



## **Reciclagem do PET: reação catalisada com líquido iônico ([Bmim][BF<sub>4</sub>]) e sal catiônico ([TMA][BF<sub>4</sub>])**

Conrado Marchiori Toneto (PIBIC/CNPq-UEM), Elizângela A. M. S. Almeida (PG-PQU-UEM), Paulo R. Souza (PG-PQ-UEM), Edvani Curti Muniz (Orientador), e-mail: [ecmuniz@uem.br](mailto:ecmuniz@uem.br)

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas –  
Departamento de Química / Maringá, PR.

**Área:** Ciências Exatas e da Terra- **Subárea:** Química

**Palavras-chave:** poli(tereftalato de etileno), polimerização, reciclagem química de PET.

### **Resumo:**

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um dos polímeros mais produzidos atualmente pela indústria. No entanto, o processo de reciclagem química do PET apresenta limitações consideráveis. Por isso, pesquisas envolvendo processos inovadores de reciclagem química do PET vem sendo desenvolvidas. Neste trabalho, o PET foi obtido via polimerização por condensação do tereftalato de dietila (DET), utilizando catalisadores inéditos ([Bmim][BF<sub>4</sub>] e [TMA][BF<sub>4</sub>]). Os PETs, provenientes destas reações, apresentaram propriedades semelhantes às do PET convencional. A metodologia proposta neste trabalho mostrou-se eficaz e pode, potencialmente, ser aplicada no uso dos produtos oriundos dos processos de reciclagem química do PET, tal como o DET.

### **Introdução**

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é, atualmente, um dos polímeros mais fabricados, sendo este utilizado na produção de embalagens e tecidos, entre outros. No entanto, o PET é produzido a partir de materiais não renováveis e não é biodegradável. Desta forma, a sua reciclagem tem grande importância econômica e ambiental. Contudo, o PET reciclado mecanicamente é considerado um material inferior, pelo fato de apresentar resíduos contaminantes e alterações em sua estrutura molecular, as quais





afetam suas propriedades e limitam a sua reutilização. Os processos de despolimerização do PET consistem basicamente na quebra das ligações éster, redução das cadeias poliméricas e conduzem a formação do monômero, por exemplo tereftalato de dietila (DET). No entanto, estes processos apresentam longos tempos de reação, acarretam poluição e problemas ambientais. Nunes, et al. (2014) [2] propuseram uma metodologia diferenciada, na qual foram utilizados etanol supercrítico (EtOH<sub>sc</sub>) e catalisadores [Bmim][BF<sub>4</sub>] (líquido iônico) ou [TMA][BF<sub>4</sub>] (sal catiônico) na despolimerização do PET para a formação de DET. Em ambos os processos foram obtidos ótimos resultados; o PET foi convertido em DET, apresentando rendimento de 96-98% e 74% (massa), respectivamente. Vale ressaltar que na ausência de catalisador, a mesma reação, apresentou rendimento de apenas 2% (massa). Além disso, Nunes et al. (2014) [2] realizaram a polimerização do DET obtido, nas condições anteriormente citadas, via condensação com cloreto de estanho (SnCl<sub>2</sub>). Diante dos resultados descritos por Nunes et al. (2014), é pressuposto que o DET residual pode ser eficientemente polimerizado a PET, via condensação, utilizando como catalisador o [Bmim][BF<sub>4</sub>] ou o [TMA][BF<sub>4</sub>], visto que ambos apresentaram excelentes resultados na despolimerização do PET.

## Materiais e métodos

Para realizar a despolimerização, o PET, em forma de *flakes* (7,5 g), foi inserido em um balão reacional junto de 30 mL de etileno glicol (EG) e acetato de zinco (0,88 g). A reação ocorreu por 4 horas sob refluxo, agitação magnética, a 190 °C, procedimento já descrito anteriormente na literatura [3]. Em seguida, para a recuperação do DET, foi adicionado água destilada (100 mL), a quente (ca. 90 °C). O PET residual foi separado em peneira (0,250 mm) e o sistema homogêneo foi resfriado (ca. 4°C), solidificando. Desta maneira, o DET foi recuperado na forma de precipitado, por meio de filtração. Para polimerizar, O DET (pó) foi fundido em sistema de refluxo, sob atmosfera inerte (N<sub>2(g)</sub>) e agitação magnética, adicionou-se etileno glicol (EG) (1:1 mol; EG:DET) e aqueceu até atingir a temperatura desejada (170 °C). Em seguida, foi adicionado o catalisador (2% mol) – [Bmim][BF<sub>4</sub>]; o [TMA][BF<sub>4</sub>] ou o SnCl<sub>2</sub> – e o início da reação foi registrado nestas condições que foram mantidas durante 3 horas. Posteriormente, a temperatura foi elevada a 190 °C por mais 6 horas. Finalmente, o produto da reação foi mantido em água destilada por 24 h, separada por filtração e seco por liofilização [2]. As respectivas amostras de PET recuperadas, denominadas



FUNDAÇÃO  
ARAUCÁRIA

CNPq  
Conselho Nacional de Desenvolvimento  
Científico e Tecnológico





de acordo com o catalisador utilizado, foram caracterizadas por meio de FTIR, TGA e as massas molares determinadas por viscosimetria [1].

## Resultados e Discussão

Na Figura 1.a., é possível observar o perfil da perda de massa dos diferentes produtos, de acordo com o catalisador utilizado. O PET inicial degrada-se inicialmente a aproximadamente 360 °C e não apresenta eventos de decomposição térmica anteriores. Além disso, é possível observar que o PET formado com o catalisador [Bmim][BF<sub>4</sub>] apresentou comportamento térmico consideravelmente semelhante ao do PET inicial. Vale ressaltar que o PET obtido por métodos convencionais, utilizando SnCl<sub>2</sub>, claramente apresenta a menor resistência térmica quando comparado aos PETs desenvolvidos neste trabalho. Os espectros de FTIR, Figura 1.b., apresentam bandas de absorção entre 700-800 cm<sup>-1</sup> e em 1403 cm<sup>-1</sup> as quais foram atribuídas às vibrações do anel benzeno; a banda em 1712 cm<sup>-1</sup> caracteriza ligações duplas entre carbono e oxigênio, enquanto a banda intensa em 1270 cm<sup>-1</sup> indica ligações simples entre carbono e oxigênio. No entanto, as bandas centradas aproximadamente em 3440 cm<sup>-1</sup> caracterizam a presença de grupos hidroxilas (OH), que indicam a presença de água ou resíduos voláteis adsorvidos nas amostras. Tal fato pode ser correlacionado com a decomposição térmica observada no TGA no intervalo de temperatura de 100 a 280 °C, que caracteriza a perda de compostos voláteis.

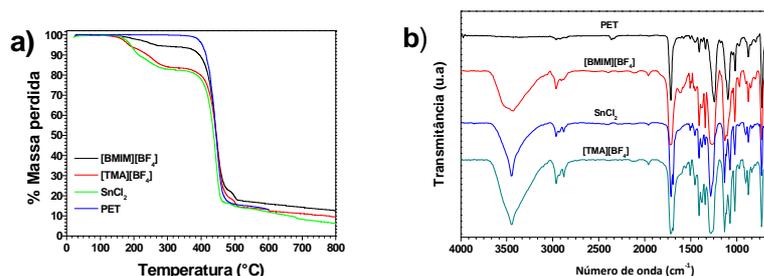


Figura 1- (a) curvas de TGA e (b) espectros de FTIR do PET inicial e dos polimerizados utilizando [Bmim][BF<sub>4</sub>], SnCl<sub>2</sub> e [TMA][BF<sub>4</sub>], como catalisador da reação.

A determinação da massa molar viscosimétrica (MM<sub>v</sub>) confirmou que o PET foi efetivamente polimerizado com o [Bmim][BF<sub>4</sub>] e com [TMA][BF<sub>4</sub>], pois apresentaram propriedades melhoradas com relação ao PET obtido por meio de catalise com o SnCl<sub>2</sub>. No entanto as massas molares dos PETs foram menores que 20 kDa.



FUNDAÇÃO  
ARAUCÁRIA

CNPq  
Conselho Nacional de Desenvolvimento  
Científico e Tecnológico



PARANÁ  
GOVERNO DO ESTADO  
Secretaria da Ciência, Tecnologia  
e Ensino Superior



## Conclusões

A análise do FTIR confirma a obtenção de PETs com estruturas semelhantes ao PET inicial quando se utilizaram os catalisadores  $[Bmim][BF_4]$ ,  $[TMA][BF_4]$  e  $SnCl_2$ . O PET oriundo da reação com  $[Bmim][BF_4]$ , possui propriedades melhores com relação aos demais PETs. Se comparado ao PET obtido pela reação com  $SnCl_2$ , o PET obtido a partir da reação com o  $[TMA][BF_4]$  apresentou uma melhoria considerável em suas propriedades, principalmente na estabilidade térmica medida por meio de TGA. Os resultados mostram que o  $[TMA][BF_4]$  pode, potencialmente, ser utilizado como catalisador eficiente no processo de polimerização do PET a partir do DET. Estudos para obter PET com massa molar maiores que as obtidas estão em andamento neste projeto.

## Agradecimentos

CM Toneto agradece ao PIBIC-CNPq/FA/UEM pela concessão da bolsa de IC. Todos os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro.

## Referências

- [1]. Horbach, A., Binsack R. e Müller, H. Mark-Houwink-Beziehung für Polytetramethylterephthalat im Vergleich zu Polyethylen- und Polyhexamethylterephthalat. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, Krefeld, v. 98, p. 35-48, 1981.
- [2]. Nunes C. S., **Reciclagem de poli(tereftalato de etileno) (PET): aplicação tecnológica de Etanol Supercrítico Catalisado por Líquidos Iônicos  $[Bmim][BF_4]$  e  $[HMim][BF_4]$** . 2014. Tese (Doutorado)-Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- [3]. Viana, M. E. **Estudo cinético da despolimerização de PET pós-consumo por glicólise heterogênea**. 2011. Tese (doutorado)-Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2011.

