no interior das pequeníssimas gotas formadas com auxílio do emulsificante. O produto final é removido pela coagulação do sistema coloidal. As principais vantagens do processo são o fácil controle de temperatura e a possibilidade de obter polímeros de alta massa molar com alta conversão. Além disso, a agitação é mais fácil, por não ocorrer aumento drástico da viscosidade do meio. A principal dificuldade do processo está relacionada à remoção do agente dispersante, quando isso é necessário (GANDINI, 2008).

2.1.5.5.Outros Processos

Há um grande número de outros processos de polimerização usados em plantas industriais, a depender das particularidades físicas e químicas dos constituintes do meio reacional. As polimerizações podem ser conduzidas em fase gasosa, fase sólida, no interior de sistemas heterogêneos, dentre tantas outras possibilidades (MACHADO, 2006). O leitor interessado deve procurar informações adicionais em textos clássicos de sistemas de polimerização.

2.2. Poli(tereftalato de etileno) – PET

O PET é um polímero termoplástico da família dos poliésteres, sendo um dos principais polímeros termoplásticos que existem. O PET foi desenvolvido pelos ingleses Whinfield e Dickson, em 1941, inicialmente para a substituição do algodão, linho e lã, que foram afetados pelo desabastecimento da indústria têxtil durante a segunda guerra mundial (ABIPET, 2010). Durante esse período, houve um crescente investimento na produção de poliéster, principalmente voltado para a indústria têxtil, com o intuito de desenvolver novas opções para substituir as fibras naturais, dado que os campos de algodão, linho e lã haviam sido devastados pela guerra. Devido a suas propriedades peculiares e versatilidade, o poliéster mostrou-se um ótimo substituto para o algodão. O constante investimento em inovação resultou em novas aplicações, incluindo a produção de pneus e a produção de embalagens de alimentos, bebidas e utensílios de limpeza. As primeiras embalagens comerciais de PET surgiram nos Estados Unidos e logo após na Europa, no início dos anos 70 (ABIPET, 2010).

A matéria-prima principal para a produção dos plásticos é o petróleo, mas somente 4% da produção mundial de petróleo e gás é usada como matéria-prima para a produção de plásticos. Outros 3 a 4% do petróleo são usados como fonte de energia para o processo (HOPEWELL, 2009,

THOMPSON *et al.*, 2009). A cadeia produtiva dos plásticos (Figura 9) começa com a utilização da nafta, resultante do refino do petróleo ou do gás natural, utilizada como matéria-prima para a obtenção de eteno, benzeno, propeno e isopropeno, tolueno, orto/para-xileno, xileno misto, buteno, butadieno e outros insumos petroquímicos básicos (SIQUIM/EQ/UFRJ, 2003). A primeira geração petroquímica é responsável pela produção destas cadeias básicas de hidrocarbonetos, sendo a conversão realizada nas centrais de matérias-primas dos polos petroquímicos. A produção de resinas a partir dos produtos petroquímicos básicos constitui a segunda geração petroquímica. As resinas produzidas são então processadas para a geração de variados produtos nas indústrias de transformação plástica, formada pelas empresas que constituem a terceira geração petroquímica (SIQUIM/EQ/UFRJ, 2003).

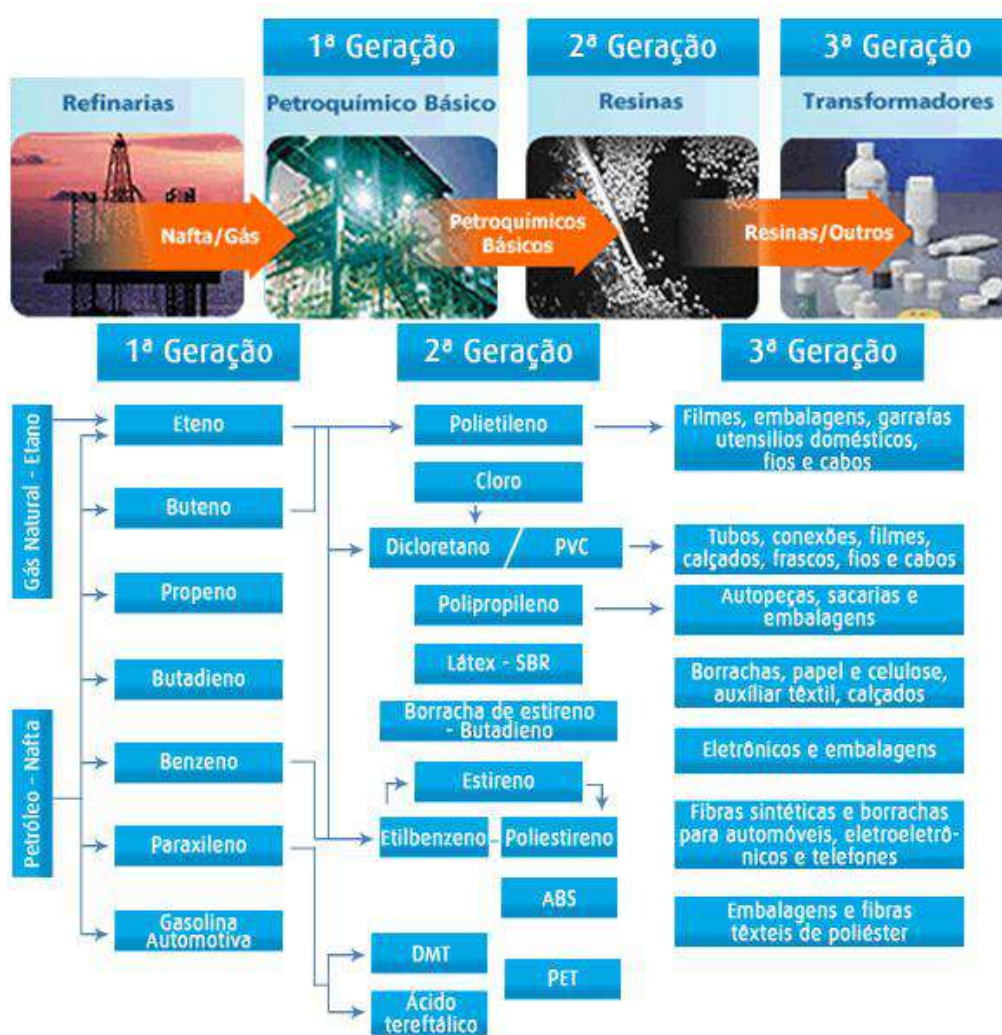


Figura 9: Cadeia Petroquímica do Plástico (adaptado de ABIQUIM, 2012).

O PET é normalmente sintetizado por meio da condensação do ácido tereftálico, resultante da oxidação do benzeno, com o etileno glicol, produzido a partir do etileno obtido da decomposição da nafta, um dos produtos da destilação do petróleo. O processo é normalmente conduzido em massa e em vários estágios, para reduzir o efeito de viscosidade crescente sobre a operação dos reatores. O PET é um polímero termoplástico, semicristalino, com estrutura parcialmente alifática e aromática, como mostrado na Figura 10 e representa o material mais importante da família dos poliésteres (KARAGIANNIDS *et al.*, 2008).

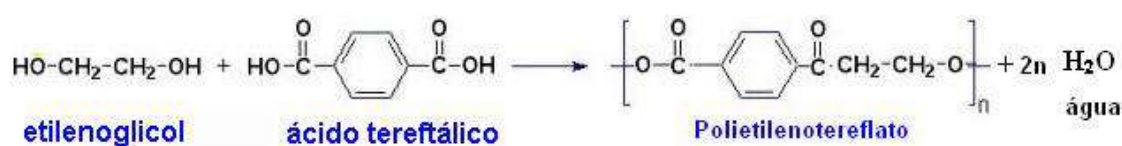


Figura 10: Esquema de Síntese do PET.

O PET apresenta excelente estabilidade térmica, alta resistência química, estabilidade hidrolítica, propriedades mecânicas atrativas, baixa permeabilidade a gases, leveza, transparência, facilidade de processamento e baixo custo de produção, o que lhe confere grande versatilidade (ROSU *et al.*, 1999; HOLLAND e HAY, 2002; ROMÃO *et al.*, 2009).

O PET é susceptível à degradação térmica na presença de água ou oxigênio. Em especial, as reações de degradação podem afetar a aparência das resinas, fazendo com que adquira uma coloração amarelada ou amarronzada, a depender do grau de degradação (ROMÃO *et al.*, 2009). Por ser um polímero extensivamente utilizado na produção de embalagens, o escurecimento da resina inviabiliza seu uso, quando a transparência é uma propriedade fundamental, permitindo seu emprego apenas em aplicações menos nobres, em que a cor da resina não é um parâmetro importante (CIOLACU *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2010).

2.3. Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) - PEF

Com a elevada instabilidade do mercado de recursos fósseis e o conhecimento de que a extração e utilização desses recursos é limitada, discussões relacionadas aos problemas do consumo excessivo e a possibilidade de seu esgotamento vêm aumentando gradativamente. Por conta disso, instalou-se um crescente interesse na indústria química pelo desenvolvimento de novos produtos mais sustentáveis, com características similares aos de origem fóssil, porém baseados em recursos renováveis.

A partir da transformação da biomassa, é possível obter derivados químicos de diferentes tipos. Um grupo importante é constituído por moléculas consideradas como produtos químicos de base, como o furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF), ilustrados na Figura 11. Um segundo grupo compreende os compostos químicos derivados desses produtos químicos de base, como o ácido succínico, o glicerol, o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), dentre outros (ver Figura 12) (GOMES, 2009). Isso pode permitir o desenvolvimento de um vasto grupo de novos materiais poliméricos, entre os quais os polímeros derivados de compostos furânicos, como o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) – PEF.

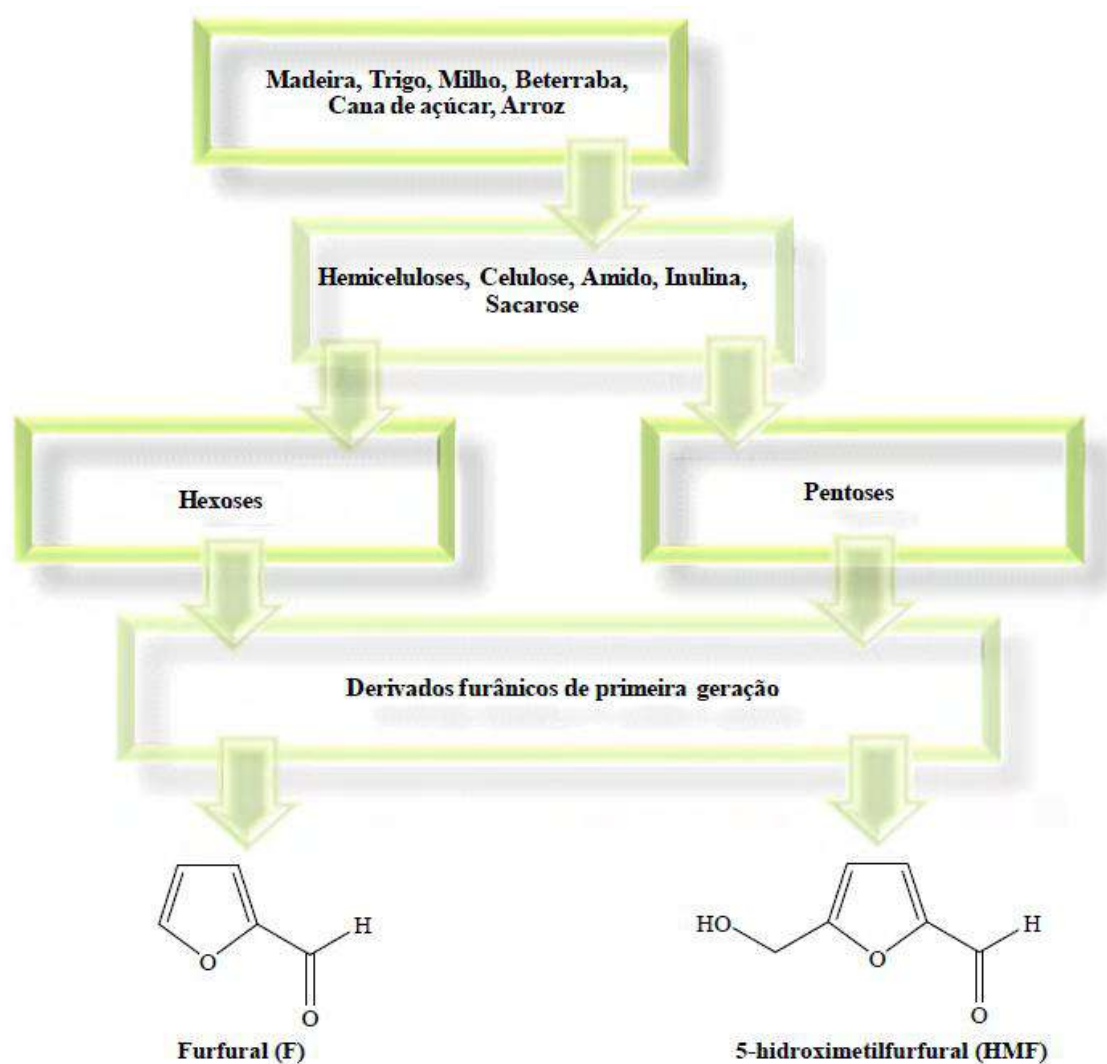


Figura 11: Derivados Furânicos de Primeira Geração Obtidos Diretamente da Biomassa (adaptado de GOMES, 2009).

Um possível candidato à substituição do PET é o PEF. Além de o PEF apresentar propriedades físicas semelhantes às do PET, ele pode ser sintetizado a partir de compostos de origem renovável, por meio da reação de policondensação do FDCA com o etilenoglicol. O FDCA é sintetizado a partir da oxidação do HMF, obtido da transformação da biomassa. Para a fabricação do etilenoglicol sustentável, estudos indicam o aproveitamento do glicerol para a sua produção. Logo, analisando-se toda a rota de produção do PEF, verifica-se que todo o processo de produção pode estar completamente baseado em

recursos renováveis (ver Figura 13), indicando uma enorme vantagem ambiental em relação à fabricação do PET (GOMES, 2009).

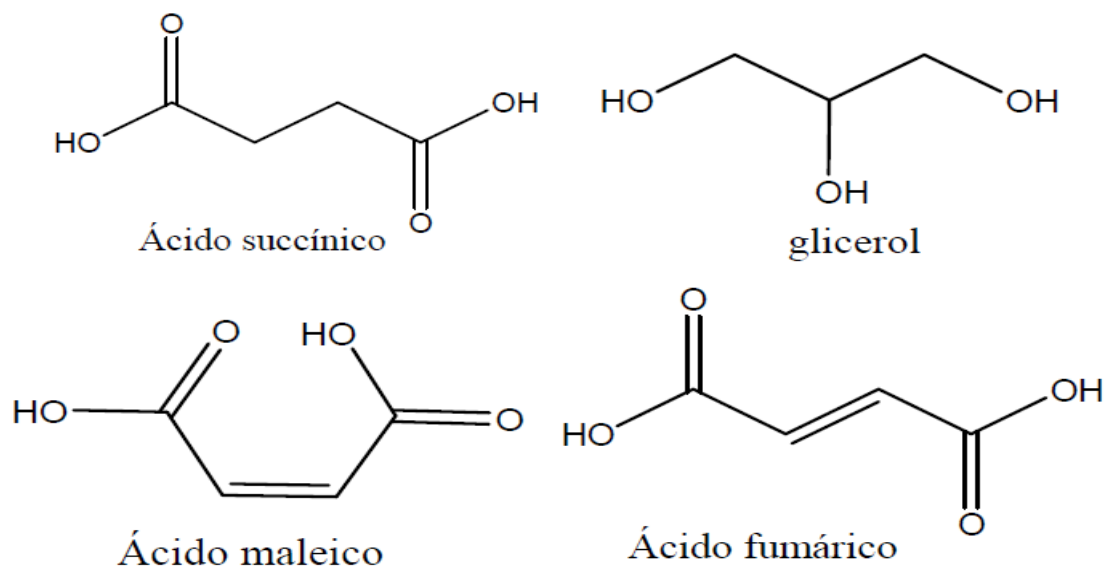


Figura 12: Compostos Químicos Derivados dos Produtos Químicos de Base (adaptado de GOMES, 2009).

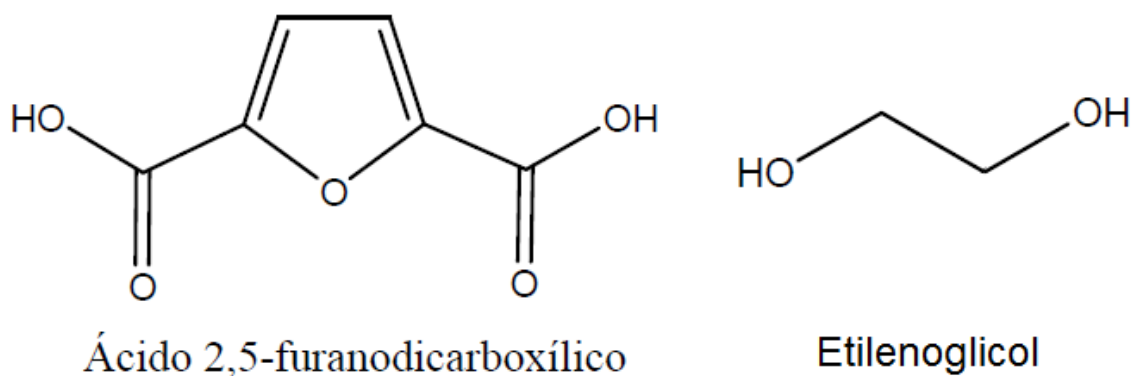


Figura 13: Compostos Químicos Envolvidos na Síntese do PEF (adaptado de GOMES, 2009).

De acordo com Gandini *et al.* (2009), o PEF, ilustrado na Figura 14, é um polímero com propriedades comparáveis às do PET, apresentando-se

termicamente estável até 300 °C e com temperatura de fusão entre 210 e 215 °C. De Jong *et al.* (2012) reportam que garrafas produzidas com PEF apresentam propriedades de barreira à água e gás carbônico cerca de duas vezes maiores que àquelas produzidas com PET, com permeabilidade a oxigênio cerca de seis vezes menor.

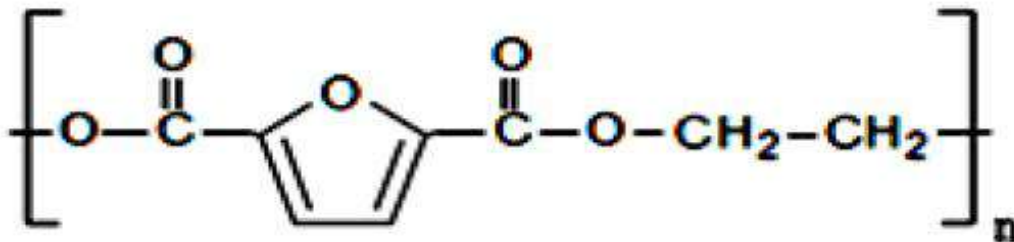


Figura 14: Estrutura Química do PEF (WEGENAST, 2013).

A Figura 15 mostra uma amostra de PEF utilizada nos experimentos realizados para o desenvolvimento deste projeto. A cor um pouco escurecida é devido à alta sensibilidade do polímero ao calor e ao oxigênio, que constitui um importante desafio técnico para essa tecnologia (WEGENAST, 2013).



Figura 15: Amostra de PEF.

2.4. Reciclagem

Desde o início da produção industrial de polímeros sintéticos, que ocorreu na década de 1940, a produção, o consumo e a taxa de produção de resíduos sólidos de plástico tem aumentado consideravelmente. Por isso, a reciclagem desses materiais tem sido foco de muitos pesquisadores nas últimas décadas. Essa pesquisa também é impulsionada pelas mudanças nas questões regulatórias envolvidas com a proteção do meio ambiente (SHUKLA, 2013).

A reciclagem de polímeros resulta em grandes benefícios ambientais, devido ao aumento extraordinário da utilização do plástico em diferentes segmentos da indústria (SPINACÉ, 2003).

Dentre os vários benefícios sociais e ambientais decorrentes de reciclagem, podem ser citados especialmente:

- A economia energética e de petróleo;
- A geração de mercado para o trabalho de catadores, sucateiros e recicladores;
- A produção de artigos mais baratos para a indústria automotiva e de transporte, construção civil, de embalagens, de roupas esportivas e de produtos químicos, dentre outros;
- A redução de emissões de carbono associada à redução do consumo de matérias-primas.

Como é um polímero amplamente utilizado, diversos estudos tratam da despolimerização do PET. O PET é um produto não biodegradável que, em condições normais, não é metabolizado por qualquer organismo conhecido. Por isso, procedimentos complicados e caros são necessários para que o PET possa degradar biologicamente.

Sob outro ponto de vista, resíduos de produtos a base de PET não criam um perigo ambiental direto, embora a fração de volume substancial nos resíduos sólidos urbanos constitua um problema importante para o ambiente (SHUKLA, 2013). Por isso, é necessário estudar a reciclagem do PET.

A reciclagem de produtos plásticos oriundos do pós-consumo pode ser energética, química ou mecânica, sendo a última a mais utilizada no Brasil. Na reciclagem mecânica, o resíduo polimérico passa por um pré-tratamento, que consiste na separação do tipo de resíduo polimérico, na retirada (manual ou automática) de macrocontaminantes (tais como vidro, papel, metal e outros polímeros), na moagem em moinho de facas rotativas, na peneiração (há a preocupação com a uniformização das dimensões dos “pellets” antes do reprocessamento), na lavagem e posterior secagem. Após o pré-tratamento, são adicionados aditivos ao polímero, como antioxidantes, cargas de reforço e/ou agentes de acoplamento, dependendo da característica desejável do produto final (SPINACÉ, 2003). Finalmente, o material é reprocessado.

Os polímeros termorrígidos não podem ser reciclados diretamente por via mecânica, pois não fundem, não existindo possibilidade de reprocessamento. Além disso, a reciclagem mecânica dos termoplásticos pode não ser economicamente viável, pois o baixo custo de produção pode impor limitações às despesas para coleta, reciclo e processamento do material, mesmo com tecnologia existente e consolidada. Apenas os plásticos mais utilizados pela sociedade, como o PET e o PE, demonstram potencial econômico hoje para a reciclagem mecânica (MANO, 2000).

Nos casos em que não é possível a reciclagem mecânica ou reutilização, existe a alternativa de utilização do resíduo plástico como combustível para geração de energia, por meio da queima em incineradores ou fornos. Mas alguns plásticos contêm compostos halogenados em sua composição, que resultam na liberação de gases tóxicos, o que deve ser explicitamente considerado em um projeto de reciclagem energética (CALLISTER, 2002).

De acordo com os princípios do "Desenvolvimento Sustentável", a reciclagem química é a técnica mais aceitável para reciclagem, por conduzir à formação das matérias-primas originais, a partir das quais o polímero é feito, assim como possivelmente de outros produtos úteis e de valor agregado elevado. A reciclagem química pode ser definida de forma estrita como o processo que leva à total despolimerização do polímero em monômeros ou despolimerização parcial em oligômeros e outras substâncias químicas úteis (KATHALEWAR, 2013). De forma mais ampla, pode-se dizer que a reciclagem química de polímeros envolve o uso de polímero do pós-consumo como matéria-prima para a produção de outros produtos químicos úteis.

A reciclagem química de polímeros, de maneira geral, pode ser realizada por processos químicos de pirólise, hidrólise, alcoólise, aminólise, amonólise e acidólise, podendo ser catalisada por ácidos, bases ou catalisadores neutros (DI SOUZA, 2008).

É importante enfatizar que a opção de reciclagem energética, feita por meio de queima, produzindo calor, dióxido de carbono (CO_2) e água, tem sido muito contestada, por causada emissão de gases poluentes. Porém, esse tipo de reciclagem também apresenta benefícios ambientais, pelo fato de os plásticos terem alto poder calorífico, gerarem bastante energia na queima e propiciarem grande redução do volume de resíduo (OLIVEIRA, 2012). Além disso, se o CO_2 gerado pela queima for capturado pelo processo, pode ser reinserido na cadeia química. Os materiais poliméricos descartados e constituintes do resíduo sólido urbano contribuem com cerca de 30% do valor calórico do resíduo, permitindo a produção de eletricidade, vapor ou calor (SPINACÉ, 2003).

2.5. Reciclagem Química do PET

Embora a tecnologia para reciclagem mecânica do PET esteja bem estabelecida, o alto custo da etapa de limpeza e a degradação inevitável das

propriedades mecânicas durante a reciclagem mecânica estimulam o estudo de técnicas de reciclagem química.

Polímeros em cuja cadeia principal encontram-se heteroátomos, como no caso do PET, são mais suscetíveis ao ataque de substâncias químicas, como água (hidrólise), alcoóis (alcoólise), aminas (aminólise), amônia (amonólise) e ácidos carboxílicos (acidólise) (ROZENDO, 2011).

Na hidrólise em meio ácido do PET, ilustrada na Figura 16, a reação se inicia com a desestabilização do grupo carbonila do grupamento éster, por meio do íon hidrônio (H^+). Em meio alcalino, ilustrada na Figura 17, a ausência de íons hidrogênio para desestabilizar a carbonila é compensada pela presença de um reagente mais nucleófilo, normalmente o grupamento hidróxido (OH^-), ao invés da água. O ácido conjugado da base, sendo mais forte que os poucos íons hidrogênio gerados pela ionização da água, completa a reação, com a formação do sal do ácido tereftálico (SANTOS et al, 2011).

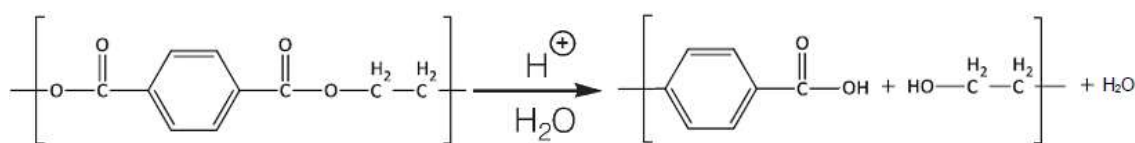


Figura 16: Hidrólise Ácida do PET.

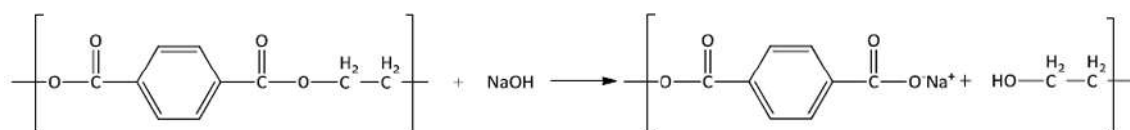


Figura 17: Hidrólise Básica do PET.

A reação geral de aminólise é ilustrada na Figura 18. No caso do PET, produzem-se amidas aromáticas, moléculas com potencial aplicação como monômeros para policondensação. Pode-se também gerar novos polímeros, contendo grupos amida. A aminólise de PET com hidroxí-aminas pode gerar bis-hidroxí-amidas aromáticas como monômero, produzindo poli(éster-amida)s

aromáticas por meio de esterificação. Por terem grupos aromáticos derivados do PET em sua cadeia principal, esses compostos podem possuir propriedades térmicas superiores, comparáveis com as das poliamidas aromáticas (ROZENDO, 2011).



Figura 18: Reação Geral de Aminólise.

Kathalewar (2013) investigou a eficiência do uso de neopentilglicol (NPG), que até a presente data não foi muito estudado na reciclagem química de PET, para promover a reação de glicólise. NPG foi utilizado numa razão molar de 1:6 (PET:NPG) e a reação foi realizada a 200-220 °C, na presença de 0,5 % de acetato de zinco como catalisador de transesterificação. O progresso da reação de glicólise foi estudado por meio da evolução da massa molar do PET e da hidroxila residual do oligômero glicolizado. O oligômero glicolizado foi caracterizado por cromatografia de permeação em gel (GPC) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), para estudar a distribuição de massas molares e as características térmicas do material, respectivamente. O produto monomérico glicolizado foi purificado e caracterizado por um método convencional de número hidroxila e saponificação, espectroscopia de infravermelhos de Fourier (FTIR), RMN (¹H NMR), DSC, difração de raios-X (DRX) e cromatografia gasosa acoplada de espectroscopia de massa (CG-MS). Além disso, poliéster de polioliol foi sintetizado com sucesso por poliesterificação do produto monomérico glicolizado com ácido adípico, ácido isoftálico e trimetilolpropano. Revestimentos de poliuretano foram preparados a partir do polioliol de poliéster e de diferentes agentes de cura de poli-isocianato comercial e aplicado sobre painéis de aço macio. Os filmes revestidos foram avaliados quanto às propriedades ópticas, mecânicas e químicas. As propriedades térmicas de revestimentos foram investigadas por DSC e análise termogravimétrica (TGA). A declinação da massa molar do PET com o tempo

provou a viabilidade de usar NPG para promover a glicólise do PET. A formação de resina de poliéster mostrou que o produto glicolizado pode ser usado para formular outras resinas. Todos os sistemas de revestimentos exibiram boas propriedades de desempenho, exceto para resistência ao impacto, devido à natureza frágil dos filmes.

Teófilo *et al.* (2009) analisaram a resistência à quebra de corpos de prova do PET moldados por injeção, submetidos a contato com vários agentes químicos (metanol, etanol, propanol, butanol e soluções de hidróxido de sódio em diferentes concentrações). Para a série de alcoóis utilizada, houve deterioração na aparência superficial das amostras, mas sem grandes consequências para as propriedades mecânicas. Foi observada também a ocorrência de ataque químico causado pelas soluções alcalinas, resultando em resistências mecânicas mais baixas e em grandes reduções nas massas molares do PET.

Mancini e Zanin (2002) realizaram ensaios de hidrólise do PET, reagindo polímero pós-consumo e água pura com catalisador (ácido sulfúrico ou acetato de sódio ou hidróxido de sódio) em frasco volumétrico a 100°C sob pressão atmosférica durante tempos específicos. Uma fase sólida contendo PET despolimerizado, com vários tamanhos de cadeia, e TPA (ácido tereftálico) foi formada e filtrada, sendo submetida a ensaios gravimétricos e titrimétricos. Este procedimento permitiu monitorar o nível médio de degradação da macromolécula despolimerizada e verificar a exata conversão para TPA. As curvas titrimétricas e gravimétricas praticamente coincidiram. Com base nos dados obtidos, o grupo concluiu que as reações com água pura ou com mistura de água e acetato de sódio não resultaram na hidrólise apreciável do polímero. Entretanto, quando o ácido sulfúrico foi utilizado como catalisador, a reação atingiu um máximo de 80% de despolimerização. Porém, o melhor sistema de despolimerização foi formado por uma solução aquosa de hidróxido de sódio, que promoveu até 98% de degradação em cinco horas de reação. Precipitou-se o ácido tereftálico, acidificando a solução contendo tereftalato dissódico (produto da hidrólise alcalina). O produto foi filtrado, lavado, seco, moído e submetido a ensaios de infravermelho e análise elementar, que permitiram

concluir que se tratava de um material semelhante ao produzido petroquimicamente e com pureza de 99,4%.

Reações de hidrólise do PET foram realizadas em meios ácido e básico. As variáveis analisadas nas reações foram a concentração, o pH e a cor. O tempo, a temperatura e o volume foram mantidos constantes. A reação ocorreu sob refluxo a uma temperatura constante de 100°C, durante 8h. Para as reações de hidrólise alcalina de PET transparente, a concentração de NaOH foi variada entre 1,0 e 10,0M. As reações de hidrólise ácida e alcalina para despolimerizar o PET de diferentes cores foram realizadas na presença de uma concentração fixa do catalisador de 7,5 M. Observou-se em meio alcalino uma maior degradação do PET após 8 h de reação do que em meio ácido. Em todas as reações de despolimerização, filtrou-se o resíduo remanescente no meio reacional, acidificou-se o filtrado (no caso da hidrólise alcalina), o que culminou na precipitação de um composto de cor branca que, após análise por difração de raios X, foi identificado como TPA. No estudo citado, concluiu-se que a despolimerização do PET pós-consumo apresentou influência da concentração do catalisador, hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico. Mostrou-se ainda que a hidrólise alcalina é mais eficiente do que a hidrólise ácida. Análises por *DRX* dos produtos obtidos nas reações de hidrólise confirmaram a presença de TPA (SANTOS, 2011).

Rozendo (2011) investigou a reação de aminólise de PET pós-consumo como agentes de aminólise etanolamina (H_2NEtOH) e hexametilenodiamina (HMDA). As reações foram realizadas sob pressão atmosférica, na ausência e na presença de catalisador (acetato de zinco) e excesso dos agentes de aminólise. Na aminólise com etanolamina, foi observado que as reações são muito rápidas, mesmo na ausência de catalisador, produzindo 100% de conversão em tempos muito curtos (10-30 min). A reação com etanolamina resulta em bis(2-hidroxietileno)tereftalamida (BHETA), com altos rendimentos (95-100%) e alta pureza. O produto obtido (BHETA) foi empregado como monômero para a obtenção de uma poli(ésteramida)(PEA) aromática-alifática por policondensação com cloreto de tereftaloíla(TPC), produzindo apenas produtos de baixa massa molar. Nas reações de aminólise com HMDA nas

razões molares HMDA/PET iguais a 3 e 6, mesmo sem catalisador, observou-se que as reações também são muito rápidas, com conversões de 100% em tempos muito curtos (10-40 min), gerando como produto o bis(2-amino-hexametileno) tereftalamida (BAHMTA) com alta pureza.

Conclui-se nessa breve revisão que o PET pode ser despolimerizado com auxílio de várias técnicas, resultando em produtos úteis para a reciclagem química.

2.6. Hidrólise do PET e do PEF

O PEF é um composto polimérico relativamente recente, existindo poucas informações a seu respeito. Por esse motivo, e por causa da semelhança das suas propriedades físico-químicas com as propriedades do PET, parece razoável admitir que o PEF pode ser despolimerizado com auxílio de metodologias de hidrólise existentes (em meio neutro, alcalino e ácido) para o PET, com objetivo de reforçar o potencial de reciclagem do material.

Devido à semelhança entre o PET e o PEF (objeto do atual estudo), as técnicas de hidrólise citadas para reciclagem química do PET foram utilizadas aqui para análise da despolimerização do PEF, visando a caracterizar a viabilidade de conduzir tal processo. Em diversos trabalhos, constatou-se que o melhor método de reciclagem química do PET é a hidrólise alcalina. Os métodos variavam de acordo com o uso de agitação do meio, adição de catalisadores, temperatura e tempo de processamento (CURTI, 2007), mas o pH foi caracterizado como a variável mais importante do processo.

2.7. Comentários

Como o PEF é um polímero novo, faz-se necessário o estudo de possíveis rotas de reciclagem do produto, visando à definição de um tratamento adequado para o resíduo que será formado a partir da sua comercialização e posterior descarte. Por não haver estudo na literatura sobre a reciclagem do PEF, o presente trabalho faz uso da semelhança existente entre o PEF e o PET, polímero vastamente estudado, para avaliar a eficiência das metodologias empregadas atualmente para despolimerização do PET, quando aplicadas a PEF. É importante ressaltar que a princípio o PEF não deve ser reciclado mecanicamente, por conta de sua baixa estabilidade química quando submetido às altas temperaturas requeridas para tal processamento.

III. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Os reagentes utilizados para a realização deste trabalho estão listados abaixo.

- Hidróxido de sódio P.A. (NaOH) no formato de lentilhas, fornecido pela VETEC com 3% de umidade;
- Ácido clorídrico P.A. em solução aquosa em 37% (HCL), fornecido pela VETEC;
- Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), fornecido pela SATACHEM com pureza mínima de 99%;
- Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) - PEF, produzido pelo Laboratório Engenharia de Polímeros (ENGEPOL/COPPE/UFRJ) com propriedades descritas na Seção 4.1;
- Hexaflúor-2-isopropanol (HFIP), fornecido pela APOLLO SCIENTIFIC com pureza mínima de 99%;
- Água destilada utilizada no preparo das soluções alcalinas, ácidas e neutra e para a lavagem do polímero após a hidrólise.

Todos os materiais foram usados como recebido, sem qualquer etapa adicional de purificação.

3.2. Métodos

3.2.1. Testes Preliminares e Hidrólise do PEF

A descrição dos materiais utilizados para a condução dos testes de hidrólise está descrita abaixo.

- Placa de agitação, fabricado pela IKA no modelo C-MAG HS7;
- Termopar acoplado à placa, fabricado pela IKA no modelo ETS-D5;
- Frasco de vidro com tampa hermética de poli(etileno), com capacidade de 10ml, fornecido pela BAHl, conforme ilustrado na Figura 19.

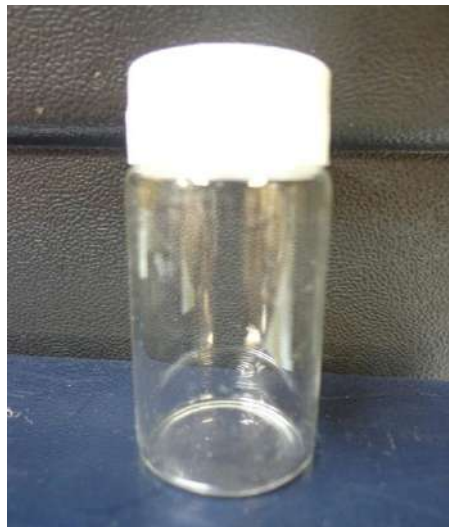


Figura 19: Frasco de Vidro Usado em Testes de Hidrólise.

As reações preliminares de hidrólise foram realizadas de acordo com o aparato apresentado na Figura 20.



Figura 20: Sistema Inicial Utilizado para Realizar as Reações.

Os testes foram realizados para verificar se o PEF era passível de sofrer hidrólise em condições relativamente brandas. Para tal, foram propostos testes em condições ácida, alcalina e neutra, em que as amostras foram mantidas durante 12 dias a 90°C, sendo que cada dia de reação durava cinco horas. Durante o restante do tempo, as amostras eram mantidas na temperatura ambiente de 25 °C. Foram adicionados 50mg de polímero e 10 ml de solução em cada frasco. As quantidades de reagentes utilizadas para preparar as soluções estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Quantidades Utilizadas no Preparo das Soluções Hidrolíticas.

Reagentes	Massa (g)	Volume de água (ml)	pH	Molaridade
NaOH	0,1	200	12	0,0125
HCL	0,3	200	2	0,0416

Após o tempo especificado de contato com a solução, as amostras foram filtradas em papel filtro e secas na temperatura ambiente até peso constante.

3.2.2. Solubilidade do Ácido 2,5 furanodicarboxílico – FDCA

Os equipamentos utilizados para realizar os testes de solubilidade do FDCA estão listados abaixo.

- Placa de agitação, fabricada pela IKA no modelo C-MAG HS7;
- Termopar acoplado à placa, fabricado pela IKA no modelo ETS-D5;
- Bécher de 25 ml;
- Impelidor magnético;
- Espátula para a adição do FDCA;
- Cronômetro, fabricado pela CRONOBIO, no modelo SW2018, com precisão de centésimo de segundo.

A solubilidade do monômero em meio ácido, alcalino e neutro foi estudada experimentalmente para verificar se as condições utilizadas na hidrólise eram capazes de solubilizar o FDCA, já que não há na literatura dados a esse respeito. Para tanto, um sistema foi montado na forma representada na Figura 21. A matéria-prima de FDCA é fornecida na forma de um pó, como mostrado na Figura 22. A distribuição de tamanho de partículas do FDCA usado como matéria-prima é mostrado na Figura 23. Vê-se que o pó de FDCA utilizado tem diâmetro médio de cerca de 500 μm .



Figura 21: Sistema Utilizado para Realizar Testes de Solubilidade.



Figura 22: Matéria-prima de FDCA.

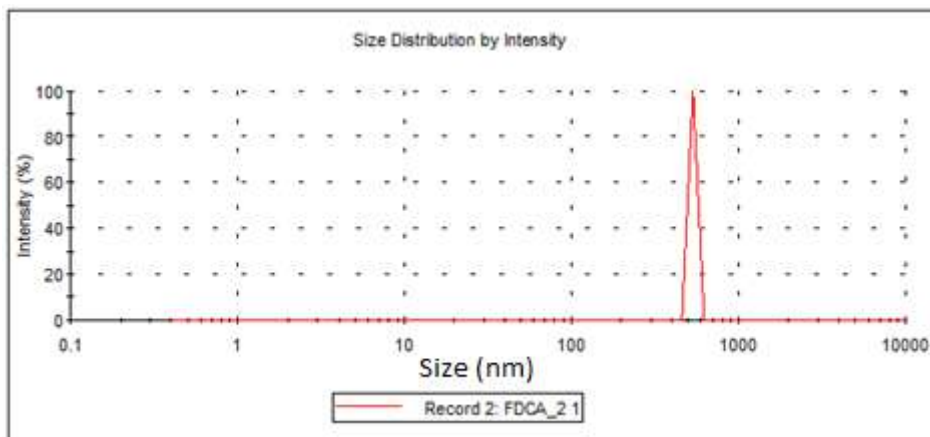


Figura 23: Distribuição de Tamanho de Partículas do FDCA por espalhamento de luz.

Sem que fosse feito qualquer tratamento prévio, adicionaram-se 10mg de FDCA, a cada 5 minutos, em 20 ml de solução, até a saturação, que era observada com a formação de sólidos suspensos. As soluções foram preparadas nas mesmas concentrações das soluções utilizadas na hidrólise. O teste foi conduzido variando a temperatura em 25°C, 50°C e 90°C para os meios ácido, alcalino e neutro.

3.2.3. Simulação de um Processo Industrial

Após o estudo preliminar do efeito das condições de hidrólise sobre a degradação do PEF, foram realizados testes para verificar a viabilidade de desenvolvimento de um processo industrial de hidrólise, para reciclagem química do PEF. Os testes foram realizados de acordo com o esquema apresentado na Figura 24.

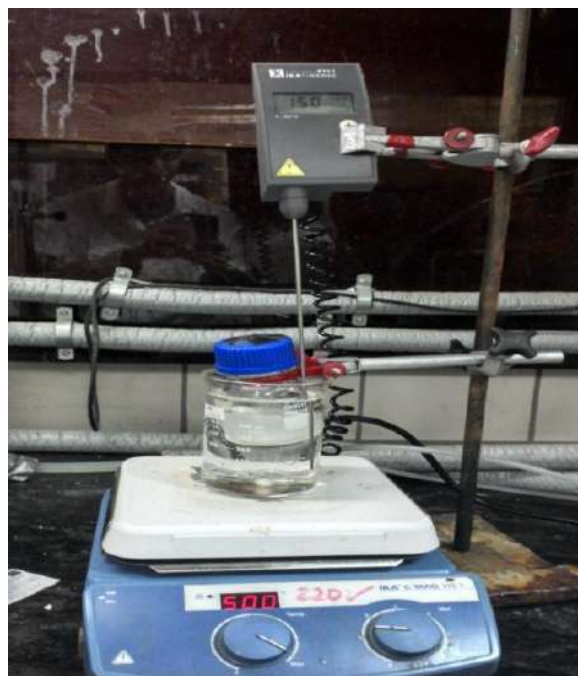


Figura 24: Sistema Usado para Simular um Processo Industrial de Hidrólise.

Os materiais utilizados para a realização destes testes são apresentados a seguir.

- Placa de agitação, fabricada pela IKA no modelo C-MAG HS7;
- Termopar acoplado à placa, fabricado pela IKA no modelo ETS-D5;
- Impelidor magnético;
- Pote autoclavável com tampa de rosca de poli(propileno), com capacidade de 50 ml, fornecido pela SCHOTT, conforme ilustrado na Figura 25;
- Banho de silicone;
- Fitas de pH, fornecidas pela MACHEREY-NAGEL.



Figura 25: Pote Autoclavável Usado na Simulação de um Processo Industrial.

Com este sistema foi possível conduzir os testes de hidrólise em temperaturas (e pressões) mais elevadas, permitindo reduzir o tempo característico de degradação. O sistema também permitiu a avaliação da hidrólise em condições mais bem controladas.

Foram utilizados nos testes 0,25g de PEF em 50 ml de solução alcalina a uma temperatura de 150°C. A solução alcalina foi preparada na mesma concentração da solução utilizada nos testes preliminares de hidrólise. O teste foi conduzido nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas. Ao final de cada reação, as amostras foram filtradas em papel filtro. O pH da fase líquida foi medido com o auxílio de fitas de pH. A fração sólida foi seca a temperatura ambiente.

3.3. Caracterização em Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O GPC é usado para promover a separação de frações de polímero com massas molares distintas. O mecanismo de separação está associado à injeção de uma solução que contém o polímero a um fluido de arraste que percola uma coluna recheada com um gel poroso. A porosidade do gel promove a separação de moléculas maiores em função do tamanho, à medida que as moléculas menores penetram nos poros do gel, levando mais tempo para sair da coluna (CANEVAROLO, 2003). Foi usado nos ensaios um detector refratométrico Viscotek, modelo VE 3580, uma coluna GPC HFIP-803 e duas colunas GPC HFIP-804, da fabricante SHODEX PAK. A fase móvel usada foi o hexaflúor-2-isopropanol (HFIP), mantida à vazão constante de 1,0ml/min na temperatura de 40°C. O sinal da distribuição de massas molares foi tratado com o auxílio do programa EZChrom®. Uma curva de calibração foi construída a partir de padrões de poli(metacrilato de metila) (PMMA) fornecidos pela American Polymer Standards, com massas molares na faixa de 10^2 a 2.2×10^6 g/gmol.

3.4. Caracterização em ZETASIZER NANO

A distribuição de tamanhos de partícula foi analisada pelo equipamento de Dispersão Dinâmica de Luz, ZETASIZER NANO ZS, modelo ZEN 3600, fabricado pela MALVERN INSTRUMENTS, que determina o diâmetro médio das partículas por intermédio da taxa de difusão das partículas suspensas em um fluido. A amostra é iluminada por um feixe de laser e a luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra ótica, colocado a um determinado ângulo. A luz captada é transmitida para o tubo fotomultiplicador e a um amplificador, onde é transformada em um sinal elétrico. A intensidade da luz captada pelo detector sofre interferência da movimentação das partículas, devido ao movimento Browniano. As partículas pequenas se movem rapidamente, gerando rápidas flutuações de intensidade da luz, enquanto que grandes partículas mudam de posição lentamente, causando uma lenta flutuação de intensidade. As amostras foram preparadas introduzindo-se uma gota da emulsão analisada diretamente na cubeta de quartzo. O volume da cubeta era preenchido com água deionizada, previamente filtrada em membrana de 0,45 μm . As amostras eram homogeneizadas com um pipeta Pauster e introduzidas no equipamento para leitura (FONSECA, 2012).

IV. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização do PEF

O PEF produzido pelo ENGEPOL foi obtido por meio de um processo constituído por três etapas. A primeira etapa consiste na esterificação direta do ácido 2,5 – furanodicarboxílico com etilenoglicol. A segunda etapa consiste na transesterificação, com o auxílio de um catalisador de óxido de antimônio, a fim de obter um poliéster. A terceira etapa consiste na policondensação em estufa, visando ao aumento da massa molar do polímero. Características típicas do PEF obtido nas duas primeiras etapas estão apresentadas na Tabela 2 (WEGENAST, 2013). A distribuição de massas molares característica do PEF produzido nas duas primeiras etapas é mostrada na Figura 26. As massas molares médias aumentam muito na etapa de polimerização em estufa, como mostrado na Figura 27.

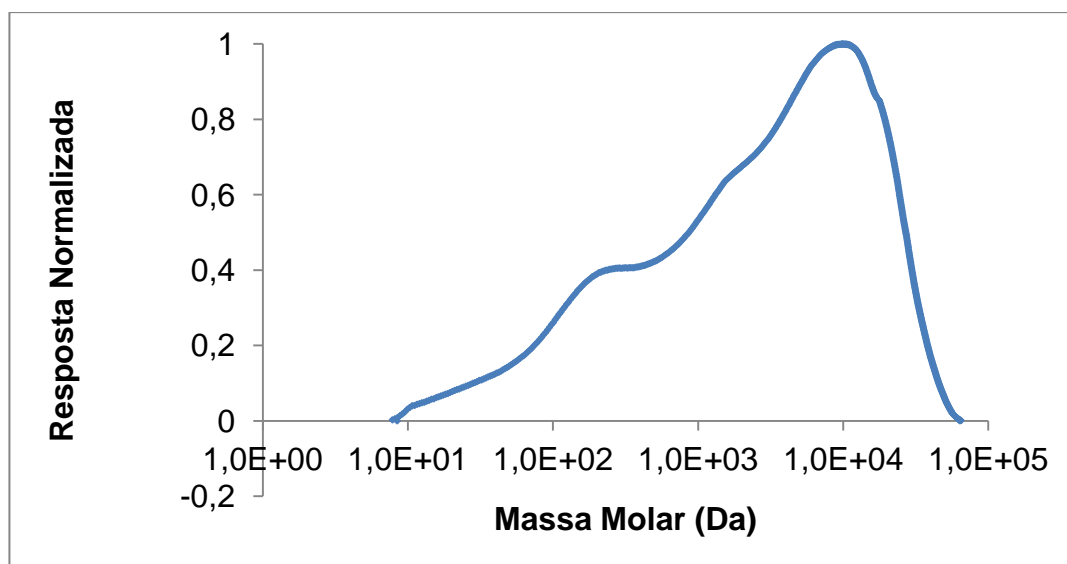


Figura 26: Distribuição de Massas Molares Característico do PEF nas Duas Primeiras Etapas.

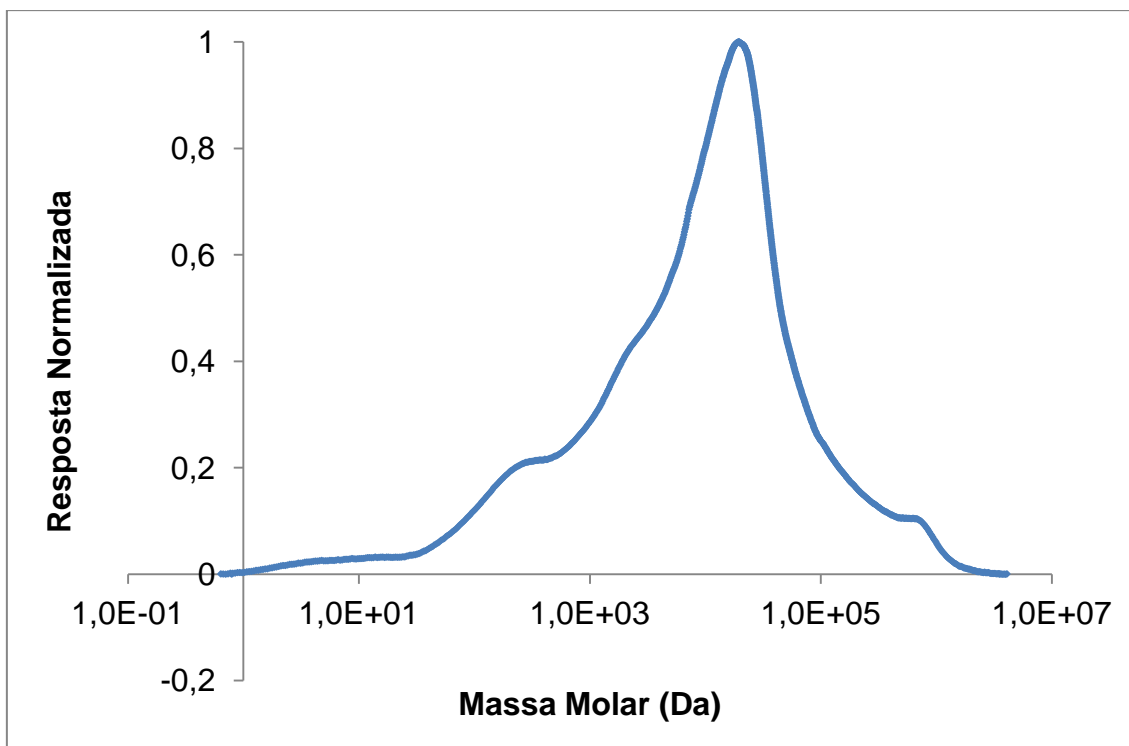


Figura 27: Distribuição de Massas Molares Característico do PEF Após a Policondensação.

Tabela 2: Valores Característicos do PEF.

Tg	Tm	Mw	Mn	Mw/mn
41	177	$1,3 \cdot 10^4$	$8,8 \cdot 10^2$	14,8

4.2. Testes Preliminares de Hidrólise

Ao final de cada teste, eram obtidas duas fases: uma fase sólida e uma fase líquida. A fase sólida correspondia ao polímero retido no filtro. A fase líquida correspondia à solução permeada. Para verificar a ocorrência de degradação, amostras de PEF foram injetadas no GPC, a fim de avaliar a distribuição de massas molares do resíduo sólido. As curvas apresentadas nas Figuras 28, 29 e 30 mostram a distribuição de massas molares do PEF após sofrer o tratamento químico por diferentes intervalos de tempo. Todas as reações foram realizadas a 90 °C. Os testes não foram realizados em outras

temperaturas, pois o objetivo inicial foi o de verificar se a degradação era expressiva em condições brandas.

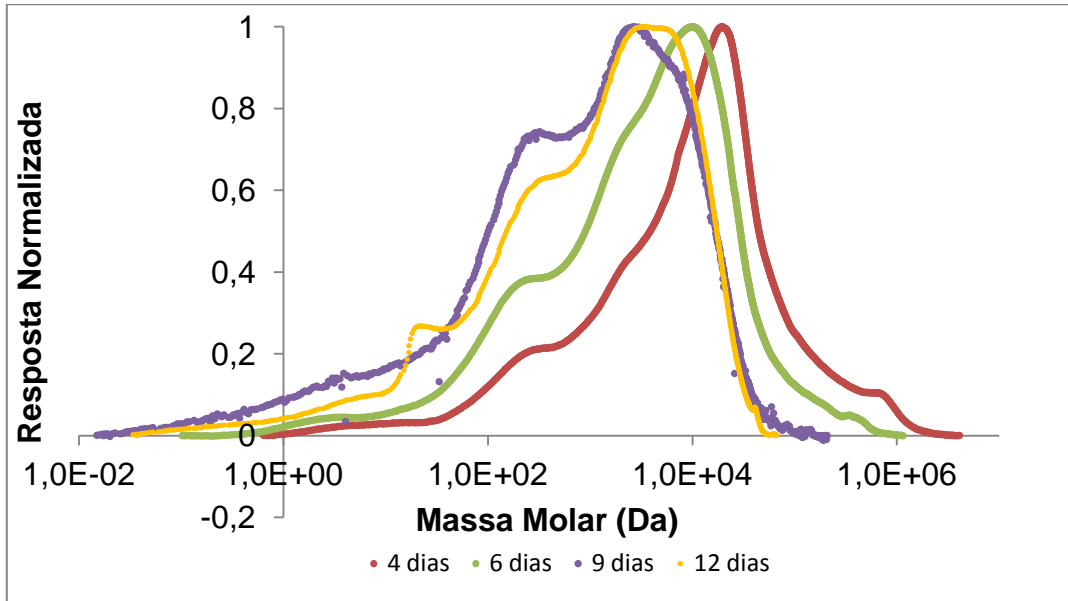


Figura 28: Distribuição de Massas Molares do PEF para Tratamento Feito em Solução Aquosa Ácida.

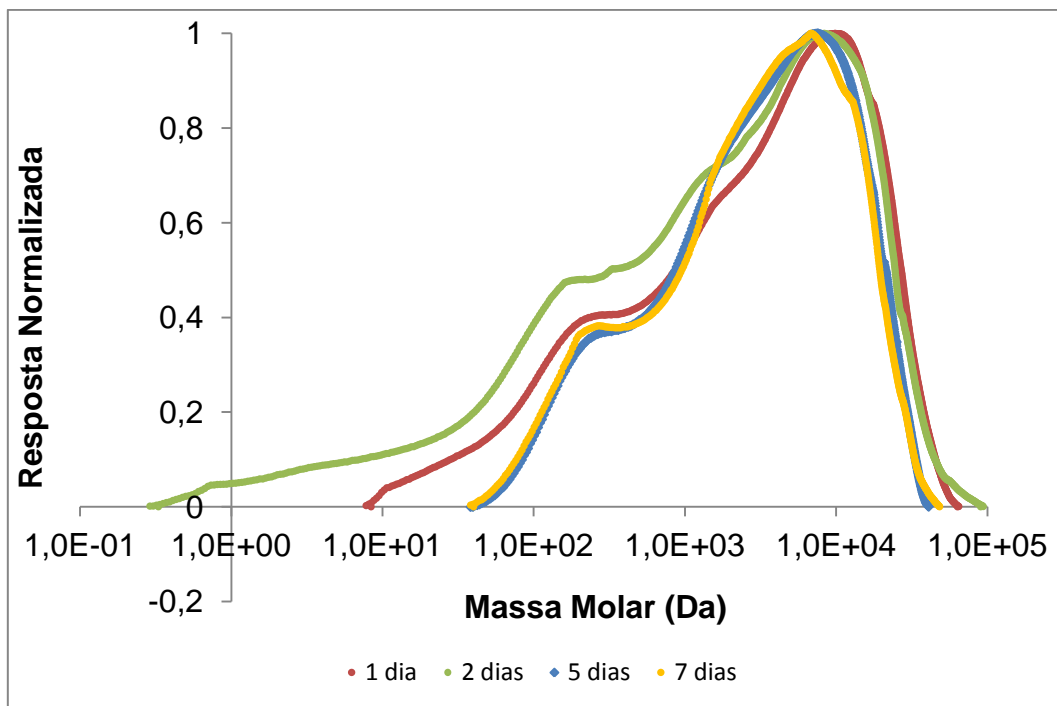


Figura 29: Distribuição de Massas Molares do PEF para Tratamento Feito em Solução Aquosa Neutra.

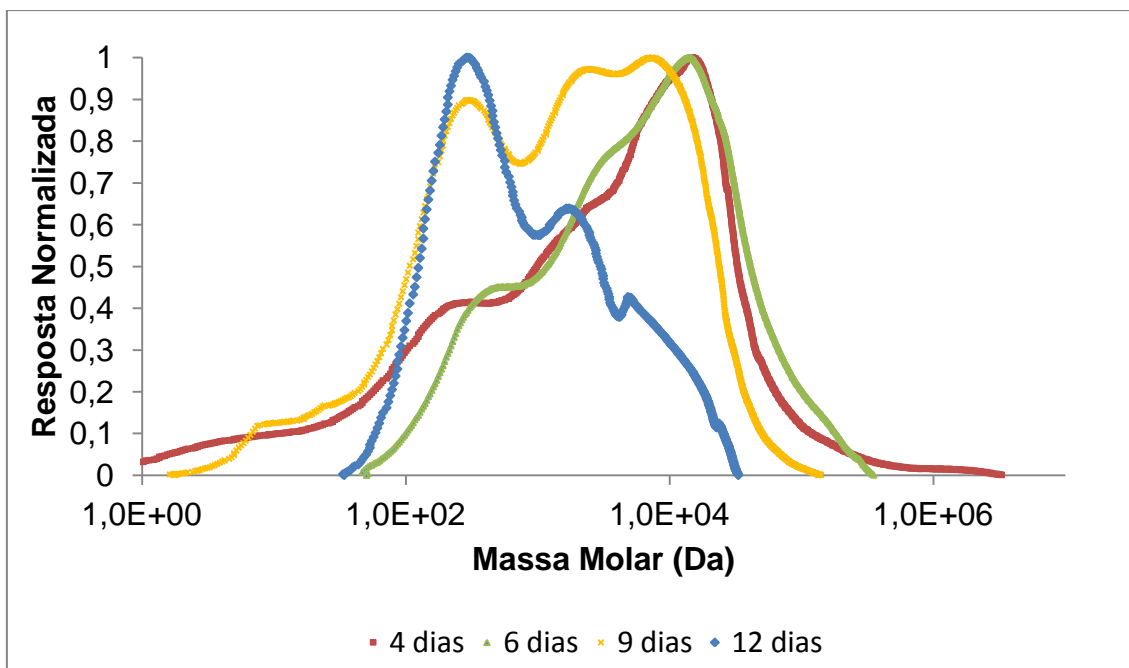


Figura 30: Distribuição de Massas Molares do PEF para Tratamento Feito em Solução Aquosa Básica.

Pode-se perceber que as cadeias do PEF se degradam na presença da solução aquosa, com a conseqüente formação de compostos de menores massas molares. Tal fenômeno pode ser percebido pelo alargamento das distribuições de massas molares e pelo deslocamento das curvas para regiões de massas molares menores, com o aumento do pico de massa molar da ordem de 10^2 . Embora os padrões de GPC não permitam fazer a calibração confiável para massas molares muito baixas, o padrão de PMMA usado nas calibrações (com massa molar de $1 \cdot 10^2$ g/gmol) permite inferir a presença de FDCA no meio sólido (já que a massa molar do FDCA é igual a 156 g/gmol). Contudo, FDCA não é solúvel em HFIP segundo WEGENAST (2013), o que permite deduzir que a mistura de sólidos avaliada por GPC não inclui o FDCA. Como o etilenoglicol é solúvel na água, ele permanece em solução e não pode ser detectado no ensaio de GPC.

Comparando as Figuras 28 a 30, é possível observar que a degradação em solução aquosa neutra ocorre muito mais lentamente, evidenciando a baixa eficiência do processo nas temperaturas baixas, quando PEF é exposto à

água. Tal resultado é bastante favorável, uma vez que é um indicativo da baixa degradabilidade do PEF nesta condição, possibilitando seu uso como substituto ao PET na indústria de embalagens. Já as degradações em soluções aquosas ácida e alcalina ocorrem mais rapidamente. Porém, comparando-se as respectivas reações, percebe-se que, após nove e doze dias de hidrólise, as curvas de GPC em meio alcalino se deslocaram para valores de massas molares muito menores, apresentando um pico bem significativo, indicando a formação de oligômeros preferencialmente. Cumpre salientar que as curvas foram normalizadas para que o ponto de máximo fosse igual a um e que os dados de concentração referentes às massas molares inferiores a 10^2 g/gmol encontram-se fora da região de calibração, de maneira que devem ser consideradas de forma apenas qualitativa.

A Figura 31 mostra os valores de massa molar ponderal média em função do tempo das reações ácida, alcalina e neutra. Os diferentes pontos iniciais refletem o uso de amostras obtidas de diferentes reações.

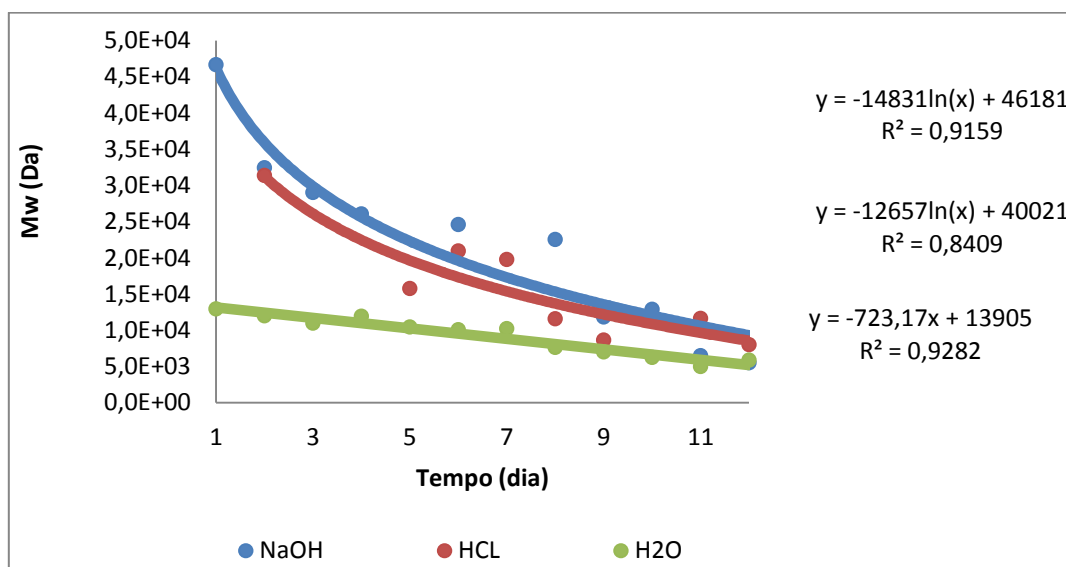


Figura 31: Evolução da Massa Molar Ponderal Média Durante os Ensaios de Degradação Ácida, Básica e Neutra.

Percebe-se o rápido decréscimo inicial dos valores de Mw, seguido de uma mudança mais lenta, que sugere a mudança do mecanismo de reação. Tal comportamento pode também estar relacionado à complexa estrutura molecular do PEF, que não parece ser meramente linear como o PET, em função dos largos índices de polidispersão iniciais que são apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5. A Figura 31 mostra ainda que as variações dos valores médios das massas molares dos resíduos são expressivas em todos os casos, quando ocorre exposição prolongada à água.

Tabela 3: Massas Molares Médias dos Produtos de Hidrólise Ácida em Diferentes Tempos de Reação.

Dias de reação	Ácida		
	Mw	Mn	Mw/Mn
4	$4,1 \cdot 10^4$	$8,3 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^1$
6	$2,1 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^2$	$7,6 \cdot 10^1$
9	$9,1 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^1$	$5,3 \cdot 10^2$
12	$8,0 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^1$	$2,0 \cdot 10^2$

Tabela 4: Massas Molares Médias dos Produtos de Hidrólise Alcalina em Diferentes Tempos de Reação.

Dias de reação	Alcalina		
	Mw	Mn	Mw/Mn
4	$2,6 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$
6	$2,4 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^3$	7,9
9	$1,2 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^1$
12	$5,5 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^2$	9,5

Tabela 5: Massas Molares Médias dos Produtos de Hidrólise Neutra em Diferentes Tempos de Reação.

Dias de reação	Neutra		
	Mw	Mn	Mw/Mn
1	$1,2 \cdot 10^4$	$8,7 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^1$
2	$1,2 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^2$	$9,2 \cdot 10^1$
5	$1,0 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^3$	5,5
7	$1,0 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^3$	5,8

As Tabelas 3, 4 e 5 mostram que o PEF apresenta massas molares ponderais médias elevadas, variando na faixa de 10^3 e 10^4 g/gmol, após passar pela etapa de policondensação em estufa. Os valores de polidispersão indicam que o PEF apresenta largas distribuições de massas molares após a hidrólise.

Para verificar se houve algum material solúvel após a hidrólise, a fase líquida foi evaporada, obtendo-se como produto um material esbranquiado. Isso pode comprovar a presença de oligômeros ou do próprio monômero FDCA. Estão sendo feitas análises de RMN e de Maldi-TOF para verificar a natureza química deste material.

A partir das análises de GPC, ilustradas nas Figuras 28, 29 e 30 conclui-se, portanto, que o PEF pode ser degradado quando tratado em soluções aquosas por tempo prolongado, resultando num resíduo sólido de massa molar mais baixa e em produtos solúveis no meio aquoso. Embora a degradação ocorra em meio ácido, básico e neutro, a velocidade de degradação parece ser maior em meio básico.

4.3. Testes de Solubilidade

Os resultados obtidos com o teste de solubilidade mostram a solubilidade do FDCA nos meios alcalino, ácido e neutro considerados. Os resultados são apresentados na Figura 32.

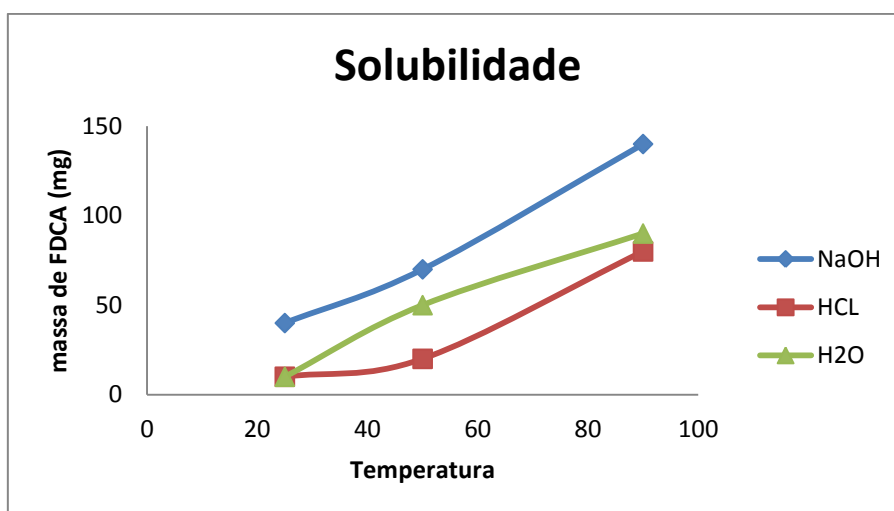


Figura 32: Solubilidade do FDCA nos Meios Aquosos Ácido, Básico e Neutro.

Em toda faixa de temperatura é verificada a maior facilidade do FDCA se solubilizar na solução de NaOH. Isso ocorre porque o monômero é um diácido, levando à reação de neutralização e produção de sal. No meio ácido, a solução do FDCA é desfavorecida.

Os resultados obtidos a 90°C podem explicar o que ocorre com o FDCA ao final da hidrólise. Com a elevação da temperatura, aumenta-se também a solubilidade, fazendo com que o monômero permaneça na fase líquida da reação. Como a produção de FDCA é pequena durante os testes de hidrólise, esta quantidade de material se solubiliza com grande facilidade.

Após a reação de hidrólise, a fase líquida é armazenada na temperatura ambiente e é possível observar que ela não gera precipitado ao longo do tempo. Os resultados a 25°C mostram que, mesmo sendo muito pouco solúvel,

ainda assim uma pequena quantidade de FDCA resultante da hidrólise pode se manter solúvel na temperatura ambiente. Portanto, é provável que o resíduo branco obtido nas soluções aquosas hidrolisadas seja de fato constituído por FDCA.

4.4. Testes em Reator

Como aparentemente a melhor condição hidrolítica para a realização da degradação do PEF é a condição básica, um estudo mais aprofundado da degradação nas condições alcalinas foi proposto. Com este teste, mostrou-se que a reação que ocorria em dias, passou a ocorrer em horas, já que não foi observada a existência de resíduo sólido após as 6 horas de reação a 150 °C. Isso mostra ainda a enorme influência da temperatura sobre as reações de degradação do PEF. Foi medido o pH da fase líquida após cada hora de reação, sendo que os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Observa-se na Tabela 6 a alteração do pH durante a reação. No início, o pH da solução era igual a 12, terminando com pH igual a 7. Isso pode indicar que houve liberação do FDCA, causando a neutralização do meio e a consequente formação de sal, explicando a formação de um pó branco após a secagem da fase líquida.

Tabela 6: PH da Fase Aquosa ao Longo do Tempo.

Tempo (horas)	pH após reação
0	12
1	10
2	7
3	8
4	7
5	7
6	7

Análises de RMN, GPC e Maldi-TOF ainda estão sendo conduzidas para os produtos de reação com o objetivo de determinar a presença de oligômeros. Contudo, observa-se claramente que a dinâmica de reação parece ser estabilizada após cerca de 3 horas de degradação, viabilizando o desenvolvimento de um processo industrial de reciclagem química.

V. Conclusão

Conclui-se, baseado nos resultados obtidos no atual trabalho, que, assim no caso do PET, a reciclagem química parece ser eficaz também para o processo de despolimerização do PEF. Esse resultado é corroborado pelos resultados de GPC, que indicaram diminuição expressiva de massa molar a 90 °C em todas as três condições de pH analisadas, e pelas variações de pH observadas no meio mantido a 150 °C.

A hidrólise conduzida em meio básico apresentou aparentemente um melhor resultado, quando comparada às hidrólises conduzidas em meio ácido e em meio neutro. Evidenciou-se também que o processo ocorre de forma satisfatória mesmo em condições amenas; ou seja, sem agitação, na pressão atmosférica e a temperatura não muito severa de 90 °C.

Há fortes indícios de que o hidróxido de sódio permite a neutralização eficiente do monômero, resultando em maior solubilização do FDCA no meio aquoso. Esse fato também é favorável à escolha do meio básico para conduzir a reciclagem química do PEF.

Os ensaios conduzidos a 150 °C sugerem rápida e eficiente degradação do PEF em meio básico, em função da rápida variação de pH e da ausência de resíduo sólido após cerca de 6 horas de reação. Esse resultado incentiva o desenvolvimento de estudos mais profundos e detalhados do processo, para fins de desenvolvimento de um processo industrial de reciclagem química do PEF.

Os resíduos sólidos obtidos ainda estão sendo caracterizados por técnicas de RMN, GPC e Maldi-TOF, de maneira que resultados ainda mais consistentes estarão disponíveis em futuro breve.

VI. Referências Bibliográficas

ABIPET, 2010 - Disponível em: <<http://www.abipet.org.br>> Acesso em: 11 de setembro de 2013.

ABIPLAST, 2011, *Aplicações das Principais Resinas Plásticas*. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>> Acesso em: 25 de setembro de 2013.

ABIQUIM, 2012 - Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>> Acesso em: 13 de setembro de 2013.

AKCELRUD, L., 2007, *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*, São Paulo, Manole.

ANDRADY, A.L., NEAL, M. A., 2009, "Applications and Societal Benefits of Plastics", *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, v. 364, pp. 1977-1984.

CALLISTER, W.D., 2002, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5 ed., São Paulo, LTC.

CANEVAROLO JR., S.V., 2003, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo, Artliber.

CANEVAROLO JR., S.V., 2006, *Ciências dos Polímeros*, São Paulo, Artliber.

CIOLACU, C. F. L., CHOUDHURY, N. R., DUTTA, N. K., 2006, "Colour Formation in Poly(ethylene terephthalate) During Melt Processing", *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 875-878.

CTB – Ciência e Tecnologia da Borracha, Mário Caetano, 2010 - Disponível em: <<http://www.ctb.com.pt>> Acesso em 15 de setembro de 2013.

DE JONG, E., DAM, M. A., SIPOS, L., *et al.*, 2012, "Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters". In: SMITH, P, *et al.* (eds), *Biobased Monomers, Polymers, and Materials*, ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, USA.

FÍSICA NET, 2012 - Disponível em: <<http://www.fisica.net>> Acesso em 18 de setembro de 2013.

FONSECA, L.B., 2012, *Desenvolvimento de Nanopartículas Poliméricas Contendo Praziquantel para o Tratamento da Esquistossomose*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GANDINI, A., SILVESTRE, A.J.D., PASCOAL NETO, C., SOUSA, A.F., GOMES, M., 2008, "The Furan Counterpart of Poly(ethylene terephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources", *Polymer Chemistry*, v.47, pp.295-298.

GOMES, M.D., 2009, *Síntese de Poliésteres a Partir do Ácido 2,5 Furanodicarboxílico*, Tese de M.Sc., Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

HIGGINS, R. A., 1982, *Propriedades e Estruturas dos Materiais de engenharia*, São Paulo, Difel.

HOPPEWELL, J., DVORAK, R., KOSIOR, E., 2009, “Plastics Recycling: Challenges and Opportunities”. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, n. 364, pp. 2115-2126.

HOSLER, D., BURKETT, S. L., TARKANIAN, M. J., 1999, “Prehistoric Polymers: Rubber Processing in Ancient Mesoamerica”, *Science*, v. 284, pp. 1998–1991.

KARAGIANNIDIS, P. G., STERGIOU, A. C., KARAYANNIDIS, G. P., 2008, “Study of crystallinity and thermomechanical analysis of annealed poly(ethylene terephthalate) films”, *European Polymer Journal*, v. 44, pp. 1475–1486.

KATHALEWAR, M., DHOPATKAR, N., PACHARANE, B., SABNIS, A., RAUT, P., BHAVE, V., 2013, “Chemical Recycling of PET Using Neopentyl Glycol: Reaction Kinetics and Preparation of Polyurethane Coatings”, *Progress in Organic Coatings*, v.76, pp. 147– 156.

MACHADO, F.S., 2006, *Estudos sobre a Produção de Resinas Poliolefínicas: Prepolimerização e Síntese de Copolímeros de Propeno/1-Buteno*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MANO, E.B., 2000, *Polímeros como Materiais de Engenharia*, São Paulo, Edgard Blücher LTDA.

MANO, E.B., MENDES, L.C., 1999, *Introdução a Polímeros*, 2ª ed. rev. Ampl., São Paulo, Edgard Blücher LTDA.

MARK, H.F., KROSCWITZ, J.I., 2003, *Encyclopedia of Polymer*, Ed. Wiley.

OLIVEIRA, M.C.B.R., 2012, *Gestão de Resíduos Plásticos Pós-consumo: Perspectivas para a Reciclagem no Brasil*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

QUÍMICA NOVA INTERATIVA, Laboratório de Tecnologia Educacional, 2011 - Disponível em: <<http://qnint.s bq.org.br>> Acesso em 17 de setembro de 2013.

ROMÃO, W., SPINACÉ, M.A.S., PAOLI, M.A., 2009, "Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem", *Polímero: Ciência e tecnologia*, v.19, nº2, pp.121-132.

ROSU, R.F., SHANKS, R.A., BHATTACHARYA, S.N., 1999, "Synthesis and Characterisation of Branched Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer International*, v. 42, pp. 267-275.

ROZENDO, A.D.R., 2011, *Reciclagem Química do Poli(tereftalato de etileno) (PET) Pós-consumo por Aminólise e Aplicação na Síntese de Poli(éster-amida)*, Tese M.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SANTOS, C. M. A., GONÇALVES, A. C. R., ROSSI, A., SILVA DA, L. A., OLIVEIRA, H. P., ALVES, V.A., 2011, “Efeito do pH, da Concentração do Catalisador e da Cor no Processo de Despolimerização de Tereftalato de Polietileno, PET, pós-uso”, *34ª Reunião Anal, Sociedade Brasileira de Química*.

SHAH, R. V., BORUDE, V. S., SHUKLA, S. R., 2013, “Recycling of PET Waste Using 3-Amino-1-propanol by Conventional or Microwave Irradiation and Synthesis of Bis-Oxazin There From”, *Journal of Applied Polymer*, v.127, pp. 323-328.

SILVA, A.L.B.B., SILVA, E.O., 2003, *Conhecendo Materiais Poliméricos*, Mato Grosso, Universidade Federal do Mato Grosso.

SIQUEIRA/EQ/UFRJ, 2003, *Prospectiva Tecnológica da Cadeia Produtiva de Transformados Plásticos- Prospectiva Tecnológica da Cadeia Produtiva de Embalagens Plásticas para Alimentos*, Programa Brasileiro de Prospectiva Tecnológica Industrial, Secretaria de Tecnologia Industrial - Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (STI/MDIC), Rio de Janeiro, Brasil.

SOARES JR., A. B., 2010, *Produção do poli(tereftalato de etileno) modificado com glicerol e derivados*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

TEÓFILO, E.T., MELO, R.N., SILVA, S.M.L., RABELLO, M.S., 2009, “Stress Cracking e Ataque Químico do PET em Diferentes Agentes”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 3, pp. 202-211.

THOMPSON, R. C, MOORE, C. J, SAAL, F.S, SWAN, S. H, 2009, "Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends", *Philosophical Transactions of the Royal Society B*.

WEGENAST, F.G., 2013, *Estudo da Polimerização do Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno)*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ZANIN, M., MANCINI, S.D., 2004, *Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais e Tecnologia*, São Carlos, Edufscar.