

ANGELO ROBERTO DOS SANTOS OLIVEIRA

**UTILIZAÇÃO DE CO-PRODUTOS DO BIODIESEL NA RECICLAGEM
QUÍMICA DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) PARA A PRODUÇÃO
DE NOVOS MATERIAIS POLIMÉRICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química – Área de Química Orgânica, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida F. César-Oliveira

**Curitiba
Dezembro/2008**

O49u Oliveira, Angelo Roberto dos Santos
Utilização de co-produtos do biodiesel na reciclagem química de poli(tereftalato de etileno) para a produção de novos materiais poliméricos / Angelo Roberto dos Santos Oliveira. – Curitiba, 2008.
99f. : il. 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2008.

Orientador: Luiz Pereira Ramos – Coorientadora: Maria Aparecida F. César-Oliveira.

1. Biodiesel. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ramos, Luiz Pereira. III. César-Oliveira, Maria Aparecida F. IV. Título.

CDD: 665.37

Este Trabalho foi desenvolvido no LABPOL – Laboratório de Polímeros Sintéticos e nos laboratórios do CEPESQ-Centro de Pesquisa em Química Aplicada, do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

TERMO DE APROVAÇÃO

UTILIZAÇÃO DE CO-PRODUTOS DO BIODIESEL NA RECICLAGEM QUÍMICA DE
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) PARA A PRODUÇÃO DE NOVOS MATERIAIS
POLIMÉRICOS

por

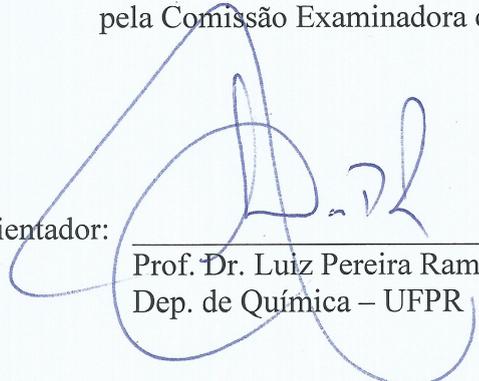
ANGELO ROBERTO DOS SANTOS OLIVEIRA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Elizabeth Roditi Lachter
Inst. de Química - UFRJ



Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 18 de dezembro de 2008.

À Cida e Hellena, pela vida.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	vi
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	vii
RESUMO	viii
1.0 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – BIODIESEL	1
1.1.1 – Glicerol	3
1.1.2 – Derivados do Glicerol	6
1.2 – POLIÉSTERES	7
1.3 – POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET	11
1.3.1 - Reciclagem de PET	13
1.3.1.1 – Reciclagem mecânica	14
1.3.1.2 – Reciclagem química	19
2.0 – OBJETIVOS	25
2.1 - OBJETIVO GERAL	25
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3.0 - MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1 – Reagentes	26
3.2 – Equipamentos	26
3.3 - Procedimentos Experimentais	27
3.3.1 – Estudo da Variação do Catalisador	27
3.3.2 – Estudo da Concentração de Catalisador	27
3.3.3 – Estudo do Efeito da Temperatura	28

3.3.4 – Estudo da Proporção entre os Reagentes	28
3.3.5 – Estudo do Tipo de Reagente Empregado	28
3.3.6 – Aumento de Massa Molar.....	29
3.3.7 – Acetilação	30
3.4 – Análises	30
3.4.1 – Espectrometria no Infravermelho (FTIR)	30
3.4.2 – Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	30
3.4.3 – Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)	31.
3.4.4 – Índice de Acidez (I_a)	31
3.4.5 – Índice de Hidroxila (I_{OH})	31
3.4.6 - Calorimetria Diferencial de varredura (DSC)	32
3.4.7 – Avaliação da Solubilidade dos Produtos	32
4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 – Preparação dos Produtos	32
4.1.1 – Estudo da Variação do Catalisador	33
4.1.2 – Estudo da Concentração de Catalisador	35
4.1.3 – Estudo do Efeito da Temperatura	36
4.1.4 – Estudo da Proporção entre os Reagentes	37.
4.2 – Solubilidade	39
4.3 – Análises por RMN 1H	40
4.4 – FTIR	48
4.5 - Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)	53
4.6 - Índices de Hidroxila (I_{OH}) e de Acidez (I_a)	57
4.7 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	61
5.0 – CONCLUSÕES	65
6.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
Anexo 1 – Espectros de Infravermelho.....	72
Anexo 1 – Espectros de $1H$ -RMN.....	87

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos pela objetividade, estímulo, paciência e oportunidade.
- À Prof. Dra. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira pela paciência, sabedoria, sensibilidade e conhecimento.
- À Profa. Dra. Elizabeth Roditi Lachter (IQ/UFRJ), por aceitar esta responsabilidade.
- À Profa. Dra. Ana Luísa Lacava Lordello, pelas sugestões da Qualificação.
- Ao Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, pelas sugestões e questões.
- À Dra. Valéria Costa (INT – RJ), pelos termogramas e boa vontade.
- Ao M.Sc Thiago Allessandre pelas análises de SEC. Desculpe a insistência.
- Aos alunos da Prof. Dra. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira: Rafael, Sérgio, Alysson, Agne e Aline, pela tolerância com minhas idiossincrasias.
- Aos alunos e bolsistas do CEPESQ: Ana, Tiago, Fabiano e Arion, pela ajuda e empréstimos de material.
- A CAPES, FINEP e CNPQ pelo apoio financeiro.
- Ao PPGQ- UFPR pela oportunidade para desenvolver este trabalho.
- Aos funcionários do DQ/UFPR pelos favores do cotidiano.
- Aos Profs. Drs. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira, Fabio Simonelli e Francisco de Assis Marques, pela Política, filosofia, ciências e Letras de todos estes anos.
- Aos alunos do laboratório de “Síntese”: José Villar, Guilherme e Murilo, pela paciência, empréstimos de material/equipamento/espço/café.
- Ao Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich, *pai científico* e guia nos primeiros passos e além no caminho da Química.
- A família: Denis, Ana Luísa e Verônica; pelas conversas, pizzas e brincadeiras durante estes anos.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Alcoólise de triacilglicerol.....	1
Figura 2 - Cadeia produtiva do biodiesel	5
Figura 3 – Biorrefinaria	5
Figura 4 - Derivados do glicerol	6
Figura 5 – Diferença entre poliéster e éster polimérico.....	7
Figura 6 – Reações de poliesterificação.....	8
Figura 7 - Resina <i>Glyptal</i>	9
Figura 8 – Estrutura dos poliésteres.....	9
Figura 9 - Cura de resina de poliéster insaturada.....	10
Figura 10 - Base polimérica do GRP.....	11
Figura 11 – Reações envolvidas na produção industrial do PET.....	12
Figura 12 - Reciclagem mecânica do PET.....	14
Figura 13 – Reciclagem de PET nos Estados Unidos da América.....	15
Figura 14 – Reciclagem de PET na Europa.....	16
Figura 15 – Aplicações do PET reciclado na Europa	17
Figura 16 – Reciclagem de PET no Brasil	18
Figura 17 – Capacidade de reciclagem de PET no Brasil	19
Figura 18 – Processo <i>PETRETEC</i> (DuPont)	20
Figura 19 – Processo <i>OCI GmbH</i>	21
Figura 20 – Conversão vs tempo de reação.....	34
Figura 21 – Conversão vs concentração do catalisador acetato de magnésio.....	36
Figura 22 – Conversão vs temperatura (5 e 10 horas de reação).....	37
Figura 23 – Conversão vs proporção Glicerol/PET.....	38
Figura 24 – Espectros de ¹ H RMN de alguns produtos e do PET.....	42

Figura 25 – Relação entre áreas de hidrogênios de grupos terminais e aromáticos.....	46
Figura 26 – Relação entre as proporções molares de hidrogênios do glicerol e aromáticos.....	48
Figura 27 – Espectros de FTIR do PET e de alguns produtos.....	49
Figura 28 – Relação entre áreas (OH) / (COO).....	53
Figura 29 – Distribuição de massa molar dos produtos PGM.....	55
Figura 30 – Polidispersão dos produtos PGM.....	56
Figura 31 – Distribuição de M_w em relação à polidispersão.....	57
Figura 32 – Distribuição dos I_{OH} (mmol/g).....	60
Figura 33 – Distribuição da T_g dos produtos.....	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Fontes mundiais de produção de glicerol.....	3
Tabela 2 – Processo de origem e principais impurezas do glicerol.....	4
Tabela 3 – Utilização mundial de glicerol.....	4
Tabela 4 – Resultados de conversão vs tempo de reação.....	34
Tabela 5 – Conversão relativa à concentração do catalisador $Mg(OAc)_2$	35
Tabela 6 – Resultados de conversão relativa à temperatura.....	36
Tabela 7 – Conversão relativa à proporção molar Glicerol/PET.....	38
Tabela 8 – Resultados dos ensaios de solubilidade dos produtos sintetizados.....	39
Tabela 9 – Assinalamento de 1H RMN dos politereftalatos derivados de glicerol.....	43
Tabela 10: Proporção molar entre unidades aromáticas e grupos terminais.....	45
Tabela 11: Proporção molar entre grupos aromáticos e glicerol.....	47
Tabela 12 – Assinalamento e Espectros de FTIR.....	50
Tabela 13 – Comparação entre áreas nos espectros de FTIR.....	52
Tabela 14 – Massas molares e Polidispersão.....	54
Tabela 15 – Índices de hidroxila e de acidez dos produtos sintetizados.....	59
Tabela 16 - Temperaturas de transição vítrea (T_g).....	62

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

GRP – Poliéster reforçado por fibra de vidro.

PET – Poli(tereftalato de etileno)

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

SEC – Cromatografia de exclusão por tamanho.

I_a – Índice de acidez

I_{OH} – Índice de hidroxila.

DSC – Calorimetria de diferencial de varredura.

1H – RMN – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

THF – Tetraidrofurano.

DMSO – Dimetilsulfóxido.

DMF – Dimetilformamida.

T_g – Temperatura de transição vítrea.

RESUMO

O recente interesse por fontes de energia alternativas, renováveis, de duração ilimitada e baixo impacto ambiental, tem levado ao aumento da utilização e produção de biodiesel, o que implica em crescente disponibilidade de glicerina no mercado exigindo o estudo de novas aplicações para aumentar o consumo desta matéria prima. Por outro lado, o grande aumento da produção e de utilização do PET nos mais variados segmentos do mercado, principalmente no de embalagens, trouxe um grande problema ambiental associado ao descarte das embalagens utilizadas. A reciclagem do PET tem sido uma opção para a solução deste problema, porém a reciclagem química envolvendo compostos polihidroxiados, como o glicerol, que pode dar origem a materiais com propriedades diferenciadas, tem sido pouco estudada. Unindo estas duas importantes demandas, este Trabalho propõe o desenvolvimento de alguns poliésteres aromáticos, de estrutura e propriedades variadas, obtidos a partir do glicerol envolvendo a reciclagem química do poli(tereftalato de etileno), que poderão servir a diversas aplicações com a possibilidade de ter sua arquitetura orientada à obtenção das propriedades adequadas a uma dada aplicação. Neste trabalho foram obtidos produtos de reação da solvólise de poli(tereftalato de etileno) com glicerol, catalisada por acetato de magnésio $[Mg(OAc)_2]$. As condições de reação foram variadas quanto à temperatura, tempo, tipo de catalisador, proporção dos reagentes. Comprovou-se a maior eficiência do $Mg(OAc)_2$ em relação ao acetato de zinco $[Zn(OAc)_2]$, o melhor catalisador dentre os metais de transição segundo a literatura. A recuperação dos produtos foi de 95% a 220°C no período de 5 horas em comparação com 20 horas a 200°C descritos na literatura. Não foi possível isolar o monômero devido à solubilidade do mesmo, porém logrou-se conseguir a polimerização no mesmo recipiente da reação de solvólise por destilação à vácuo do glicerol em excesso. Os produtos foram caracterizados por 1H -RMN, DSC, GPC, FTIR, índices de hidroxila e acidez. Foram obtidos polímeros com massa molar média ponderal (M_w) entre 3.000 e 7.000 g/mol e, com o uso de tereftalato de dimetila como extensor de cadeia, polímeros com M_w até 11.000 g/mol.

Abstract

The recent interest in renewable energy alternative sources, with low environmental impact, has led the increase the production and use of biodiesel, that results in increasing of glycerin availability that require studies to propose new applications to increase the consumption of this raw material. On the other hand, a greater production and use of poly(ethylene terephthalate) - PET - in a several segments, mainly in packaging, has brought a major environmental problem associated with an inappropriate discard of used packaging. PET recycling has been an option to solve this problem, but the chemical recycling involving polyhydroxyl compounds such as glycerol, which may give rise to materials with different properties, has been little investigated. Combining these two important demands, this work presents the development of some aromatic polyesters with different structures and different properties obtained from chemistry recycling of PET using glycerol. These new polyesters might be used in a variety of applications with possibility of having its architecture oriented to obtaining the appropriate properties for a given application. In this work, was possible to obtain polyesters, from PET by solvolysis reactions catalyzed by magnesium acetate $[\text{Mg}(\text{OAc})_2]$. Several reaction conditions were investigated, such as, temperature, time, type of catalyst, reagents ratio. The efficiency of $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ was better than zinc acetate $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$, the latter being rated the best catalyst among transition metals according the literature. The products were obtained in 95% yield, at 220 °C in 5 hours. This is a better result than that cited by 20 hours at 200 °C using $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, described in the literature. The new polyesters were made by one-pot synthesis techniques since it was not possible isolate the monomer due to the solubility of the same. Therefore, the polymerization reaction was carried out in the same bottle where it has been the reaction of solvolysis by distillation of glycerol excess in the reduced pressure. The products were characterized by $^1\text{H-NMR}$, DSC, GPC, FTIR, hydroxyl index and acidity index. The polymers were obtained with average molar mass ($\langle M_w \rangle$) between 3,000 and 7,000 g/mol, and using dimethyl terephthalate as a chain extender, polymers of $\langle M_w \rangle$ up to 11,000 g/mol were obtained.

1.0 - INTRODUÇÃO

1.1 – BIODIESEL

É definido, quimicamente, como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, obtida pela transesterificação, catalisada por ácidos ou bases, de triglicerídeos de origem animal ou vegetal (Figura 1). As fontes mais usadas de triglicerídeos são os óleos de soja, palma, canola, girassol, assim como gordura animal e óleo de cocção usado. Etanol e metanol são os álcoois utilizados devido ao menor preço [Knothe *et al.*, 2005].

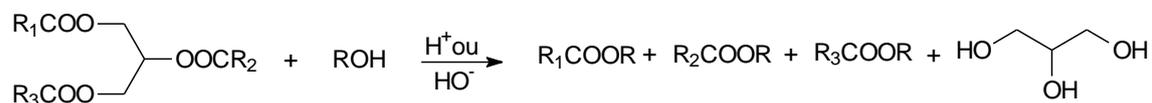


Figura 1 – Alcoólise de triglicerídeo

Dentre as vantagens na substituição do diesel de petróleo por biodiesel estão: matérias primas de fontes renováveis, biodegradabilidade, menor emissão de poluentes, maior segurança na estocagem e manipulação, devido ao alto ponto de fulgor e excelente capacidade de lubrificação [Knothe *et al.*, 2005].

Na Europa, o biodiesel é produzido e utilizado em larga escala. A produção de 5,7 milhões de toneladas em 2007 e 16 milhões de toneladas previstas para 2008 coloca o continente na posição de maior produtor mundial de biodiesel. Este intenso acréscimo segue um plano diretor (EU directive 2003/30/EC), que determina o uso da mistura de 5,75% de biodiesel no diesel convencional em 2010 e um total de 10% de biocombustíveis na matriz energética europeia em 2020 [EBB, 2008].

Nos Estados Unidos da América, a produção oficial iniciou-se com a lei de Política Energética (Energy Policy act, EPACT) e a criação da National Soydiesel Development Board em 1992, atual National Biodiesel Board (NBB) [Knothe *et al.*, 2005]. Estes dois

eventos alavancaram a produção de biodiesel de 1.700 toneladas em 1999 para 1,5 milhões de toneladas em 2007 [NBB, 2008]. As metas estabelecidas no EFACT determinam que até 2010, 30% da energia consumida nos EUA seja proveniente de fontes alternativas [Knothe *et al.*, 2005].

No Brasil, o Governo Federal dando seguimento ao Programa Nacional de Biocombustíveis implantado em 2002, estabeleceu a obrigatoriedade em 2008 da mistura de 2% de biodiesel no petrodiesel (B2), com capacidade produtiva estimada em 800.000 toneladas neste mesmo ano. Este mesmo programa determina que, em 2013 a porcentagem de biodiesel no petrodiesel aumente para 5% (B5) com a necessidade produtiva de 1,5 milhões de toneladas [Mota *et al.*, 2008].

Na produção de biodiesel, aproximadamente 10% em massa de glicerol pode ser obtido dependendo do processo, ou seja, aproximadamente 1,4 milhões de toneladas deste subproduto foram obtidos em 2007, somando-se a capacidade produtiva da União Européia, Estados Unidos da América, Ásia e Brasil [The Glycerol Challenge, 2007]. Projeções indicam que, em 2015 aproximadamente 7 milhões de toneladas de glicerol serão obtidos na produção de biodiesel [Behr, 2007; EBB, 2008].

Estes dados preocupam empresários e ambientalistas, pois o valor de mercado da glicerina bruta é muito baixo, gerando um passivo que na melhor das hipóteses seria incinerado, anulando parcialmente a fixação de carbono que marca o uso do biodiesel. Entretanto, devido à visão de grandes empresas como a Dow, Solvay, ADM, Cargil, Hunstman, DuPont e Senergy, que anunciaram a construção de grandes parques industriais nos próximos anos para o aproveitamento de glicerol como matéria prima na obtenção de epicloriglicol, propileno glicol e etileno glicol, o problema de destinação aparentemente será resolvido.

1.1.1 - Glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um líquido incolor, viscoso, ligeiramente adocicado. É encontrado naturalmente sob a forma de ésteres de ácidos graxos, em gorduras e óleos de origem animal e vegetal. Este composto foi isolado e identificado pela primeira vez por Scheele em 1779, por aquecimento de óleo de oliva com litargírio (PbO) e extração com água.

Aproximadamente 90% da produção mundial de glicerol provêm de fontes naturais, o restante, até recentemente, é produzido comercialmente a partir do propeno, via cloreto de alila, processo implantado em escala comercial em 1949 [Knothe *et al.*, 2005].

Dados de 2001 (Tabela 1) [Knothe *et al.*, 2005] mostram as principais fontes de glicerol no planeta, devendo-se ressaltar que, nas décadas de 1960 e 1970, entre 50 e 60% do glicerol produzido mundialmente era proveniente do petróleo.

Tabela 1 – Fontes mundiais de produção de glicerol [Knothe *et al.*, 2005].

Procedência	Produção global (%)
Ácidos graxos	41
Fabricação de sabão	21
Ésteres metílicos para álcoois detergentes	14
Ésteres metílicos como biodiesel	11
Síntese	9
Outras	4

Dependendo da origem, o glicerol pode conter impurezas incompatíveis com a utilização escolhida. Estas impurezas dependem do processo de origem da mesma como indicado na Tabela 2.

A destilação a vácuo é o principal método de purificação do glicerol, em alguns casos também é usado carvão ativado para clarificação [Knothe *et al.*, 2005].

Tabela 2 – Processo de origem e principais impurezas do glicerol [Knothe *et al.*, 2005]

Processo	Impureza
Hidrólise de gorduras	Concentrado a 85%, pequeno teor de sal
Fabricação de sabão	80%, alto teor de sais dissolvidos
Produção de biodiesel	85-90%, metanol ou etanol e sais dissolvidos
Sintética (epicloroidrina)	> 99,5% (USP)

O glicerol é utilizado em diversas indústrias: alimentos, fármacos, cosméticos, tabaco, embalagens, lubrificantes, poliuretanos, cimento, detergentes, cerâmica, adesivos, entre outros. A Tabela 3 mostra a distribuição de uso do glicerol no planeta [Novaol, 2002].

Tabela 3 – Utilização mundial de glicerol [Novaol, 2002].

Uso	(%)
Drogas	18
Cosméticos	16
Polímeros	14
Triacetina	11
Resinas alquídicas	11
Tabaco	10
Detergentes	6
Celofane	2
Explosivos	2
Outros	2

O glicerol gerado pelo biodiesel, além das aplicações tradicionais, pode ser a base para uma cadeia produtiva tão importante quanto à do etileno. Neste contexto cabe o conceito de biorrefinaria, aplicado à cadeia produtiva do biodiesel (Figura 2) [Pagliaro *et al.*, 2007].

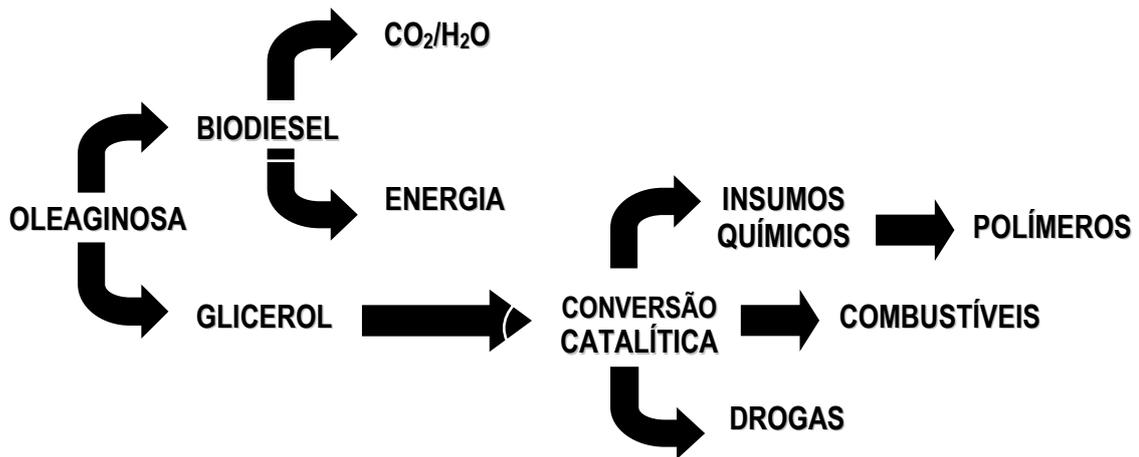


Figura 2 - Cadeia produtiva do biodiesel (Adaptado de Pagliaro *et al.*, 2007)

A Biorrefinaria é um conceito amplo em relação ao processamento de biomassa, biocombustíveis e alimentos, no que se refere ao aproveitamento de subprodutos destes insumos, agregando valor aos mesmos e aos rejeitos gerados, utilizando-se processos ambientalmente “limpos”, seguros e com pouca ou nenhuma dependência de fontes não renováveis de energia e matéria prima [Clark *et al.*, 2006]. O esquema da Figura 3 representa a idéia de biorrefinaria [Clark *et al.*, 2006].

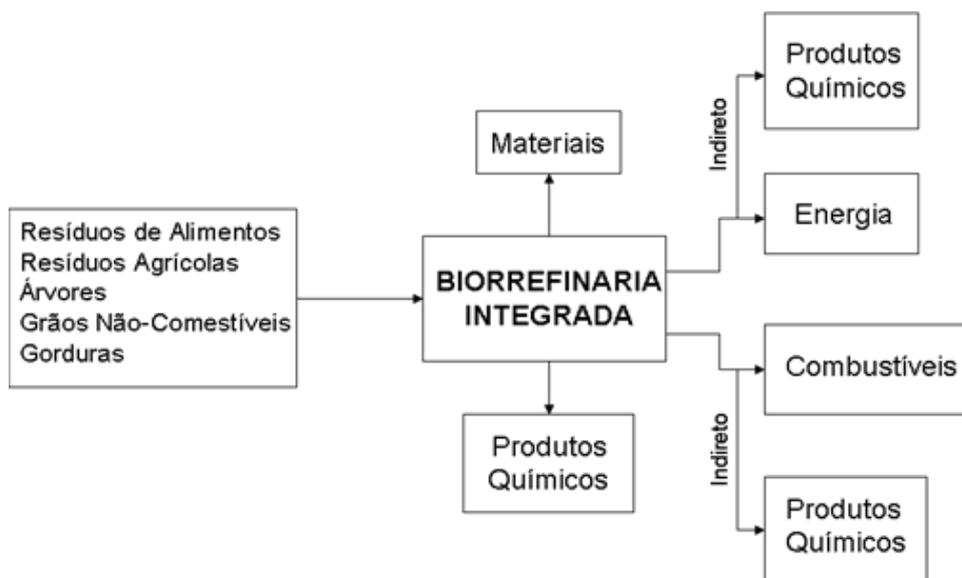


Figura 3 – Biorrefinaria [Clark *et al.*, 2006]

1.1.2 – Derivados do Glicerol

Dentre os principais derivados de glicerol (acetais, aminas, ésteres e éteres) os ésteres são os mais utilizados. Mono- e diacilglicerídeos são usados como aditivos em resinas alquídicas, detergentes e surfactantes e também os monoacilglicerídeos são constituintes de cosméticos, pigmentos, ceras, borracha sintética, revestimentos e produtos têxteis. Mono-, di- e triacetato de glicerol (acetinas) são empregados na fabricação de explosivos, solventes para corantes, plastificantes de celulose, aglutinantes para combustível sólido utilizado em foguetes, fixadores em perfumes, cosméticos e veículos para fungicida [Knothe *et al.*, 2005].

O esquema da Figura 4 apresenta, além dos produtos com processos industriais desenvolvidos, outros que são atualmente objetos de intensa pesquisa [Pagliaro, 2007].

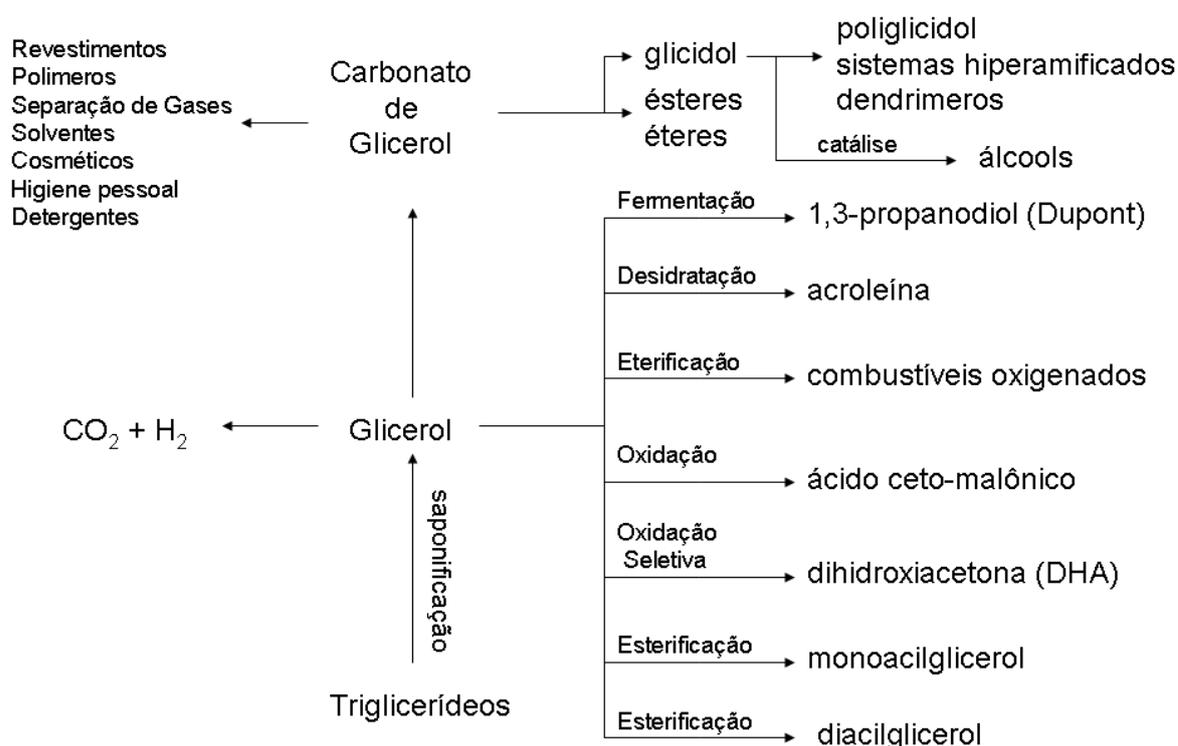


Figura 4 - Derivados do glicerol (Adaptado de Pagliaro, 2007).

No esquema da Figura 4, deve-se ressaltar o 1,3-propanodiol, que possivelmente substituirá o etileno glicol na fabricação de poliésteres; o carbonato de glicerol, um

solvente de largo espectro para polímeros, tintas, vernizes e cosméticos; a acroleína, que é ponto de partida para polímeros acrílicos e a dihidroxiacetona (DHA), utilizada em bronzamento artificial [Behr, 2007; Pagliaro, 2007; Zheng, 2008].

1.2 – POLIÉSTERES

São materiais poliméricos que contêm grupamento éster como principal componente da cadeia principal da macromolécula. Esta definição não se aplica a compostos que possuem grupamentos ésteres pendentos à cadeia principal como poliacrilatos, polimetacrilatos, acetato de celulose e poli(acetato de vinila) (Figura 5) [Scheirs e Long, 2003].

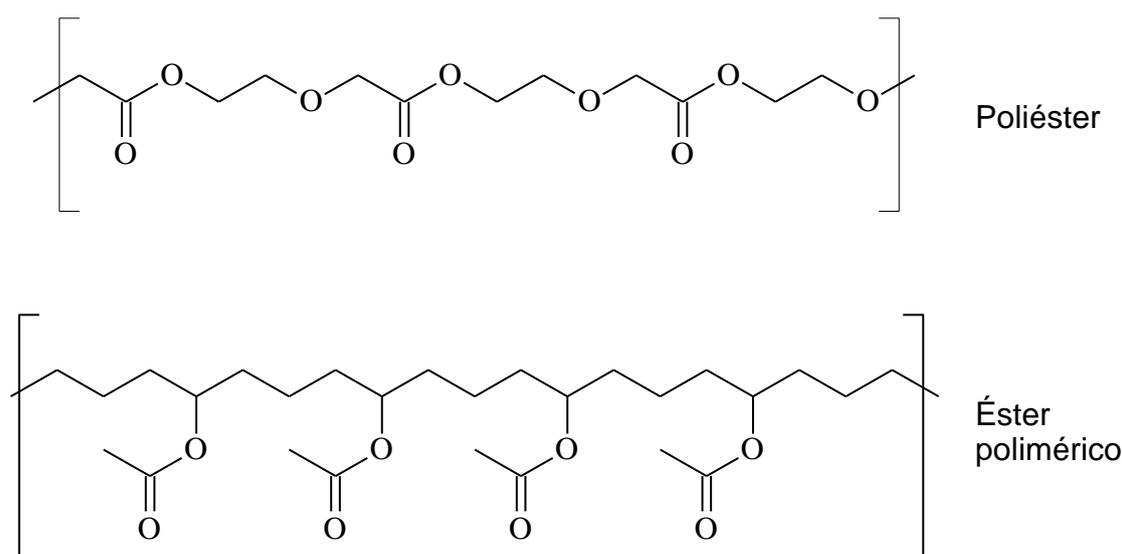


Figura 5 – Diferença entre poliéster e éster polimérico

Os poliésteres podem ser obtidos por reações de esterificação, como os ésteres simples, porém no caso de polímeros, um composto dicarboxílico reage com um diol ou um hidróxiácido sofre autoesterificação. Estes polímeros podem também ser obtidos por reações de transacilação, reação entre ácidos carboxílicos e epóxidos, substituição

nucleofílica de haletos de alquila com sais de ácidos carboxílicos e reação de abertura de anel de lactonas (Figura 6) [Stevens, 1990].

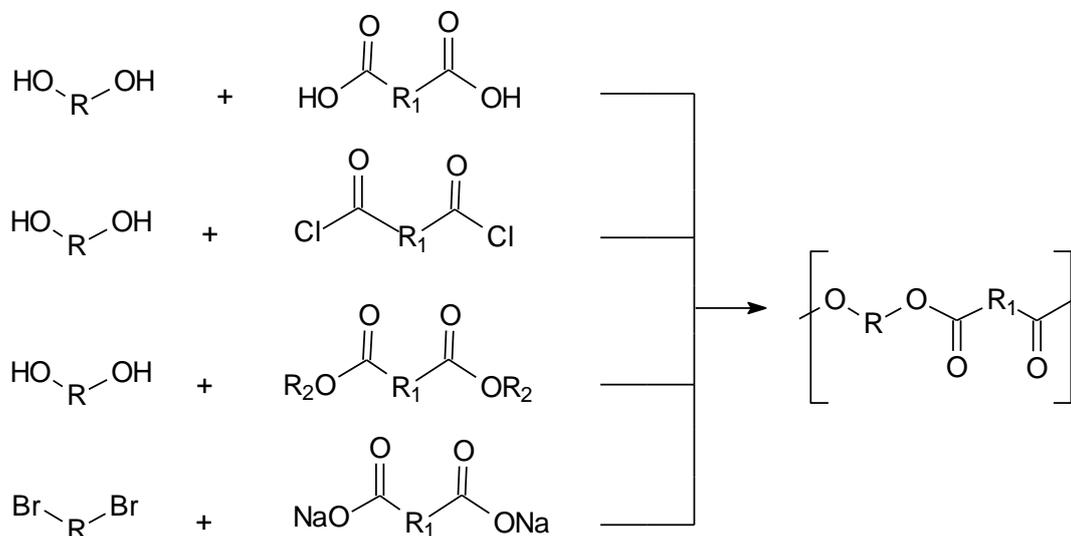


Figura 6 – Reações de poliesterificação

As resinas alquílicas foram os primeiros poliésteres comercialmente importantes. Os primeiros relatos destes compostos foram feitos por Berzelius (1847), obtido a partir de glicerol e ácido tartárico; Berthelot (1853) polímero de glicerol e ácido canfórico; Van Bemmelen (1856), usando ácido cítrico e Watson Smith (1901), glicerol e anidrido ftálico, o qual se mostrou o mais importante polímero desta classe e o primeiro a ser comercializado pela General Electric Company (GEC), sob a marca registrada *Glyptal* (patente 1912) (Figura 7) [Scheirs e Long, 2003]. Kienle e Hovey (1924) estudaram a cinética de formação da resina *glyptal*, demonstrando que, entre outros aspectos, a reação ocorre por esterificação e que o efeito gel acontece antes da reação se completar.

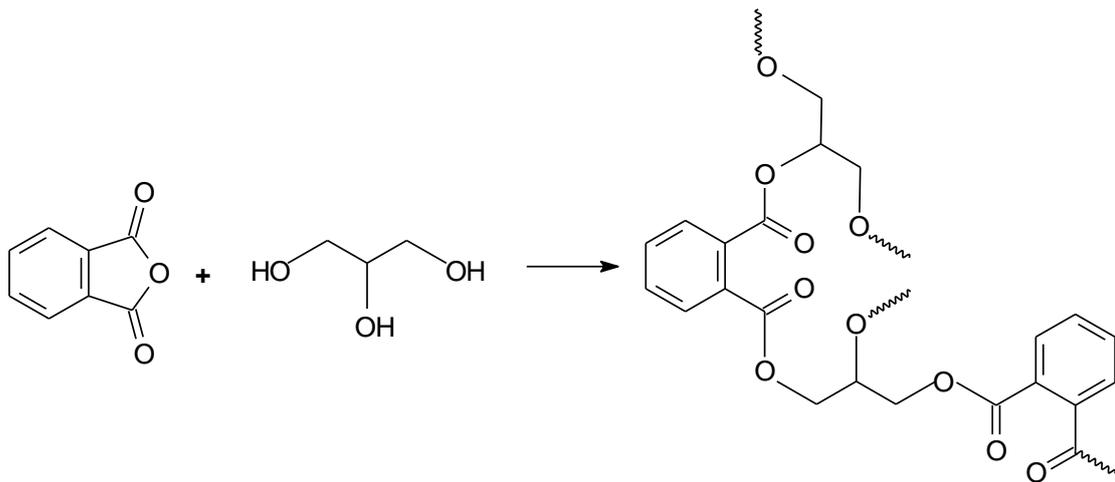


Figura 7 - Resina *Glyptal*

Posteriormente, Kienle e co-autores observaram que na reação entre diácidos e dióis não ocorre o “efeito gel”, enquanto no caso da resina *glyptal*, onde a funcionalidade dos reagentes é 2:3, este fenômeno é observado (Figura 8) [Scheirs e Long, 2003].

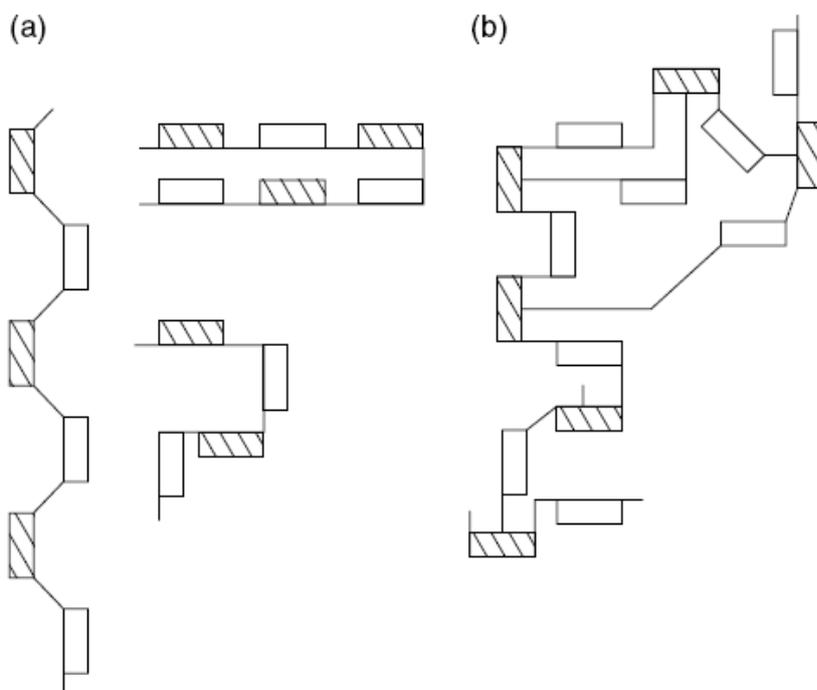


Figura 8 – Estrutura dos poliésteres: a) dois reagentes bifuncionais e, b) reagente bifuncional e reagente trifuncional [Scheirs e Long, 2003].

O desenvolvimento de poliésteres insaturados sofreu grande impulso a partir da produção comercial dos anidridos maleico e fumárico, em 1933. Este tipo de poliéster quando misturado com um agente de cura, normalmente um óleo vegetal poliinsaturado (p.ex. óleo de linhaça), denominado secante ou óleo secante (*drying oil*), obtém-se um polímero infusível e insolúvel [Scheirs e Long, 2003]. O mecanismo de secagem se deve à interação das duplas do óleo secante e do poliéster, promovida pelo oxigênio do ar, formando o que atualmente é conhecido como reticulação, onde o agente secante funciona como reticulador entre as cadeias do poliéster linear (Figura 9) [Bradley, 1937; Vincent, 1937; Bradley *et al.*, 1938].

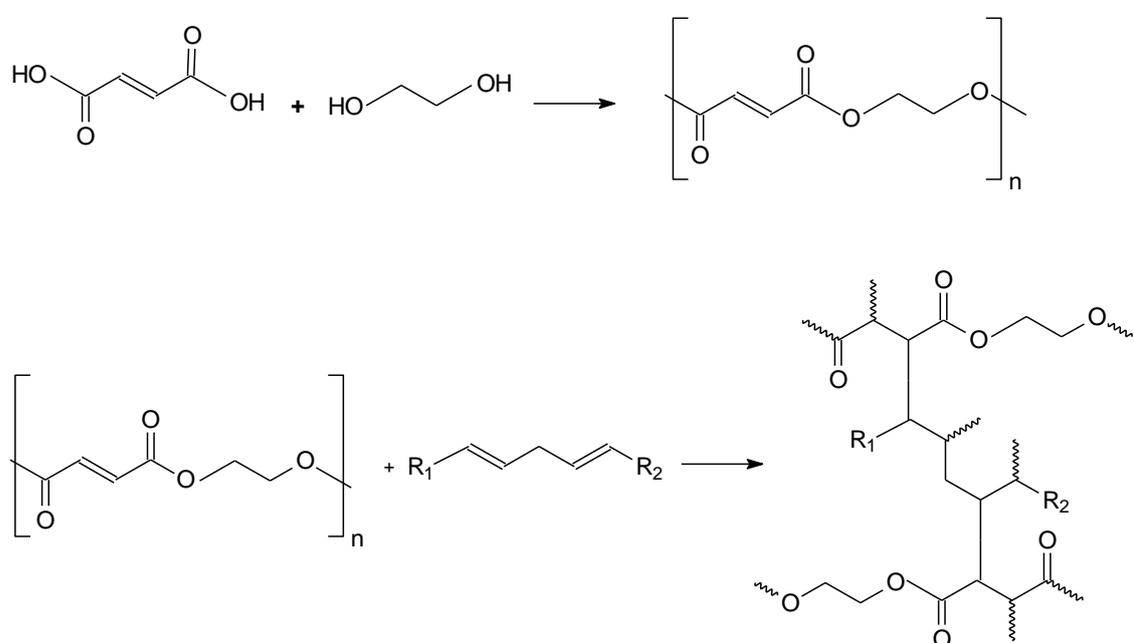


Figura 9 - Cura de resina de poliéster insaturada.

Durante a década de 1940, foram desenvolvidos poliésteres insaturados baseados nos anidridos fúmarico e maleico com diversos dióis para a obtenção de compósitos estruturais. O mais conhecido é o *glass-reinforced polyester* (GRP), obtido imergindo-se fibras de vidro em uma solução de um poliéster linear em estireno e procedendo-se a polimerização radicalar com o iniciador apropriado (Figura 10) [Scheirs e Long, 2003].

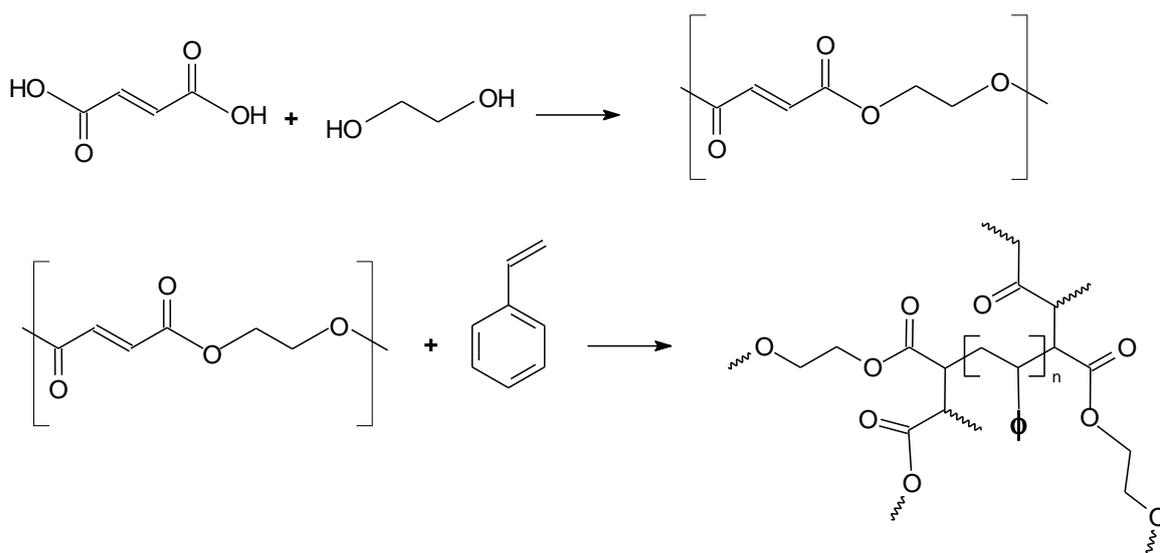


Figura 10 - Base polimérica do GRP

1.3 – POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET

O poli(tereftalato de etileno) – PET – foi primeiramente preparado por Whinfield e Dickson em 1940 nos laboratórios da *Callico Printers Association* (CPA) em Accrinton (Inglaterra), por transesterificação do tereftalato de dimetila com etileno glicol, inicialmente à baixa temperatura e, em uma segunda etapa, a 200-290 °C, utilizando Sb_2O_3 como catalisador.

Industrialmente o PET é obtido por um processo de policondensação em etapas, utilizando ácido tereftálico (ATF) ou tereftalato de dimetila (TDM) e etileno glicol. Atualmente o ATF é preferido por razões econômicas, porém para a produção de filmes que exigem boa aderência o TDM ainda é utilizado [ICIS, 2008]. O primeiro passo do processo (I) é a obtenção do tereftalato de bis(hidroxietila) (TBH) por esterificação, no caso do ATF, e transesterificação para o TDM. A segunda etapa (II) é chamada de pré-polymerização, onde a policondensação ocorre produzindo um polímero com grau de polymerização (GP) em torno de 30. No terceiro passo (III) a policondensação produz um

polímero com GP de aproximadamente 100. Neste estágio o poliéster pode ser utilizado para a produção de fibras e lâminas. Para a produção de garrafas deve-se promover mais um passo de polimerização (**IV**) chamado de polimerização em estado sólido (SSP), do qual se obtém um polímero com GP próximo a 150 (Figura 11) [Awaja e Pavel, 2005].

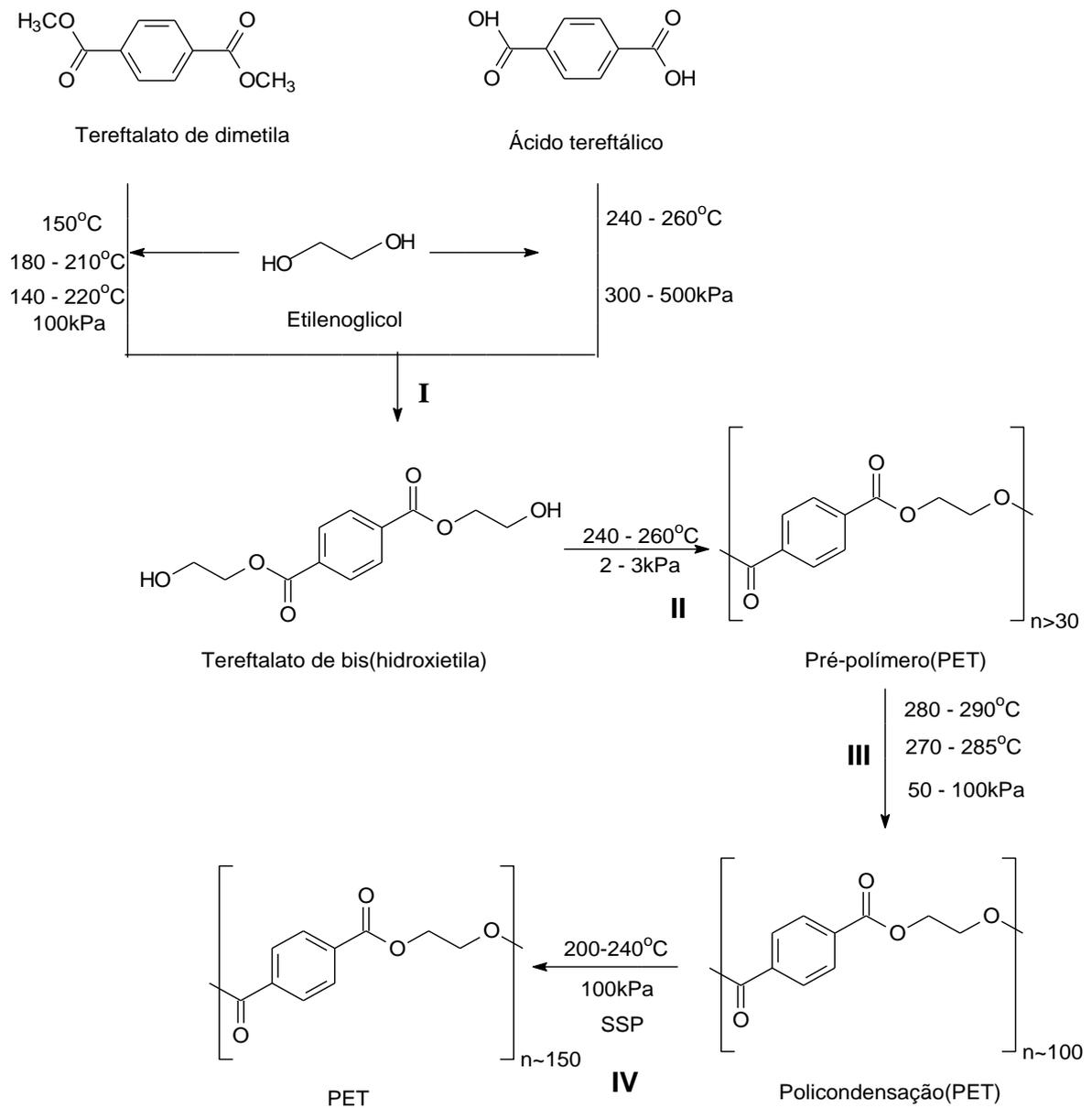


Figura 11 – Reações envolvidas na produção industrial do PET.

O PET pode ser obtido como termoplástico semicristalino (opaco e branco) e amorfo (transparente). O estado semicristalino possui boa resistência à tração, dureza e rigidez, enquanto o amorfo tem melhor ductibilidade [ICIS, 2008].

Com o objetivo de aumentar a produção e diminuir custos, algumas empresas implantaram aperfeiçoamentos na produção. A DuPont (EUA), em colaboração com a Fluor Daniel, desenvolveram o processo NG3 para resinas usadas em garrafas, que reduz o número de passos e diminui os custos em 40%. A Eastman (EUA) instalou o processo IntegRex, que integra a obtenção de ácido tereftálico à preparação da resina, por meio de hidrogenação do p-xileno. A Syntex (EUA) desenvolveu um catalisador à base de titânio, para substituir o antimônio em todas as etapas do processo, o que aumenta a capacidade da produção em relação ao método convencional em 15% [ICIS, 2008].

Quanto às projeções de mercado para o PET, a demanda por filamento de PET cresceu 6,9%/ano no período 2001-2006, enquanto a procura por fibras aumentou 5,4%/ano, neste mesmo intervalo. Esta expectativa indica um salto na comercialização de 27 milhões de toneladas em 2006, para 32 milhões de toneladas em 2011 [ICIS, 2008].

No caso da resina para embalagens, o aumento no período 2001-2006 apresentou taxa de 9,3%/ano, significando um aumento de 7,8 milhões de toneladas em 2001 para 12,3 milhões de toneladas em 2006. Com o crescimento de 7,2%/ano, espera-se que em 2011 sejam comercializadas 17,3 milhões de toneladas de resina [ICIS, 2008].

1.3.1 - Reciclagem de PET

A reciclagem de PET, principalmente de embalagens, iniciou-se devido a pressões ambientalistas quanto ao gerenciamento de resíduos sólidos. Este poliéster apresenta grande resistência à degradação biológica, ocupa grande espaço nos locais de descarte e mostrou-se que a reciclagem é economicamente vantajosa [Awaja e Pavel, 2005].

1.3.1.1 – Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica de PET envolve etapas de descontaminação, lavagem, secagem, moagem e fusão. A descontaminação, normalmente aplicada por métodos físicos como flotação, é necessária pois contaminantes ácidos, PVA, PVC e polietileno são as principais causas de diminuição da massa molar do PET durante a reciclagem. A primeira lavagem é feita com água e, após a moagem, os *flakes* são lavados com solução aquecida de NaOH 2%, detergente a 80°C e água fria. A secagem é necessária pois reduz a hidrólise do poliéster no reprocessamento dos *flakes* a altas temperaturas e, por conseguinte, o produto não deve conter mais que 50 ppm de água. As principais vantagens da reciclagem mecânica são: simplicidade do processo, pequena geração de resíduo e baixo investimento [Awaja e Pavel, 2005]. A Figura 12 apresenta um esquema simplificado em escala comercial, da reciclagem mecânica do PET [ABIPET, 2007].

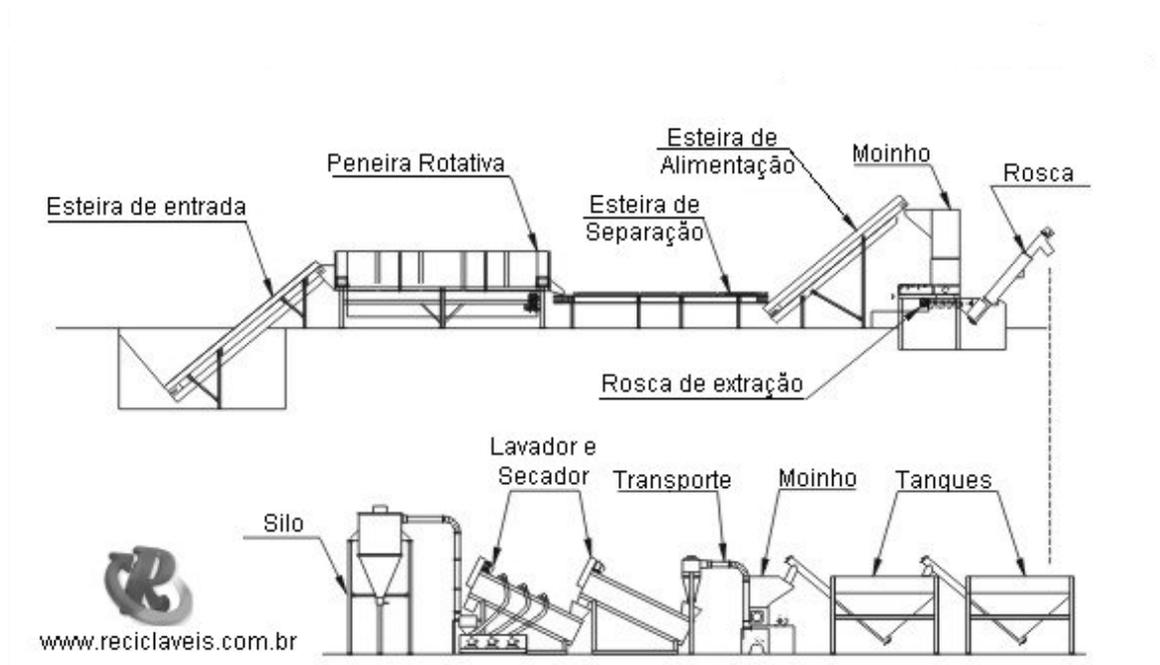


Figura 12 - Reciclagem mecânica do PET [ABIPET, 2007].

A produção de PET objetiva principalmente a indústria têxtil e de embalagens. A primeira utiliza o poliéster numa relação de 60:40 entre filamentos e fibras, os quais são

processados na confecção de malhas e tecidos usados em roupas, tapetes, cortinas, enchimento de almofadas e móveis. No segundo caso, a utilização do PET em embalagens experimentou um intenso crescimento nos últimos vinte anos, principalmente no setor de bebidas carbonatadas, devido à inércia química, transparência, resistência mecânica e baixa densidade, visto que uma garrafa de 1,5 litros feita deste poliéster pesa um décimo de uma embalagem de vidro [ICIS, 2008].

Com relação aos Estados Unidos da América, houve um substantivo aumento no volume de reciclagem de PET, porém este aumento não se refletiu nas taxas de reciclagem, embora apresente uma melhoria constante nos percentuais desde 2003 (Figura 13).

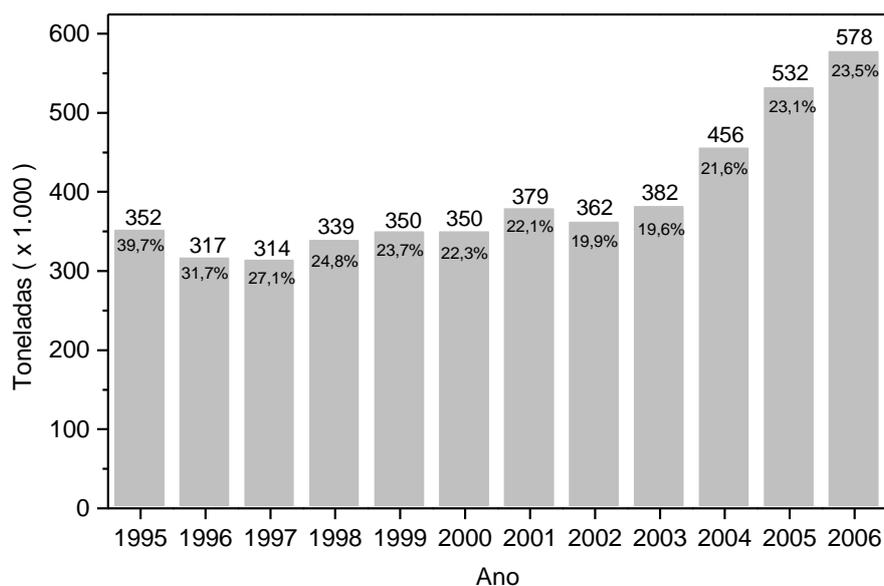


Figura 13 – Reciclagem de PET nos Estados Unidos da América (Adaptado de ABIPET, 2008).

Depois das aplicações em têxteis, as importações são o destino mais importante do PET reciclado nos EUA, principalmente para a Ásia. Entretanto, o uso têxtil diminuiu regularmente, como reflexo de uma intensa redução da produção de artigos têxteis de todos os tipos naquele país. Tomando-se os volumes de 1997 como base, a evolução

dos últimos dez anos acontece principalmente no setor de embalagens para produtos alimentícios [ABIPET, 2008].

No que se refere à Europa, as quantidades recicladas, crescem a uma taxa constante, com aumento pronunciado em 2007 (Figura 14). Nesta região, as taxas de reciclagem atingiram 40% em 2007 e vinte um dos trinta e dois países alcançaram, em 2008, taxas de reciclagem acima de 22,5% prevista para o total de polímeros pelo *Packaging Waste Directive* [ABIPET, 2008].

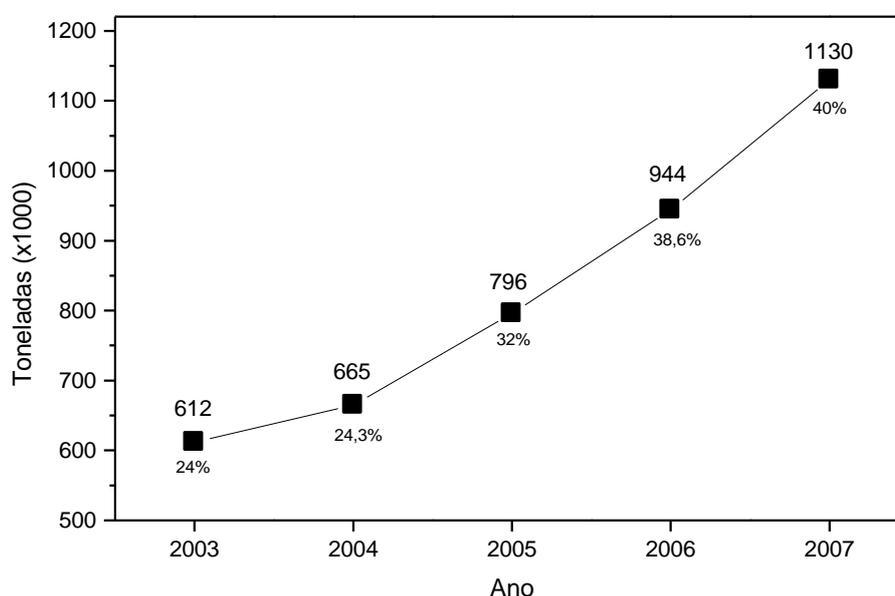


Figura 14 – Reciclagem de PET na Europa [ABIPET, 2008].

A divisão entre as aplicações para o PET reciclado em 2007 (Figura 15) mostra a exportação para a Ásia mantendo a queda de 2ª para a 4ª posição como destino, e continua tendo o têxtil como primeiro colocado, apesar da manutenção da queda relativa, quando comparada a outros usos, em especial a fabricação de filmes e novas garrafas [ABIPET, 2008].

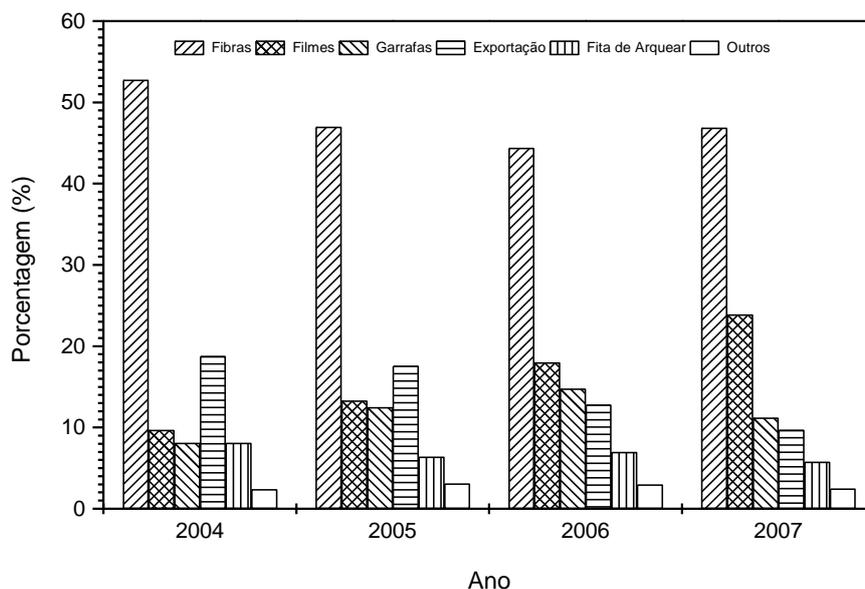


Figura 15 – Aplicações do PET reciclado na Europa [ABIPET, 2008].

No Brasil, o volume de PET reciclado continua crescendo (Figura 16) e apresentou em 2007 uma taxa próxima aos maiores patamares históricos: o crescimento foi de 19,1% em relação a 2006, excedendo as previsões mais otimistas do ano passado. Este volume mantém o Brasil em destaque mundial, com um percentual de PET reciclado sobre o consumo do polímero virgem maior que os índices da Europa e dos Estados Unidos, e inferior apenas ao Japão. A aplicação em produtos têxteis é a mais importante utilização do PET reciclado e se beneficiou do aquecimento da economia, mas outras aplicações vêm crescendo, como as fitas de arquear, as resinas químicas e as embalagens; a exportação e os tubos foram usos que perderam participação quando comparadas com o período anterior [ABIPET, 2008].

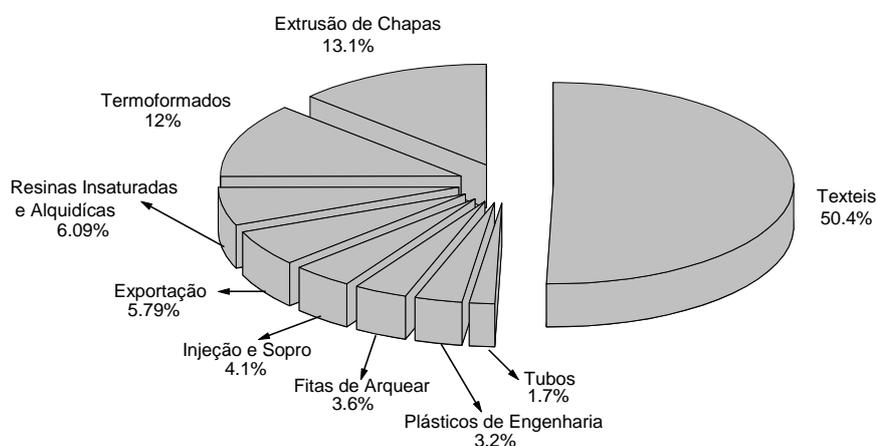
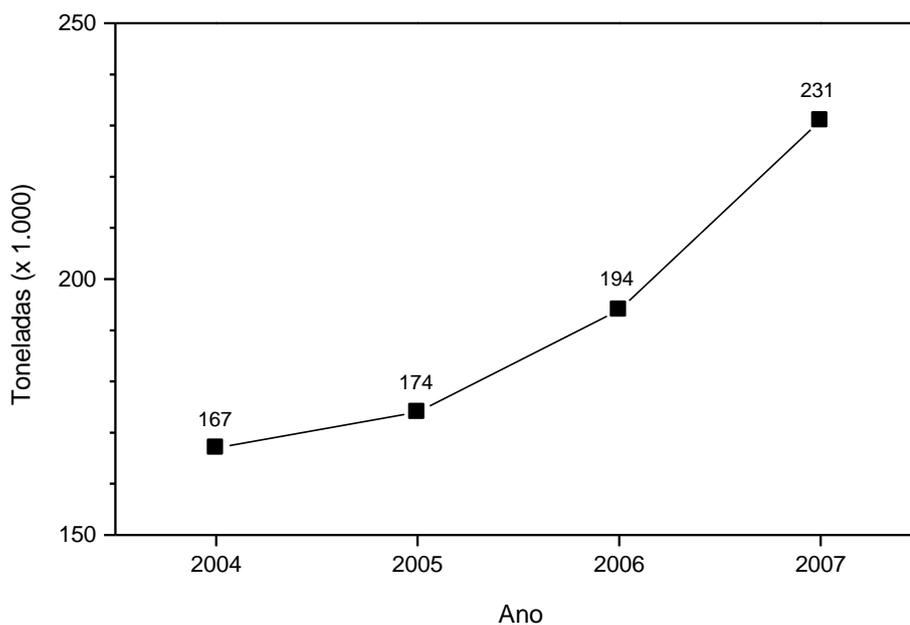


Figura 16 – Reciclagem de PET no Brasil [ABIPET, 2008].

A capacidade instalada (Figura 17) para a reciclagem de PET cresceu ligeiramente em 2007, quando comparada aos anos anteriores e a utilização da capacidade instalada é crescente, embora mantenha níveis adequados tanto no que diz

respeito à rentabilidade dos investimentos quanto à capacidade de crescimento rápido, para atender a uma eventual demanda acelerada de mercado [ABIPET, 2008].

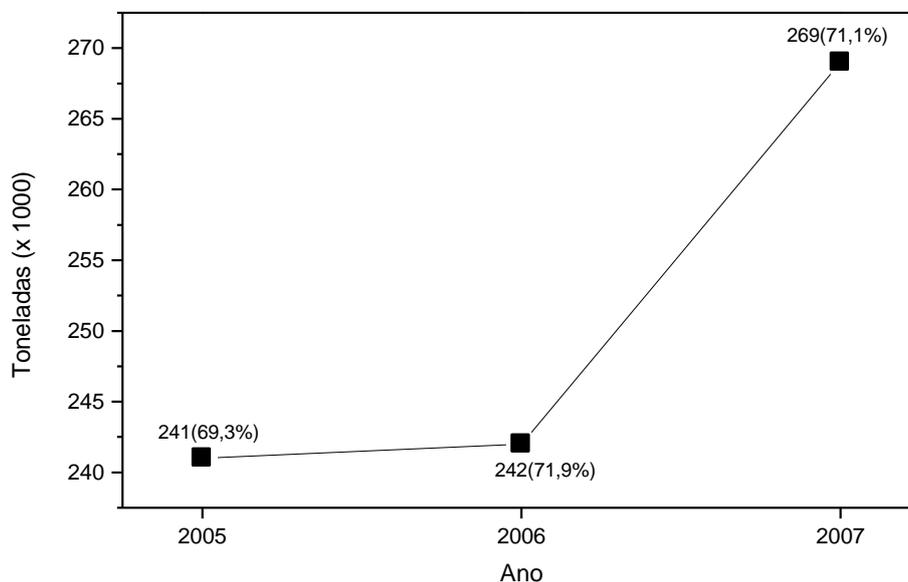


Figura 17 – Capacidade de reciclagem de PET no Brasil [ABIPET, 2008].

1.3.1.2 – Reciclagem química

Na reciclagem química do PET, ocorre a despolimerização total ou parcial do mesmo dependendo do método da utilização futura. Normalmente são usados para a despolimerização água, metanol e etileno glicol, obtendo-se respectivamente ácido tereftálico, tereftalato de dimetila e tereftalato de bis-hidroxietila [Awaja e Pavel, 2005].

A DuPont, empresa que detém a patente para a produção de PET nos EUA, foi a primeira a implantar, em 1980, o reprocessamento industrial deste polímero. Esta mesma empresa colocou em funcionamento, em 1998, um processo de reciclagem química do PET. Neste processo, denominado *Petretec* (Figura 18), o PET reduzido a pedaços é dissolvido em tereftalato de dimetila (TDM), acima de 220 °C e despolimerizado por metanol sob temperatura e pressão moderadamente altas. Em seguida, o metanol é removido e adicionado ácido p-metil-benzóico (MPT), que forma um azeótropo com o etileno glicol (EG) podendo assim obter-se TDM puro e EG para a produção de PET. Este

tipo de reprocessamento produz um polímero que pode ser utilizado sem restrições biológicas [Dickneider, 2006]. A DuPont opera o processo *Petretec* em sua fábrica na Carolina do Norte (EUA) com capacidade anual de reprocessamento de 45 mil toneladas [Dickneider, 2006].

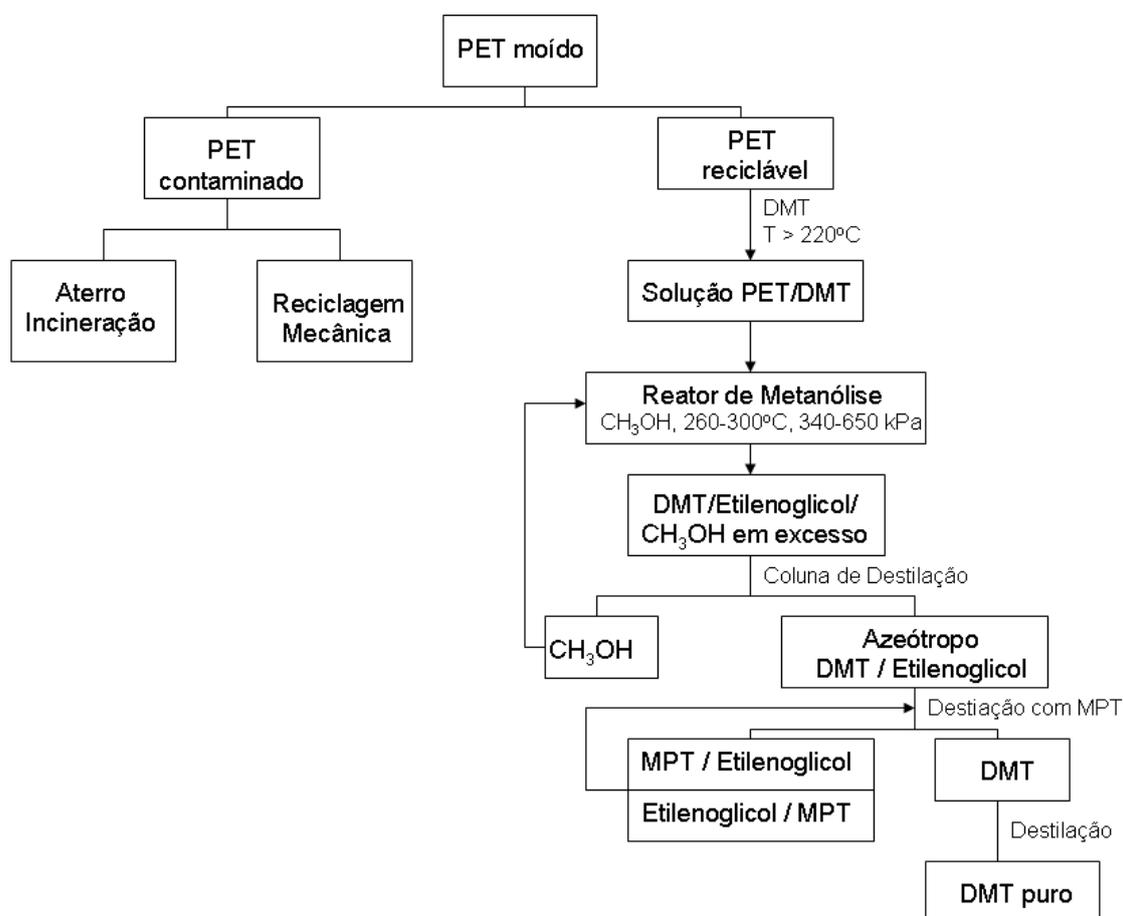


Figura 18 – Processo *PETRETEC* (DuPont) [Dickneider, 2006].

Podemos citar também, o processo (*OCI GmbH*) e equipamentos construídos e comercializados pelas empresas *Officine e Mecchanice Costarelli* (Itália) e *OCI* (Suíça) (Figura 19), que obtém como produtos de reciclagem química o ácido tereftálico (ATF) (70-73%) e o etileno glicol (EG) (27-30%) de grau técnico. Em uma planta com capacidade de processamento de 10 toneladas/ano, o custo é de \$500/tonelada. Este processo é interessante, pois separa previamente outros polímeros que podem interferir

na qualidade dos produtos finais. Após a moagem e lavagem, outros plásticos, rótulos e papel são separados por flotação. Em seguida, a despolimerização é feita em uma extrusora na presença do aditivo de reação e o etileno glicol é adicionado para completar a reação. Na presença de água destilada, o material que não reagiu é separado por filtração. Na etapa seguinte, um ácido forte é adicionado e o ATF é decantado, centrifugado e lavado. A cristalização e secagem são feitas em um forno de microondas industrial [OCI, 2007].

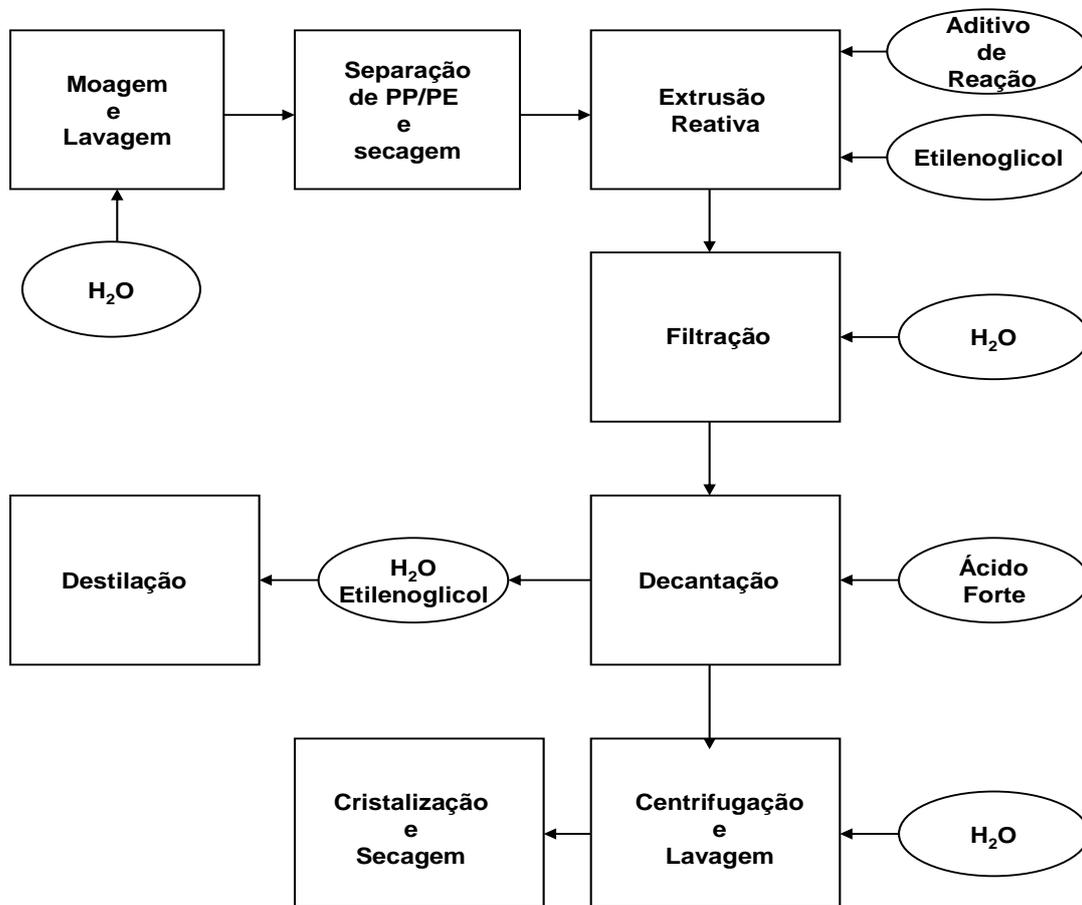


Figura 19 – Processo OCI GmbH

A estratégia mais estudada para a reciclagem química é a glicólise do PET em temperaturas moderadamente altas, catalisada por acetatos metálicos.

Kao *et al.* investigaram a eficiência de acetatos de Na, Mn, Co, Cu e Zn como catalisadores da glicólise do PET com etileno glicol, acompanhando a reação por calorimetria diferencial de varredura (DSC) do meio reacional. Estes autores concluíram que: o acetato de zinco é o catalisador mais eficiente, a energia de ativação da reação é diminuída pela redução do tamanho das partículas de PET e que a etapa lenta do processo é a remoção de moléculas da matriz polimérica [Kao *et al.*, 1997].

Suh *et al.* estudaram a glicólise do PET com dietileno glicol (DEG), propileno glicol (PG) e mistura de ambos em várias proporções a 175 °C por 3 horas e 225 °C por 5 horas, concluindo que o aumento da proporção de DEG faz aumentar a massa molar dos oligômeros resultantes da glicólise. Estes autores também preparam poliésteres reagindo os oligômeros obtidos com anidrido maleico e concluíram que a velocidade de cura e a dureza do material são diretamente proporcionais à quantidade de DEG presente nos oligômeros [Suh, 2000].

Saint-Loup *et al.* obtiveram oligômeros hidroxitequéricos e carboxitequéricos a partir da glicólise do PET e da poli(ϵ -caprolactona), respectivamente. Neste trabalho os autores utilizaram óxido de dibutil-estanho como catalisador da glicólise, que também se mostrou eficiente na obtenção do copolímero final, pois este catalisador foi incorporado nas cadeias dos oligômeros. Com os dados obtidos por ^1H RMN, calorimetria diferencial de varredura, cromatografia de permeação em gel e análise dinâmico-mecânica, os autores concluíram que os co-poliésteres obtidos possuem blocos de oligômeros do PET, blocos de oligômeros da poli (ϵ -caprolactona) e blocos formados pela interesterificação de ambos os tipos de oligômeros [Saint-Loup, 2003].

Güçlü *et al.* estudaram a glicólise do PET por etileno glicol, em presença de água e xileno a 170 °C e 190 °C. Os autores concluíram que a quantidade de tereftalato de monohidroxi-etila é diretamente proporcional à quantidade de água e à temperatura, em detrimento da quantidade de tereftalato de bis(2-hidroxi-etila) [Güçlü, 2003].

Xi *et al.* estudaram a despolimerização do PET por etileno glicol a 196 °C, em presença de acetato de zinco. Os pesquisadores encontraram o melhor rendimento

(85,6%), à temperatura constante, para a obtenção do tereftalato de bis(2-hidroxi-etila) (BHET), variando a quantidade de catalisador, a relação etileno glicol/PET e o tempo [Xi, 2005].

Colomines *et al.* prepararam monômeros a partir de isoftalato de dimetila com álcool neopentílico e tetraetileno glicol. Estes monômeros foram utilizados para despolimerizar o PET obtendo-se oligômeros que foram caracterizados por ^1H RMN, calorimetria diferencial de varredura e cromatografia de permeação em gel [Colomines, 2005].

Karayannidis *et al.* despolimerizaram PET proveniente de garrafas, com dietileno glicol (DEG) para obter diferentes oligômeros variando-se a relação molar DEG-PET. Os produtos de glicólise foram polimerizados com uma mistura de anidrido maleico, anidrido ftálico e propileno glicol. A cura do polímero obtido foi feita em presença de estireno, peróxido de benzoíla e N,N-dimetil-anilina à temperatura ambiente. A resina obtida foi caracterizada por suas propriedades mecânicas (resistência à tração e estiramento). Os autores concluíram que o produto obtido é comparável a outras resinas alquídicas encontradas no mercado [Karayannidis, 2005].

Ghaemy e Mossaddegh estudaram a influência do tempo de reação, o tipo de catalisador (ZnAc_2 , PbAc_2 , MnAc_2 e CoAc_2) assim como a concentração dos mesmos na glicólise do PET com etileno glicol. Estes autores utilizaram HPLC, ^1H RMN, ^{13}C RMN, espectrometria de massas e calorimetria diferencial de varredura para caracterizar os produtos. Neste trabalho, os pesquisadores concluíram que utilizando-se 8 horas de reação, ZnAc_2 a 1% (mol/mol, em relação ao PET) e relação molar EG/PET de 9,5/1 obtém-se 75% de rendimento de tereftalato de bis(2-hidroxietila) [Ghaemy, 2005].

Pardal e Tersac estudaram a cinética da glicólise do PET com dietileno glicol (DEG), dipropileno glicol (DPG) e glicerol (Gly) e misturas destes compostos. Foi utilizado n-butóxido de Ti(IV) como catalisador, temperatura de 220 °C para reações não catalisadas e 190 °C para reações catalisadas. Estes autores concluíram que a reatividade da mistura ou do composto glicolítico depende da capacidade de solvatação

destes, frente ao PET, e da polaridade. Os autores observaram que apenas a mistura DEG/Gly apresentou glicólise com maior velocidade que o DEG e o Gly puros [Pardal, 2006^{a-c}]. Uma recente atualização bibliográfica mostrou que nada mais foi publicado a respeito da reciclagem química de PET utilizando glicerol, além dos trabalhos de Pardal e Tersac acima descritos.

Pingale e Shukla estudaram a decomposição de PET pelo etileno glicol, em forno microondas, utilizando $Zn(OAc)_2$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ e $Ba(OH)_2$ como catalisadores. Neste trabalho os autores conseguiram rendimentos de tereftalato de bis(2-hidroxietila) comparáveis àqueles obtidos com oito horas de aquecimento convencional (200°C), porém em trinta e cinco minutos de reação [Shukla e Pingale, 2008].

O recente interesse por fontes de energia alternativas, renováveis, de duração ilimitada e baixa impacto ambiental, tem levado ao aumento da utilização e produção de biodiesel, o que implica em crescente disponibilidade de glicerina no mercado exigindo o estudo de novas aplicações para aumentar o consumo desta matéria prima.

Por outro lado, o grande aumento da produção e de utilização do PET nos mais variados segmentos do mercado, principalmente no de embalagens, trouxe um grande problema ambiental associado ao descarte das embalagens utilizadas. A reciclagem do PET tem sido uma opção para a solução deste problema, porém a reciclagem química envolvendo compostos polihidroxilados, como o glicerol, que pode dar origem a materiais com propriedades diferenciadas, tem sido pouco estudada.

Unindo estas duas importantes demandas este projeto propõe o desenvolvimento de alguns poliésteres aromáticos, de estrutura e propriedades variadas, obtidos a partir do glicerol envolvendo a reciclagem química do poli(tereftalato de etileno), que poderão servir a diversas aplicações com a possibilidade de ter sua arquitetura orientada à obtenção das propriedades adequadas a uma dada aplicação.

2.0 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

Estudo de novas aplicações visando aumentar o consumo de glicerina, proveniente da produção de biodiesel, baseado no desenvolvimento de polímeros com estrutura variada, cujas propriedades químicas e térmicas serão avaliadas possibilitando estabelecer a relação entre a estrutura e as propriedades dos materiais poliméricos sintetizados e, conseqüentemente, sua utilização.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilização de glicerina na obtenção de novos materiais poliméricos – do tipo poli(tereftalato de 2-hidroxi-1,3-propileno);
- Desenvolvimento de uma metodologia para a obtenção do poli(tereftalato de 2-hidroxi-1,3-propileno) envolvendo a utilização de glicerina pura e glicerina bruta (oriundas do processo de produção de biodiesel) e a reciclagem química do PET;
- Avaliação da relação estrutura-propriedade dos materiais poliméricos obtidos.

3.0 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Reagentes

Os seguintes reagentes foram usados como recebidos, sem prévia purificação: Glicerol comercial (Bond Carneiro) 99,7%; Acetato de zinco dihidratado P.A. 99% (Riedel-de-Haëin); Acetato de magnésio tetrahidratado P.A. 98% (Merck), THF 99% (Merck); THF grau HPLC (Vetec), Clorofórmio deuterado (Aldrich); NaOH P.A. (Vetec), HCl 32% P.A. (Vetec).

Etanol absoluto foi destilado para extração do corante e a glicerina “loira” (80%) foi filtrada para a retirada de resíduos.

O PET utilizado foi obtido de garrafas de refrigerante pós-consumo, que foram devidamente lavadas, cortadas em pedaços de aproximadamente 10 mm, moídas em liquidificador doméstico e posteriormente, em moinho de facas. O PET moído foi lavado com água destilada e etanol, seco em estufa a 100 °C por quatro horas, após o que foi tamisado e a fração granulometricamente majoritária (100-10 mesh) foi utilizada em todos os experimentos.

3.2 - Equipamentos

Além dos equipamentos e aparelhagens comumente utilizadas em laboratórios de pesquisa, foram usados neste Trabalho:

- Equipamento de análise por espectrometria no infravermelho BOMEM MB-100 – DQUI/UFPR;
- Equipamento de análise por espectrometria de ressonância magnética nuclear – BRUKER – modelo AC 200 (200 MHz) - DQUI/UFPR;
- Calorímetro de Varredura Diferencial – DSC – modelo: Q100 – TA Instruments – Thermal Analysis & Rheology.

- Moinho de Facas - MARCONI - modelo 048;
- Estufa a vácuo, Precision Scientific, USA.
- Cromatógrafo WATERS mod. 1515.

3.3 - Procedimentos Experimentais

3.3.1 – Estudo da Variação do Catalisador

Em um balão de 100 mL, foram colocados, 5 g de PET pós-consumo (26 mmol de unidades repetitivas), 25 g de glicerol (272 mmol) e 60 mg de $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,26 mmol) ou $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,26 mmol), conforme o caso. Um condensador de refluxo (refrigeração a ar) foi adaptado ao balão e o conjunto aquecido em banho de óleo a 210 °C. As reações foram cronometradas (5, 10, 15 e 20 horas) a partir do momento que a temperatura do meio reacional atingiu 200 °C. Transcorrido o tempo escolhido, o excesso de glicerol foi destilado a vácuo (1 mmHg, 200 °C) e o resíduo foi lavado com água destilada fervente, sob forte agitação (3 vezes). O resíduo lavado foi dissolvido em 30 mL de THF, filtrado e transferido para um frasco de polipropileno. Os produtos foram secos em estufa (100 °C) por 24 horas, seguido de secagem em estufa a vácuo (60 °C) por 24 horas e pesados. Os produtos obtidos usando-se o Zn^{+2} como catalisador foram denominados: PZM11012005, PZM110120010, PZM110120015 e PZM110120020. Os produtos obtidos usando-se Mg^{+2} como catalisador foram denominados: PGM11012005, PGM110120010, PGM110120015 e PGM110120020.

3.3.2 – Estudo da Concentração de Catalisador

Foi utilizado procedimento idêntico ao do item 3.3.1, fixando-se o tempo, temperatura e proporção PET: glicerol em 10 horas, 200 °C e 1:10 (mol/mol), respectivamente. Usou-se quantidades de $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ correspondentes a 0,1 mol%, 0,5

mol%, 1 mol% e 2 mol%, em relação à quantidade de unidades repetitivas da amostra de PET (ou seja, 6 mg, 30 mg, 60 mg e 120 mg de acetato de magnésio). Os produtos assim obtidos foram denominados: PGM1100,120010; PGM1100,520010; PGM110120010 e PGM110220010.

3.3.3 – Estudo do Efeito da Temperatura

Nestas reações, o mesmo procedimento experimental dos itens anteriores foi repetido mantendo-se constantes o tempo (10 horas), quantidade de catalisador (1 mol%, em relação às UR do PET), proporção molar PET:glicerol (1:10), variando-se a temperatura em: 180 °C, 200 °C, 220 °C e 240 °C. Também foi realizado um experimento a 220 °C e 5 horas. Produtos: PGM110120010, PGM110122010, PGM110124010 e PGM11012205.

3.3.4 – Estudo da Proporção entre os Reagentes

Determinados tempo, temperatura e quantidade de catalisador (220 °C, 5 horas e 1% mol/mol), foram experimentadas as proporções molares PET:glicerol de 1:1, 1:2, 1:4 e 1:7. O procedimento experimental foi mantido segundo as reações anteriores. Os produtos obtidos foram denominados: PGM1112205, PGM1212205, PGM1412205 e PGM1712205.

3.3.5 – Estudo do Tipo de Reagente Empregado

Estabelecidas as melhores condições experimentais, foram preparados produtos com as seguintes combinações: PET incolor/glicerina “loira”, PET verde/glicerina (99,7%) e PET incolor/glicerina (99,7%). Nestas reações foram utilizadas as seguintes quantidades de reagentes: PET 5 g (26 mmol), glicerol 4,8 g (52 mmol) e $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 60 mg (0,26 mmol). O procedimento experimental do item 3.3.1 foi repetido para cada um dos experimentos. Os produtos obtidos foram identificados como: PGLM1212205, PVGM1212205 e PGM1212205.

3.3.6 – Aumento de Massa Molar

Com o objetivo de aumentar a massa molar dos produtos obtidos, foram feitos os seguintes experimentos:

A) Foram usados os mesmos procedimentos do item 3.3.1 e as quantidades de reagentes do item 3.3.5, para a obtenção de um produto idêntico ao PGM1212205. No entanto, ao término da destilação à vácuo do glicerol a temperatura foi elevada para 240 °C e, em dois experimentos diferentes, usou-se os tempos de 1 hora e 3 horas para a obtenção de dois produtos identificados como: PMG1212205/2401 e PGM1212205/2403. Estes produtos mostraram-se insolúveis em THF. Por isso, foram purificados conforme o procedimento citado, submetidos a inchamento em THF (para que se descolassem do balão) e transferidos para os recipientes plástico.

B) Em um balão de duas bocas (100 mL), foram colocados 5 g de PGM1212205 (25,5 mmol), 55 mg de $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,26 mmol), e 5,66 g (25,49 mmol) de tereftalato de dietila (TDE). Em uma das bocas do balão foi adaptado um septo de borracha ao qual acoplou-se uma agulha de aço para passagem de N_2 no meio reacional. Na outra boca do balão foi colocado um sistema de destilação adaptado a um balão coletor e, na saída do condensador colocou-se um septo com uma agulha hipodérmica para saída do N_2 . O balão foi colocado em banho de óleo nas seguintes condições, em experimentos separados: 220 °C/ 1,5 hora, 220 °C/ 3 horas, 200 °C/ 4 horas e 200 °C/ 6 horas. Nas duas primeiras reações, foram obtidos produtos insolúveis em THF e nas duas últimas, polímeros solúveis neste solvente, identificados como: PGM1212205/TDE2201,5, PGM1212205/TDE2203, PGM1212205/TDE2004 e PGM1212205/TDE2006.

3.3.7 – Acetilação

Visando obter mais informações sobre a estrutura dos produtos, procedeu-se a acetilação de dois exemplos a partir do procedimento modificado de determinação do índice de hidroxila [Colomines, 2005]. Após a acetilação, o meio reacional foi gotejado em 100 mL de água destilada e colocado em geladeira (10 °C) por 24 horas. Filtrou-se a mistura resultante e lavou-se o sólido, por imersão durante 30 minutos, com etanol fervente. O produto filtrado e seco em estufa à vácuo por 24 horas, a 60 °C. Este procedimento foi aplicado a dois produtos: PGM1212205 e PGM1212205/TDE2006, gerando as espécies PGM1212205Ac e PGM1212205/TDE2006Ac, respectivamente.

3.4 – Análises

3.4.1 – Espectrometria no Infravermelho (FTIR)

Em uma placa de ZnSe (10mm x 10mm x 2mm) foram colocados 20 µL de uma solução obtida pela dissolução de 20 mg de produto em 0,5 mL de THF. A placa de seleneto foi colocada em estufa a 50 °C por 5 minutos e a 80 °C pelo mesmo tempo. Obteve-se o espectro de FTIR do filme no intervalo de 4000 – 550 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

Os espectros dos produtos insolúveis em THF foram feitos em pastilha de KBr, por pulverização de 150 mg de KBr com 5 mg de amostra.

3.4.2 – Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Em um recipiente de vidro de 2 mL, foram colocados 20 mg de produto e 200 mg de ácido tricloroacético (ATA), o frasco foi imerso em um banho de água a 50 °C até a fusão do ATA e solubilização da amostra. A esta mistura adicionou-se 400 µL de clorofórmio deuterado e a solução resultante foi transferida, por filtração, para um tubo de análise de RMN (5 mm).

3.4.3 – Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

Em um recipiente de 2 mL de capacidade, foram dissolvidos 15 mg de amostra em 1,5 mL de THF (HPLC). Esta solução foi transferida sob filtração para os frascos (2 mL) apropriados para HPLC. As análises cromatográficas foram obtidas em sistema Waters 1515, provido de um detector de índice de refração Waters 2414. As amostras exigiram o emprego de duas colunas TSK Gel (Supelco) em série, AG21000 e AG2000. As análises foram realizadas a 45 °C tendo tetrahidrofurano (THF) como fase móvel, a uma vazão de 1,0 mL/min. O procedimento de injeção foi realizado através de injeção manual, cujo volume foi de 20 µL. A massa molar aparente dos produtos foi calculada a partir dos volumes de retenção de padrões monodispersos de poliestireno, utilizando software BRIZZ 3.2, sendo que a curva de calibração foi efetuada sobre a análise de padrões monodispersos de poliestireno de massa molar entre 400 e 1.800.000 unidades, respectivamente.

3.4.4 – Índice de Acidez (I_a)

O procedimento utilizado foi baseado no trabalho de Colomines *et al.* [Colomines, 2005].

Em um erlenmeyer de 125 mL foi dissolvida 1 g ($\pm 0,1$ mg) de amostra em 20 mL de THF. À solução resultante foram adicionados 4 mL de água destilada e a mistura foi titulada com solução padrão de NaOH 0,85 mol/L, usando-se azul de bromotimol como indicador. As determinações foram realizadas em duplicata.

3.4.5 – Índice de Hidroxila (I_{OH})

Este procedimento foi baseado na mesma referência do item 3.4.4.

Em um balão (50 mL) foram colocados 0,5 g ($\pm 0,1$ mg) de amostra, 20 mL de solução de acetilação (piridina/anidrido acético, 1000/127 V/V). Esta mistura foi colocada em refluxo, sob agitação magnética, em banho de óleo por duas horas. Após arrefecimento, o conteúdo do balão foi transferido para um erlenmeyer (250 mL),

contendo 100 mL de água destilada e agitado fortemente por 5 minutos. A solução resultante foi titulada com solução 0,5 mol/L de NaOH padronizada, utilizando-se fenolftaleína como indicador. Um teste em branco também foi preparado apenas com a solução acetilante. As análises foram realizadas em duplicata.

3.4.6 - Calorimetria Diferencial de varredura (DSC)

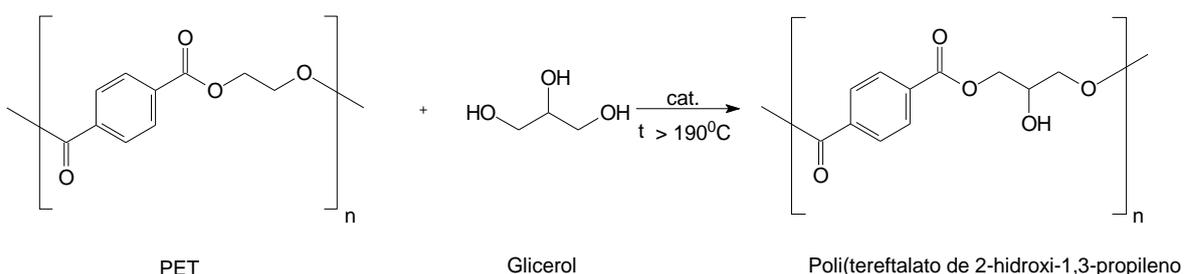
As análises foram feitas colocando-se 5 mg de amostra em cadinho de alumínio hermético, usando-se um cadinho do mesmo material como referência. A taxa de aquecimento foi 20 °C/minuto e o gás de arraste e de análise foi o nitrogênio. Os termogramas foram obtidos na faixa de temperatura de -20 °C a 300 °C. Duas varreduras foram utilizadas em duas alíquotas das amostras, sendo que os resultados foram obtidos pela média aritmética das grandezas obtidas na segunda varredura de cada alíquota.

3.4.7 – Avaliação da Solubilidade dos Produtos

Em tubos de ensaio de 10 mL, foram colocados 30 mg de produto e 1 mL de solvente. O tubo foi deixado em repouso por 12 horas e posteriormente foi agitado em “vortex” por 1 minuto. Não havendo solubilização, o tubo foi fechado, colocado em banho de água a 60 °C e agitado ocasionalmente.

4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Preparação dos Produtos



4.1.1 – Estudo da Variação do Catalisador

Seguindo os procedimentos experimentais citados na literatura [Pardal, 2006^b] para o sistema PET/etileno glicol (EG), foram obtidos baixos rendimentos (7,4% m/m) quando o etileno glicol foi substituído por glicerol. Este resultado indica que o tereftalato de 2-hidroxi-1,3-propileno é mais solúvel que o tereftalato de bis(2-hidroxi-etila) na solução aquosa de glicerol, não podendo ser obtido pelo procedimento citado.

Com o objetivo de isolar o monômero alvo, decidiu-se destilar o glicerol após a reação, resultando nos produtos citados no procedimento 3.3.1, que foram analisados para caracterização dos mesmos.

Para diminuir o tempo de reação (20 horas) citado na literatura [Pardal, 2006^b], foram modificados dois parâmetros em relação aos procedimentos existentes: tamanho de partícula e tipo de catalisador. Com relação ao tamanho de partícula, Kao *et al.* concluíram, utilizando calorimetria diferencial de varredura (DSC), que a energia de ativação da reação diminui com a redução deste. O acetato de magnésio foi escolhido como alternativa ao acetato de zinco como catalisador, pois é sabido que os íons Mg^{2+} formam complexos estáveis com grupos OH de álcoois.

Cada produto recebeu um código relativo às condições experimentais utilizadas para sua síntese como, explicitado no exemplo: PGZ11012005 \equiv PGZ / 110 / 1 / 200 / 5 \equiv PET-Glicerol-Zinco / Proporção molar PET:Glicerol = 1:10 / Catalisador = 1 mol% / Temperatura = 200 °C / tempo de reação = 5 horas.

A Tabela 4 contém os resultados obtidos no procedimento 3.3.1, sendo a conversão calculada de acordo com as massas molares das unidades monoméricas do PET e do poli(tereftalato de 2-hidroxi-1,3-propileno).

Tabela 4 – Resultados de conversão vs tempo de reação*.

Produto	Tempo (h)	Conversão (%molar)
PGZ11012005	5	33,7
PGZ110120010	10	62,8
PGZ110120015	15	87,3
PGZ110120020	20	88,7
PGM11012005	5	68,2
PGM110120010	10	90,1
PGM110120015	15	94,8
PGM110120020	20	96,0

*Proporção molar PET:Glicerol = 1:10; 1 mol% de catalisador; T = 200 °C

No gráfico da Figura 20, pode-se observar a maior eficiência do acetato de magnésio como catalisador, comparado ao acetato de zinco para as reações em questão. Vale ressaltar que a utilização de acetato de magnésio como catalisador em reações de glicólise do PET ainda não foi reportada na literatura.

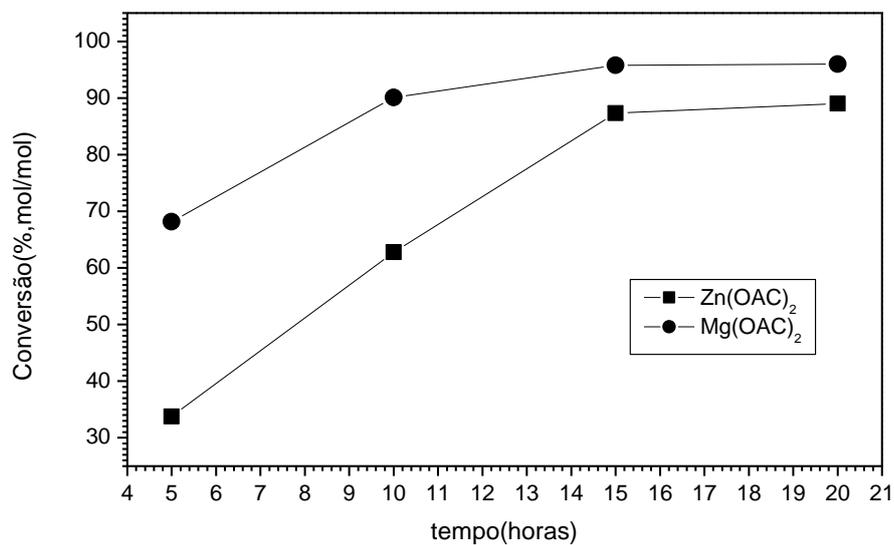


Figura 20 – Gráfico de conversão (% mol de produto/mol de PET) vs tempo de reação.

4.1.2 – Estudo da Concentração de Catalisador

Os resultados deste experimento (Figura 21 e Tabela 5) mostram que a conversão é fortemente influenciada pela quantidade de catalisador ($\text{Mg}(\text{OAc})_2$), em concentrações abaixo de 1%. Acima deste valor os dados sugerem pequena influência na reação, visto que a recuperação foi muito próxima para 1 mol% e 2 mol% de catalisador. Devido a esta pequena diferença e à boa conversão, escolhemos a concentração 1 mol% de catalisador (calculada em relação à quantidade molar de unidades repetitivas contidas na amostra de PET) como concentração de trabalho.

A literatura não faz referência aos mecanismos de catálise para a policondensação, porém com base nos mecanismos de ação dos ácidos de Lewis (como o Zn^{2+}) que estão descritos em livros texto de Química Orgânica, pode-se esperar que no presente caso o metal ative a carbonila para ataque nucleofílico. Em relação ao Mg^{2+} , sugerimos que a conhecida interação destes íons com álcoois, tenha alguma influência no aumento da nucleofilicidade do glicerol de maneira que o mecanismo seja diferente em relação à reação catalisada por zinco, explicando assim maiores conversões. Entretanto, esta proposta necessita de confirmação experimental.

Tabela 5 – Conversão relativa à concentração do catalisador $\text{Mg}(\text{OAc})_2^*$.

Produto	Catalisador (%molar)	Conversão (%molar)
PGM1100,120010	0,1	56,2
PGM1100,520010	0,5	77,7
PGM110120010	1,0	96,0
PGM110220010	2,0	96,5

*Proporção molar PET:Glicerol = 1:10; T = 200 °C; Δt = 10 h

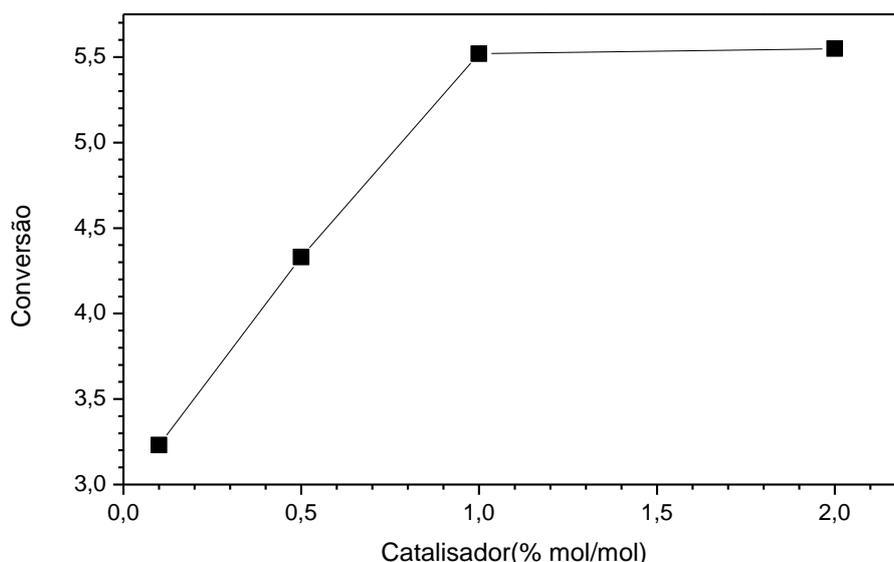


Figura 21 – Conversão vs concentração do catalisador acetato de magnésio.

4.1.3 – Estudo do Efeito da Temperatura

O gráfico da Figura 22 mostra que o rendimento após 10 horas de reação é pouco afetado pela temperatura, na faixa de 200 a 240 °C (Tabela 6), como indicado na literatura [Pardal, 2006]. Porém, os experimentos análogos realizados com 5 horas de reação indicaram pequena diferença no rendimento (4,7%) quando a temperatura variou entre 200 °C e 220 °C. Foi então escolhida a temperatura de 220 °C e o tempo de reação de 5 horas como parâmetros de otimização, visando obter melhores rendimentos em menor tempo, uma vez que a 240 °C o produto apresentou forte odor de carbonização sem relevante aumento na conversão.

Tabela 6 – Resultados de conversão relativa à temperatura*.

Produto	Temperatura (°C)	Conversão (%molar)	Tempo (hora)
PMG110118010	180	0	10
PGM110120010	200	95,1	10
PGM110122010	220	95,5	10

*Proporção molar PET:Glicerol = 1:10; 1 mol% de catalisador Mg(OAc)₂.

Tabela 6 (Continuação)– Resultados de conversão relativa à temperatura*.

Produto	Temperatura (°C)	Conversão (%molar)	Tempo (hora)
PGM110124010	240	95,8	10
PGM11012005	200	90,1	5
PGM11012205	220	94,8	5
PGM11012405	240	95,9	5
PGM110124010	240	95,8	10
PGM11012005	200	90,1	5

*Proporção molar PET:Glicerol = 1:10; 1 mol% de catalisador Mg(OAc)₂.

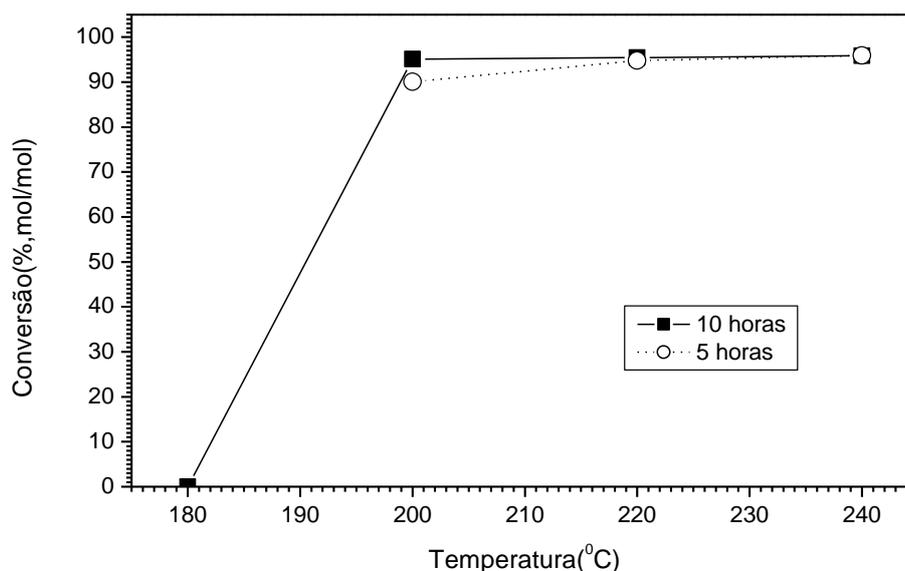


Figura 22 – Gráfico de conversão vs temperatura para 5 e 10 h de reação.

4.1.4 – Estudo da Proporção entre os Reagentes

De acordo com os itens anteriores, este grupo de experimentos foi levado a cabo nas seguintes condições: 220 °C, 5 horas e catalisador Mg(OAc)₂, na concentração 1% (mol/mol PET).

Os dados sugerem que a conversão sofreu pouca influência da proporção entre os reagentes, ao contrário do que acontece no par etileno glicol/PET (Ghaemy, 2005; Xi,

2005). Este fato deve-se provavelmente ao tipo de catalisador, pois estes autores usaram sais de metais de transição que, como sugerido neste trabalho, operam por mecanismo diferente ao dos sais de magnésio.

Nota-se também no gráfico (Figura 23 e Tabela 7) que acima da proporção molar 4:1, há uma queda na conversão presumivelmente devido à dificuldade de se retirar todo o glicerol por destilação, após a reação. A interação entre o produto e o glicerol remanescente deve aumentar a solubilidade em água na purificação do produto, principalmente no caso das cadeias menores, provocando perdas de produto.

Tabela 7 – Conversão relativa à proporção molar Glicerol/PET

Produto	Glicerol:PET (mol/mol)	Conversão (% molar)
PGM1112205	1:1	94
PGM1212205	2:1	95
PGM1412205	4:1	96
PGM1712205	7:1	94

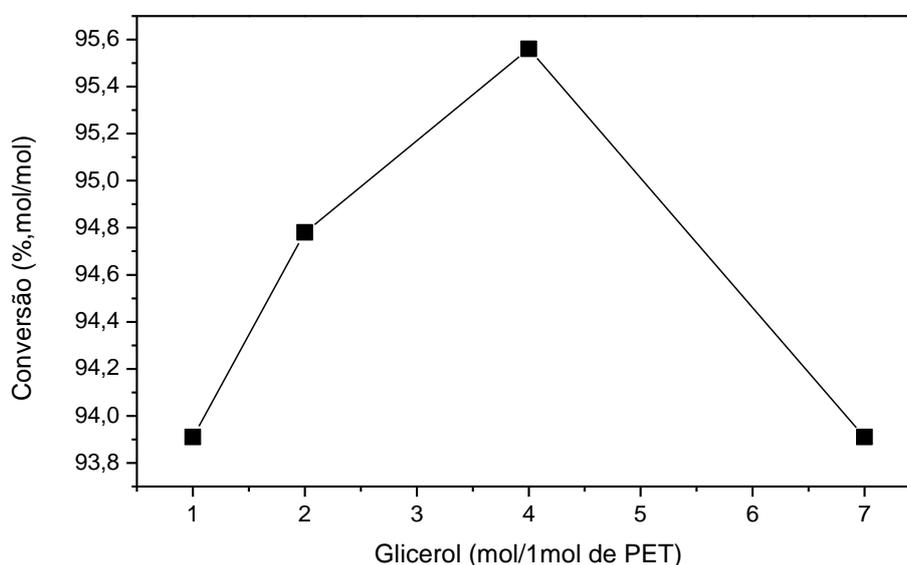


Figura 23 – Gráfico de conversão vs proporção Glicerol/PET

Apesar de ter sido observada uma conversão ligeiramente superior com o uso da proporção 4:1 (Glicerol:PET), o tempo consideravelmente maior despendido na

destilação do glicerol não justifica o uso desta proporção. Por este motivo foi escolhida, para fins de otimização, a proporção 1:2 PET:Glicerol, uma vez que é importante manter o excesso de glicerol para que este funcione como solvente na reação, assim como para garantir terminações OH nos monômeros, oligômeros e polímeros.

4.2 – Solubilidade

Tabela 8 – Solubilidade dos produtos sintetizados.

Produto	H ₂ O	E	Ac	C	THF	T	AF	AC	DMF	DMSO
1.PGZ11012005	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
2.PGZ110120010	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
3.PGZ110120015	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
4.PGZ110120020	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
5.PGM11012005	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
6.PGM110120010#1	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
7.PGM11020015	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
8.PGM110120020	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
9.PGM1100,120010	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
10.PGM1100,520010	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
11.PGM110120010#2	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
12.PGM110220010	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
13.PGM1112205	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
14.PGM1212205#1	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
15.PGM1412205	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
16.PGM1712205	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
17.PGM110122010	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
18.PGM110124010	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
19.PGM1212205#2	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
20.PVGM1212205	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
21.PGLM1212205	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
22.PGM1212205TDE2004	I	PSQ	SQ	I	S	I	S	S	S	S
23.PGM1212205TDE2006	I	PSQ	PSQ	I	S	I	S	S	S	S
24.PGM1212205Ac	I	I	SQ	I	S	I	S	S	S	S

E=Etanol; Ac=Acetona; C=Clorofórmio; THF=Tetrahidrofurano; T=Tolueno; AF=Ácido trifluoroacético; AC=Ácido Tricloroacético; DMF=Dimetilformamida e DMSO=Dimetilsulfóxido.

I=Insolúvel (a quente e a frio); S=Solúvel; SQ=Solúvel a Quente e PSQ=Pouco Solúvel a Quente.

Tabela 8 (Continuação)– Solubilidade dos produtos sintetizados.

Produto	H2O	E	Ac	C	THF	T	AF	AC	DMF	DMSO
25.PGM1212205TDE2006Ac	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
26.PGM1212205TDE2201	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
27.PGM1212205TDE2203	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
28.PGM1212205/2401	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
29.PGM1212205/2403	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
30.PET	I	I	I	I	I	I	S	S	I	I

E=Etanol; Ac=Acetona; C=Clorofórmio; THF=Tetrahidrofurano; T=Tolueno; AF=Ácido trifluoroacético; AC=Ácido Tricloroacético; DMF=Dimetilformamida e DMSO=Dimetilsulfóxido.

I=Insolúvel (a quente e a frio); S=Solúvel; SQ=Solúvel a Quente e PSQ=Pouco Solúvel a Quente.

Os resultados de solubilidade (Tabela 8) sugerem que os produtos de 1 a 23 são relativamente polares. Sendo que, os polímeros 22 e 23, possivelmente devido às altas massas molares, apresentaram menor solubilidade em acetona que os anteriores. Estes testes indicam que os polímeros de 25 a 29 aparentemente contêm ligações cruzadas, como indicam seus comportamentos de insolubilidade frente a todos os solventes testados.

4.3 – Análises por ¹H - RMN

A Ressonância Magnética Nuclear é utilizada para determinar a estrutura de polímeros desde a década de 1960, quando surgiram os primeiros equipamentos comerciais. No início, os aparelhos de “varredura” foram bastante úteis na elucidação de estruturas via deslocamento químico (δ) e acoplamentos spin-spin. No entanto, com a comercialização de equipamentos de varredura em pulsos e transformada de Fourier, a ressonância magnética nuclear tornou-se mais útil devido à opção para supressão de acoplamentos spin-spin e a melhor resolução dos sinais [Stevens, 1990].

Os espectros de ¹H RMN (Figura 24) indicam em todos os produtos, a presença de hidrogênios aromáticos (8,15-8,22 ppm), absorções na região entre 3,8 ppm e 5,0 ppm correspondentes a hidrogênios de carbonos ligados a hidroxilas livres (CH₂OH) e

esterificadas (CH_2OOC) e hidrogênios de OH em 2,4 ppm [Silverstein, 1991; Crews, 1998; Knothe, 2007].

Na região dos espectros onde aparecem sinais de carbonos carbinólicos (3,8-5,0 ppm) distingüimos, ainda, três intervalos que podem ser assinalados por comparação com espectros de mono e diacilgliceróis da literatura [Knothe, 2007]:

3,8-4,3 ppm – Hidrogênios de carbonos carbinólicos primários com OH livre (grupo terminal);

4,35 – 4,55 ppm – Hidrogênios de carbonos carbinólicos secundários com OH livre;

4,6 – 5,0 ppm – Hidrogênios de carbonos carbinólicos primários com OH esterificado.

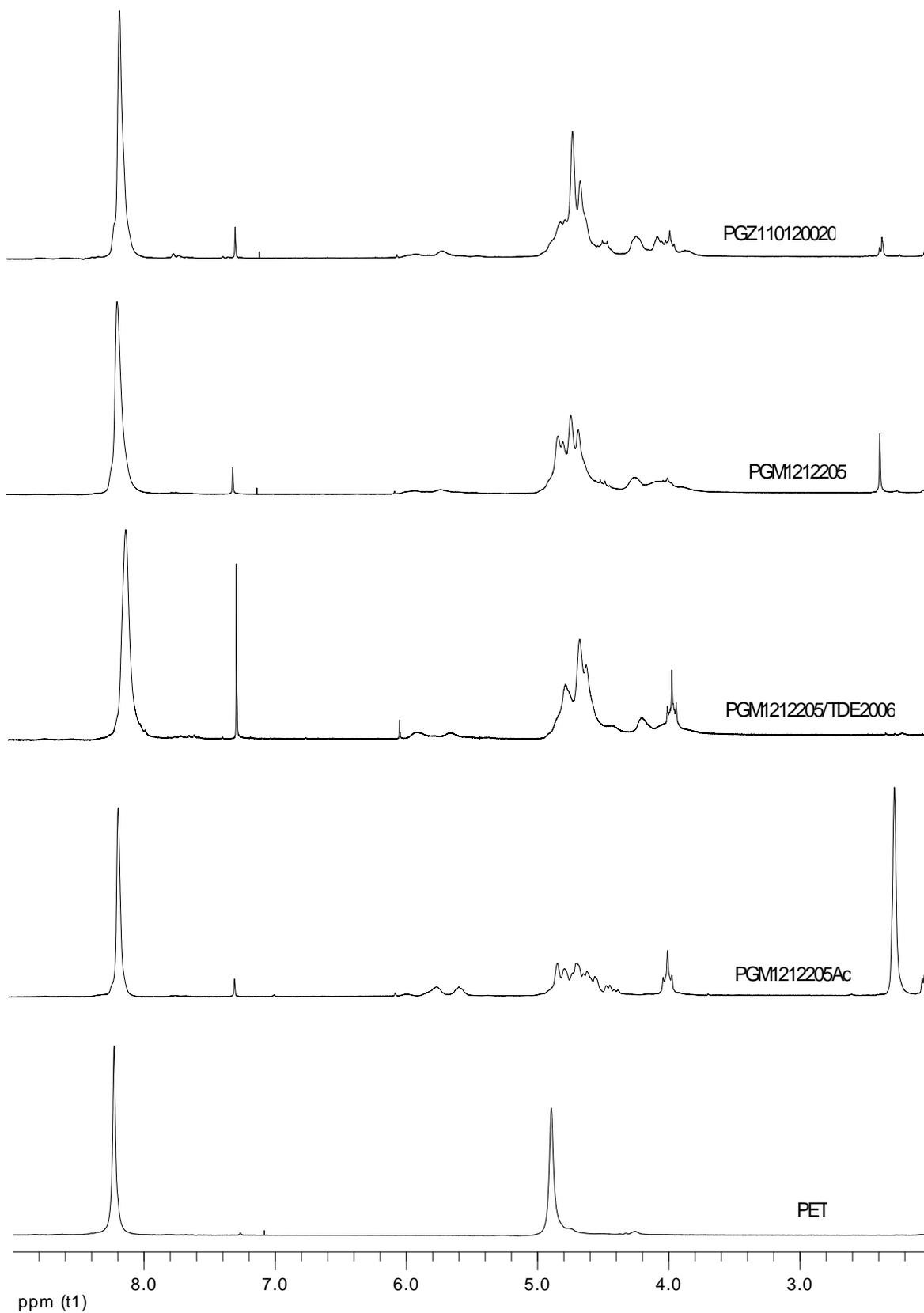


Figura 24 – Espectros de ^1H RMN de alguns produtos e do PET.

O esquema abaixo resume os principais assinalamentos dos produtos sintetizados (Tabela 9).

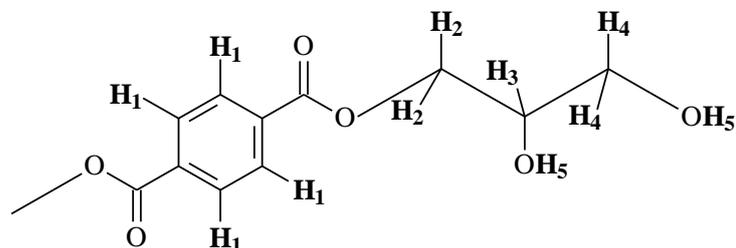


Tabela 9 – Assinalamento de ^1H RMN dos politereftalatos derivados de glicerol.

Hidrogênio	Assinalamento (ppm)
H_1	8,15 – 8,22
H_2	4,60 – 5,00
H_3	4,35 – 4,55
H_4	3,80 – 4,30
H_5	2,40

Além da análise estrutural clássica, vários autores propõem, na literatura, o uso de RMN na determinação da proporção molar entre os meros de um polímero [Brar, 1986; Brar, 1988; Johsen, 1976]. Neste caso, foram usados como referência os hidrogênios aromáticos (H_1), comparando-se as áreas relativas aos sinais dos mesmos, separadamente, com a área do sinal dos hidrogênios de grupos terminais (H_4) (Tabela 10) e também com a área referente a todos os hidrogênios da unidade glicerol (Tabela 11). O cálculo da composição dos copolímeros foi feito utilizando-se as expressões matemáticas empregadas por outros autores, na literatura:

$$\% a = \frac{Aa \times nb}{(Aa \times nb) + (Ab \times na)} \times 100$$

$$\% b = \frac{Ab \times na}{(Aa \times nb) + (Ab \times na)} \times 100$$

Onde, a e b são monômeros; Aa e Ab as áreas relativas a hidrogênios de grupos específicos dos monômeros e na e nb o número de hidrogênios dos grupamentos específicos dos monômeros.

As Tabelas 10 e 11 também mostram resultados dos produtos obtidos a partir de garrafas PET de cor verde (produto 20) e daquele obtido a partir da glicerina “loira” (produto 21), assim como os produtos das reações realizadas em duas etapas, com a adição de tereftalato de dietila (TDE) para o aumento da massa molar (produtos 22 e 23).

Os dados da Tabela 10, melhor observados na Figura 25, mostram grande dispersão na distribuição dos teores de grupos terminais, independente de catalisador, proporção molar de monômeros, temperatura e tempo de reação. Provavelmente, este fato se deve a diferenças experimentais, como por exemplo, o tempo de destilação do glicerol ao final da reação. Os números da Tabela 10 também evidenciam altas frações molares de grupos terminais, indicando baixas massas molares dos produtos. Nesta mesma tabela, observa-se que os produtos 22 e 23 apresentam pequenas quantidades de grupos terminais em relação aos outros produtos, apontando altas massas molares e a patente eficiência do método utilizado no aumento da massa molar do produto 19 (11).

Tabela 10 - Proporção molar entre unidades aromáticas e grupos terminais.

Produto	Aromático (%molar)	CH₂OH (%molar)	CH₂OH / Aromático
1. PGZ11012005	48,4	51,5	1,0
2. PGZ110120010	25,1	74,9	3,0
3. PGZ110120015	38,9	61,1	1,6
4. PGZ110120020	67,4	32,6	0,5
5. PGM11012005	66,9	33,1	0,5
6. PGM110120010#1	47,8	52,1	1,1
7. PGM11020015	49,8	50,1	1,0
8. PGM110120020	41,8	58,2	1,4
9. PGM1100,120010	58,8	41,2	0,7
10. PGM1100,520010	67,5	32,5	0,5
11. PGM110120010#2	47,8	52,1	1,1
12. PGM110220010	58,3	41,7	0,71
13. PGM1112205	70,4	29,5	0,4
14. PGM1212205#1	69,6	30,4	0,4
15. PGM1412205	54,1	45,9	0,8
16. PGM1712205	48,6	51,4	1,1
17. PGM110122010	53,2	46,8	0,9
18. PGM110124010	42,0	58,0	1,4
19. PGM1212205#2	69,6	30,4	0,4
20. PVGM1212205	61,7	38,3	0,6
21. PGLM1212205	43,3	56,7	1,3
22. PGM1212205TDE2004	77,0	23,0	0,3
23. PGM1212205TDE2006	77,6	22,4	0,3
24. PGM1212205Ac	68,1	31,9	0,5
25. PGM1212205TDE2006Ac	81,4	18,6	0,2
26. PGM1212205TDE2201	----	----	----
27. PGM1212205TDE2203	----	----	----
28. PGM1212205/2401	----	----	----
29. PGM1212205/2403	----	----	----
30. PET	89,5	10,5	0,12

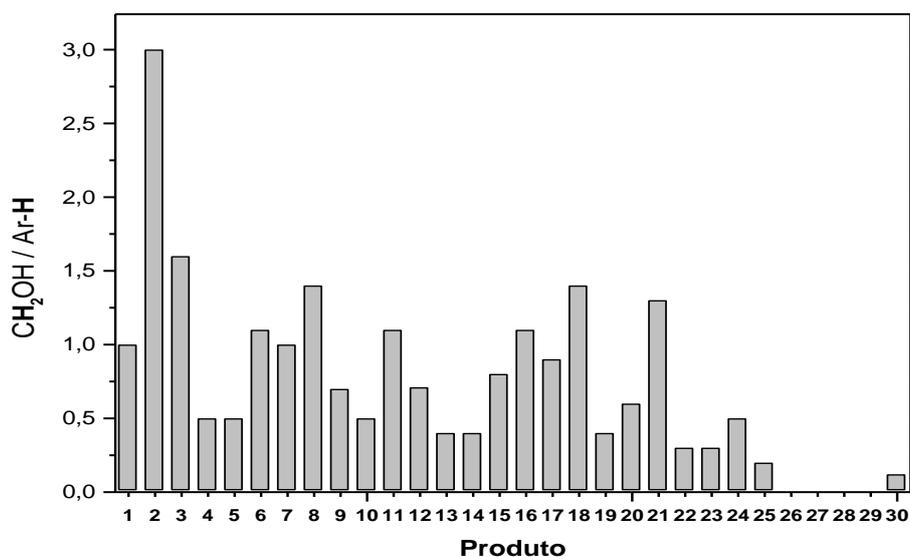


Figura 25 – Relação entre áreas de hidrogênios de grupos terminais e aromáticos

A Tabela 11 expõe um pequeno excesso percentual de glicerol na estrutura da maioria dos produtos, com exceção dos compostos 2, 3, 16 e 18 que possuem quantidades molares sensivelmente maiores de glicerol (> 60%), o que converge para os dados da Tabela 10, denotando modestas massas molares para estes compostos. Com relação aos produtos 22 e 23, os maiores percentuais molares para os grupos aromáticos, apontam mais uma vez para uma evidente diferença entre as massas molares destes produtos e o restante.

Tabela 11: Proporção molar entre grupos aromáticos e glicerol.

Produto	Aromático (%molar)	Glicerol (%molar)	Glicerol / Aromático
1. PGZ11012005	42,93	57,05	1,33
2. PGZ110120010	31,21	68,79	2,2
3. PGZ110120015	39,44	60,56	1,53
4. PGZ110120020	47,69	52,31	1,10
5. PGM11012005	50,06	49,94	1,00
6. PGM110120010#1	42,04	57,96	1,34
7. PGM11020015	43,04	56,96	1,32
8. PGM110120020	41,22	58,78	1,43
9. PGM1100,120010	44,28	55,71	1,26
10. PGM1100,520010	47,33	52,67	1,11
11. PGM110120010#2	43,49	56,51	1,34
12. PGM110220010	47,02	52,98	1,13
13. PGM1112205	46,83	53,12	1,13
14. PGM1212205#1	47,45	52,55	1,08
15. PGM1412205	44,35	55,65	1,25
16. PGM1712205	37,61	62,39	1,66
17. PGM110122010	43,36	56,64	1,31
18. PGM110124010	38,15	61,85	1,62
19. PGM1212205#2	48,60	51,39	1,08
20. PVGM1212205	47,34	52,66	1,11
21. PGLM1212205	47,58	52,42	1,1
22. PGM1212205TDE2004	58,87	41,12	0,7
23. PGM1212205TDE2006	61,03	38,97	0,67
24. PGM1212205Ac	49,0	51,0	1,04
25. PGM1212205TDE2006Ac	60,3	39,6	0,66
26. PGM1212205TDE2201	----	----	----
27. PGM1212205TDE2203	----	----	----
28. PGM1212205/2401	----	----	----
29. PGM1212205/2403	----	----	----
30. PET	58,84	45,15 (*)	0,767

(*)Etileno glicol

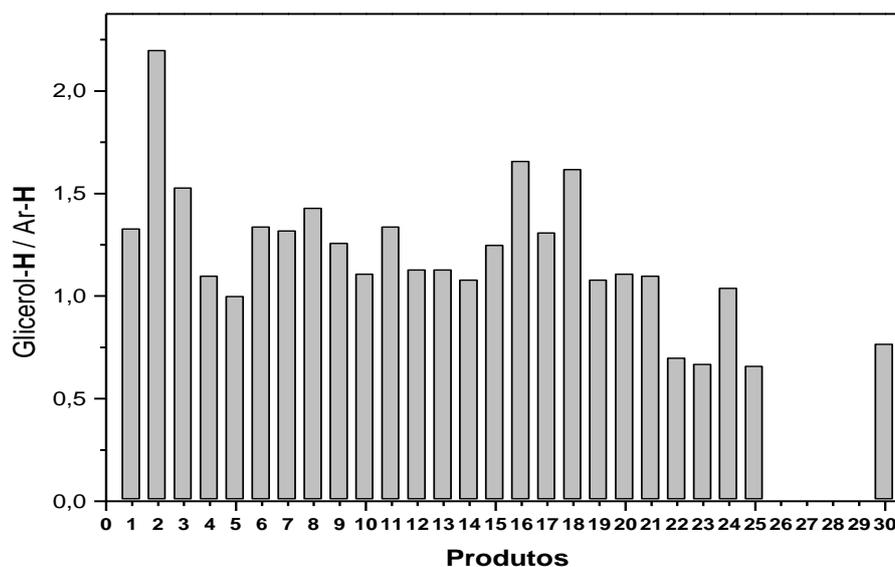


Figura 26 – Relação entre as proporções molares de hidrogênios do Glicerol e Aromáticos.

4.4 - FTIR

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier é amplamente utilizada na caracterização de grupos funcionais de polímeros, devido à facilidade de preparação da amostra e baixo custo do equipamento. A literatura [SDBS, 2008] apresenta uma grande variedade de espectros de polímeros facilitando a identificação de polímeros por simples comparação. Neste trabalho utilizou-se FTIR (Figura 27 e Tabela 12) para identificar e, possivelmente caracterizar quanto à composição, os produtos obtidos.

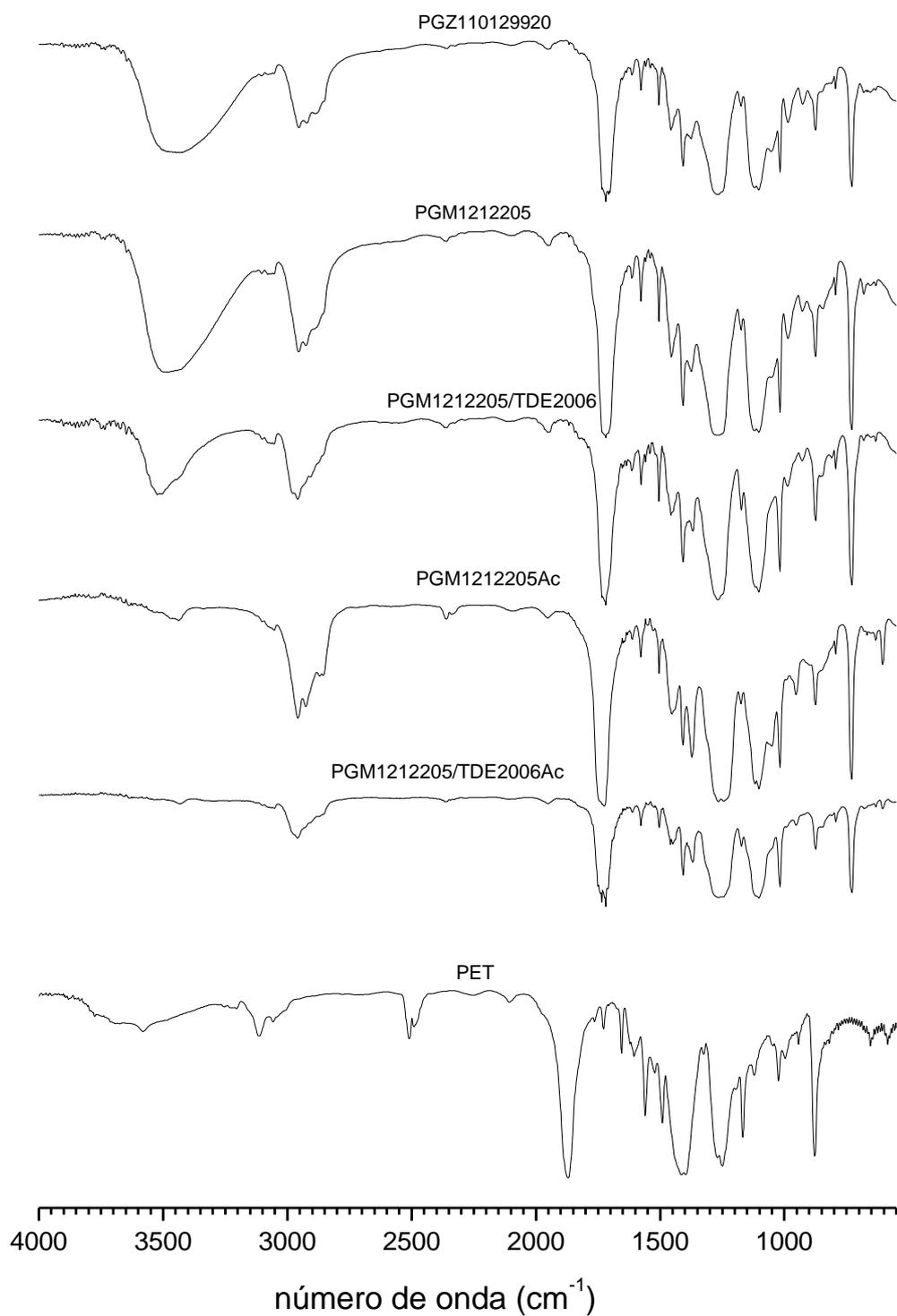


Figura 27 – Espectros de FTIR do PET e de alguns produtos.

Tabela 12 – Assinalamento de Espectros de FTIR

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Vibração
3.429	R—O—H	Estiramento, ligação de hidrogênio
3.075	Ar—H, conj. COOH ou COOR	Estiramento
2.951	R—H	Estiramento
1.714	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—OR, conj. Ar} \end{array}$	Estiramento
1.264	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—O—C—} \end{array}$	Estiramento assimétrico
1.101	—O—C—C—	Estiramento
724	Ar—H	Deformação angular fora do plano

Todos os espectros mostraram sinais típicos de ésteres e a Tabela 12 indica os assinalamentos baseados na literatura [Silverstein, 1991; Crews, 1998].

Com o propósito de obter maiores informações sobre a estrutura dos produtos, comparamos as áreas sobre os sinais de hidroxila (3.429 cm⁻¹) e carboxila de éster (1.714 cm⁻¹) usando expressões matemáticas simples descritas na literatura [De Paoli, 1982; Agnelli, 1983; Resende, 2001; Takahashi, 2002; Canevarolo, 2004]:

$$(\text{OH}) = \frac{A(3429)}{A(3429) + A(1714)}$$

$$(\text{COO}) = \frac{A(1714)}{A(3429) + A(1714)}$$

Onde, (OH) e (COOH) são as quantidades relativas de cada grupo funcional; A(3429) e A(1714) são as áreas dos sinais com máximos nos respectivos números de onda. A Tabela 13 apresenta os valores obtidos para cada produto.

Notam-se maiores valores de (OH) em relação à (COO), provavelmente devido à presença de hidroxilas secundárias que contribuem significativamente para a área do sinal, independente da quantidade de grupos OH primários. Esta observação é reforçada pela pequena porcentagem de OH no produto 30 (PET), que não possui grupos secundários em sua estrutura química. Observa-se também que produtos com indicativos experimentais de altas massas molares ou ligações cruzadas (22, 23, 24, 25, 26 e 28) mostram menores valores de (OH) em relação aos outros produtos, exceto o produto 27 cujo termo de (OH) é ligeiramente maior que o polímero de origem (19), indicando pequeno número de ligações cruzadas formadas e apenas uma ligeira diferença em relação ao produto (19). Estas observações apontam uma possível utilidade do FTIR na caracterização de compostos desta classe e acompanhamento de reações de policondensação quanto à massa molar apropriada, além da mera indicação de grupos funcionais. A figura 28 apresenta a distribuição dos valores da tabela 13.

Tabela 13 – Comparação entre áreas nos espectros de FTIR

Produto	(OH)	(COO)	(OH) / (COO)
1. PGZ11012005	0,665	0,335	1,985
2. PGZ110120010	0,704	0,296	2,378
3. PGZ110120015	0,758	0,242	3,132
4. PGZ110120020	0,745	0,255	2,921
5. PGM11012005	0,545	0,455	1,198
6. PGM110120010#1	0,616	0,384	1,604
7. PGM11020015	0,739	0,261	2,831
8. PGM110120020	0,671	0,329	2,039
9. PGM1100,120010	0,683	0,317	2,154
10. PGM1100,520010	0,755	0,245	3,082
11. PGM110120010#2	0,616	0,384	1,604
12. PGM110220010	0,601	0,399	1,506
13. PGM1112205	0,650	0,350	1,857
14. PGM1212205#1	0,683	0,317	2,154
15. PGM1412205	0,757	0,243	3,115
16. PGM1712205	0,699	0,301	2,322
17. PGM110122010	0,721	0,279	2,584
18. PGM110124010	0,743	0,257	2,891
19. PGM1212205#2	0,683	0,317	2,154
20. PVGM1212205	0,717	0,283	2,533
21. PGLM1212205	0,649	0,351	1,849
22. PGM1212205TDE2004	0,498	0,502	0,992
23. PGM1212205TDE2006	0,469	0,531	0,883
24. PGM1212205Ac	0,170	0,830	0,205
25. PGM1212205TDE2006Ac	0,639	0,361	1,770
26. PGM1212205TDE2201	0,541	0,459	1,179
27. PGM1212205TDE2203	0,547	0,453	1,207
28. PGM1212205/2401	0,718	0,288	2,493
29. PGM1212205/2403	0,637	0,363	1,755
30. PET	0,332	0,668	0,497

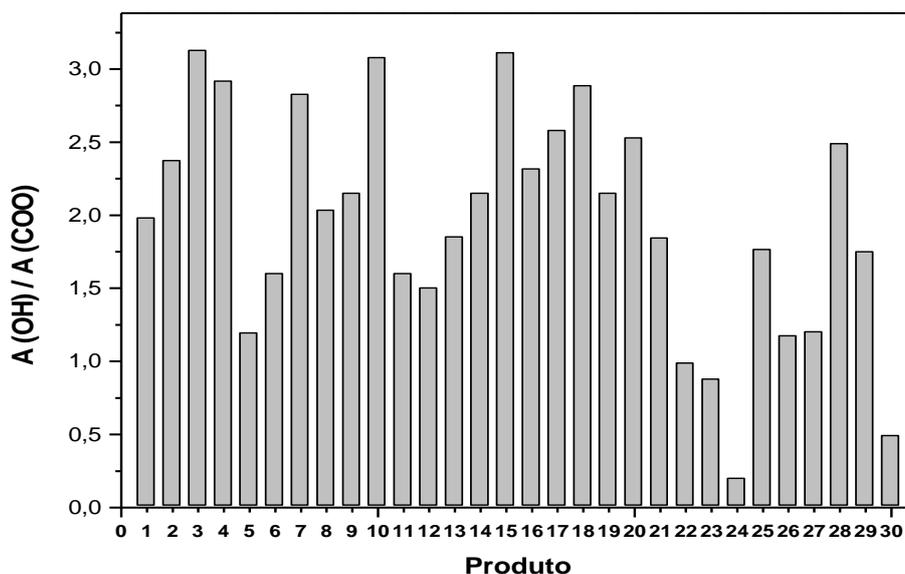


Figura 28 – Relação entre áreas (OH) / (COO).

4.5 - Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

Dentre os métodos conhecidos para a determinação de massa molar de polímeros, a cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) ou cromatografia de permeação em gel, é um dos mais populares, pois se pode determinar simultaneamente massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e polidispersão (M_w/M_n). No presente trabalho foram determinadas as referidas constantes para as amostras solúveis em THF, não sendo possível obter dados para os produtos insolúveis, como o PET (30).

Tabela 14 – Massas molares e Polidispersão.

Produto	M_n	M_w	M_w/M_n
1. PGZ11012005	2.889	5.863	2,03
2. PGZ110120010	2.382	3.575	1,50
3. PGZ110120015	2.530	5.155	2,04
4. PGZ110120020	1.673	2.533	1,51
5. PGM11012005	3.166	6.726	2,12
6. PGM110120010#1	3.490	7.158	2,05
7. PGM11020015	3.094	5.996	1,94
8. PGM110120020	2.477	5.081	2,05
9. PGM1100,120010	1.859	3.048	1,64
10. PGM1100,520010	2.113	3.405	1,61
11. PGM110120010#2	3.490	7.158	2,05
12. PGM110220010	3.425	7.073	2,06
13. PGM1112205	1.861	3.552	1,91
14. PGM1212205#1	2.251	4.919	2,18
15. PGM1412205	1.849	3.164	1,71
16. PGM1712205	2.595	4.694	1,81
17. PGM110122010	2.517	5.069	2,01
18. PGM110124010	2.438	4.656	1,91
19. PGM1212205#2	2.251	4.919	2,18
20. PVGM1212205	2.038	3.937	1,93
21. PGLM1212205	1.778	3.249	1,82
22. PGM1212205TDE2004	5.442	11.529	2,12
23. PGM1212205TDE2006	5.387	11.586	2,15
24. PGM1212205Ac	2.038	3.675	1,80
25. PGM1212205TDE2006Ac	7.674	10.023	1,31
26. PGM1212205TDE2201	—	—	—
27. PGM1212205TDE2203	—	—	—
28. PGM1212205/2401	—	—	—
29. PGM1212205/2403	—	—	—
30. PET	—	—	—

Os valores de M_n e M_w apresentaram grandes variações, como pode ser observado na Figura 29, provavelmente devido a diferenças na etapa final de obtenção dos produtos (destilação do glicerol).

As massas molares (M_n e M_w) dos produtos 22 e 23 indicam que o tereftalato de dimetila (DMT) pode ser usado como extensor de cadeia e que há pequena diferença entre as massas molares destes produtos, delimitando o tempo de reação em 4 horas.

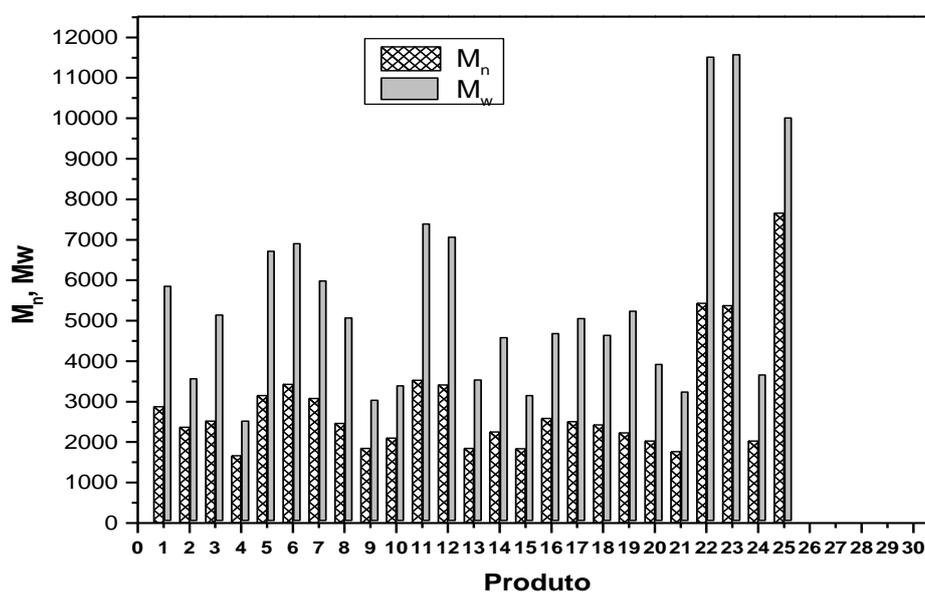


Figura 29 - Distribuição de massa molar dos produtos PGM

Quanto aos produtos acetilados (24 e 25), observa-se uma redução das massas molares em relação aos polímeros de partida (19 e 23), provavelmente devido à ocorrência de fracionamento dos produtos na etapa de purificação.

Os resultados de polidispersão mostrados na Tabela 14 e ilustrados no gráfico da Figura 29 indicam, de um modo geral, pequena variação. Pode-se observar uma tendência, mostrada no gráfico da Figura 31, de produtos com maior massa molar

apresentarem elevadas polidispersões. Este comportamento foi demonstrado experimental por Flory [Flory, 1946], que deduziu a seguinte expressão:

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + p$$

Onde, p é a conversão da reação de policondensação. Nesta expressão quando a conversão se aproxima da totalidade ($p \rightarrow 1$), a polidispersão se aproxima de dois ($M_w/M_n \rightarrow 2$), o que explica a convergência para este valor com o aumento da massa molar.

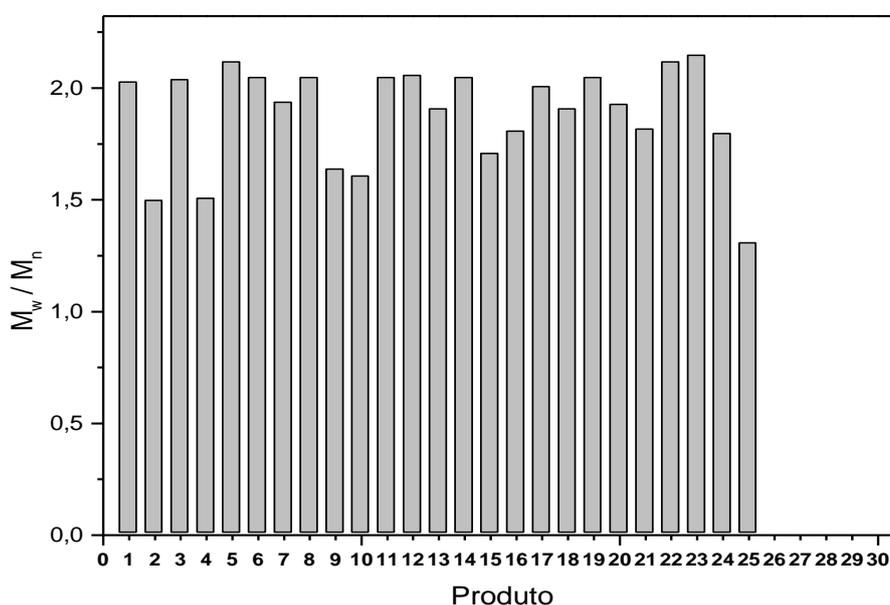


Figura 30 – Polidispersão dos produtos PGM.

Com relação aos baixos valores de polidispersão apresentados pelos produtos 2 e 4, podem ser resultado de baixa conversão, provavelmente causada pela menor quantidade de glicerol retirada no final do processo. Quanto à polidispersão apresentada pelos produtos 9 e 10, podem ser função das pequenas quantidades de catalisador (0,1 e 0,5 mol%) utilizadas nas reações. O produto 25 apresentou a menor polidispersão do grupo, provavelmente pelo mesmo motivo apresentado na descrição das massas molares.

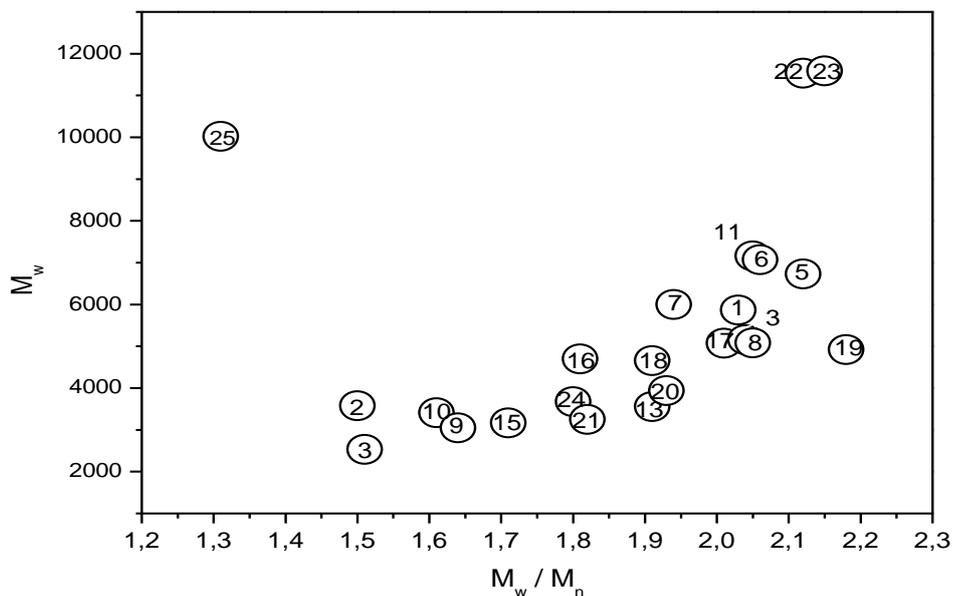


Figura 31 – Distribuição de M_w em relação à polidispersão.

4.6 - Índices de Hidroxila (I_{OH}) e de Acidez (I_a)

Quando um polímero possui grupos funcionais terminais, pode-se determinar a massa molar numérica média (M_n) por quantificação destes grupos terminais. O método mais utilizado no caso de hidroxilas terminais é o da titulação após a reação do polímero com um anidrido em presença de piridina. Todavia, este método possui limitações tais como as apontadas por Stevens [Stevens, 1990]:

- Não pode ser aplicado a polímeros ramificados.
- Em um polímero linear, deve existir um número conhecido de grupos terminais por molécula.
- Deve-se conhecer o mecanismo de polimerização.
- Em geral, para resultados razoavelmente precisos, a massa molar do polímero deve estar entre 5.000 e 10.000.

Após a reação descrita no item 3.4.5, a seguinte expressão foi utilizada para o cálculo do I_{OH} :

$$I_{OH} = \frac{56,1 (V_0 - V_1) T}{m} + I_a$$

Onde, I_{OH} é o índice de hidroxila; I_a índice de acidez; V_0 e V_1 volumes em mL de solução padrão de NaOH de concentração T , usados para titular o teste em branco e a amostra, respectivamente; m a massa de amostra e **56,1** a massa molar de KOH.

A unidade aplicada ao índice de hidroxila é mg de KOH/g de polímero. Na Tabela 15 foram acrescentados os correspondentes valores de índice de hidroxila expressos em mmol OH/g de polímero.

De acordo com os dados da Tabela 15 (e Figura 32), nota-se que os produtos 22 e 23 apresentaram valores de I_{OH} concordantes com as altas massas molares determinadas por SEC. Foi observada a ausência de hidroxilas no composto 24 indicando total acetilação do mesmo, convergindo para os dados de grupos terminais deste composto e a razão OH/COO das Tabelas 10 e 13, respectivamente.

O composto 25 mostrou uma pequena quantidade de grupos OH, concordante com a informação da Tabela 13, indicando menor reatividade deste produto, em relação ao polímero 24, frente à acetilação, provavelmente devido à alta massa molar deste. No caso dos compostos 26, 27, 28 e 29, foram observados valores relativamente reduzidos de I_{OH} apontando mais uma vez para a reticulação presente, como indica a solubilidade destes.

Discrepâncias são observadas nos I_{OH} , principalmente nos produtos 6 (11), 10 e 18 que apresentaram valores relativamente altos, o que possivelmente acontece devido às limitações do método apontadas por Stevens [Stevens, 1990].

Em todos os produtos o índice de acidez (I_a) foi nulo, o que indica produtos cujas cadeias apresentam unidade glicerol nas extremidades, como era desejado. Os valores de índice de acidez apresentados na Tabela 15 foram calculados utilizando a expressão abaixo.

$$I_a = \frac{56,1 (V_1 - V_0) T}{m}$$

Onde, I_a é o índice de acidez; V_1 e V_0 são volumes em mL de solução padrão de KOH em etanol, de concentração T usada para titular a amostra e o teste em branco, respectivamente; m é a massa de amostra e **56,1** a massa molar do KOH. A unidade aplicada ao índice de acidez é mg de KOH/g de polímero.

Tabela 15 – Índices de Hidroxila e de Acidez dos produtos sintetizados

Produto	I_{OH} (mg KOH/g)	I_a (mg KOH/g)	n_{OH} (mmol/g)
1. PGZ11012005	297	0	5,3
2. PGZ110120010	318	0	5,7
3. PGZ110120015	292	0	5,2
4. PGZ110120020	302	0	5,4
5. PGM11012005	251	0	4,5
6. PGM110120010#1	339	0	6,0
7. PGM11020015	298	0	5,3
8. PGM110120020	309	0	5,5
9. PGM1100,120010	309	0	5,5
10. PGM1100,520010	346	0	6,2
11. PGM110120010#2	339	0	6,0
12. PGM110220010	302	0	5,4
13. PGM1112205	242	0	4,3
14. PGM1212205#1	324	0	5,7
15. PGM1412205	285	0	5,1
16. PGM1712205	264	0	4,7
17. PGM110122010	252	0	4,5
18. PGM110124010	340	0	6,1
19. PGM1212205#2	324	0	5,7
20. PVGM1212205	272	0	4,8

Tabela 15 (Continuação) – Índices de Hidroxila e de Acidez dos produtos sintetizados

21. PGLM1212205	293	0	5,2
22. PGM1212205TDE2004	115	0	2,0
23. PGM1212205TDE2006	81	0	1,4
24. PGM1212205Ac	0	0	0
25. PGM1212205TDE2006Ac	34	0	0,6
26. PGM1212205TDE2201	208	0	3,7
27. PGM1212205/TDE2203	179	0	3,2
28. PGM1212205/2401	161	0	2,9
29. PGM1212205/2403	222	0	3,9
PET	—	—	—

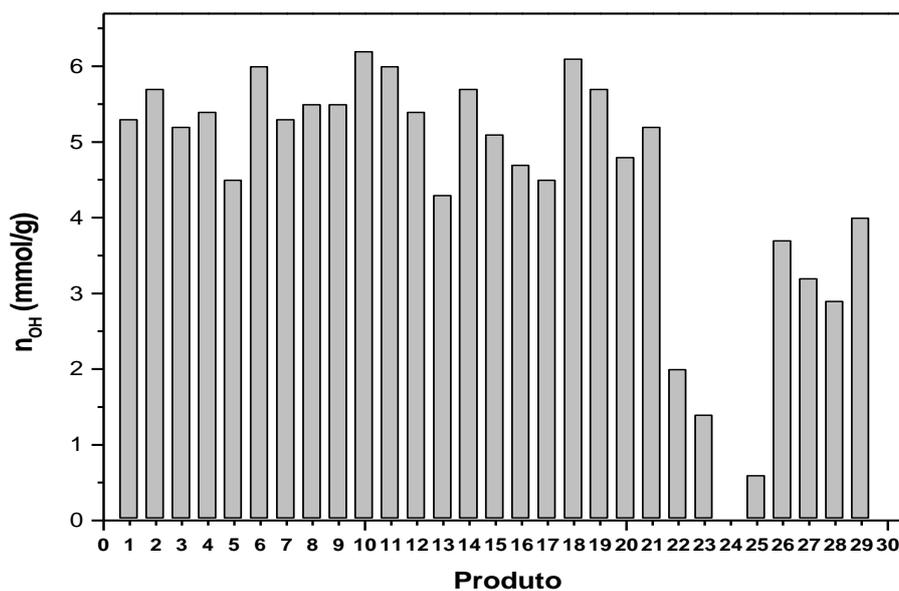


Figura 32 – Distribuição dos I_{OH} (mmol/g)

4.7 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta técnica se baseia na variação da entalpia conseqüente de mudanças físicas ou químicas, impostas a uma substância por variação controlada de temperatura.

Neste tipo de análise, as temperaturas da amostra e da referência são mantidas constantes por absorção ou fornecimento de calor pelo equipamento, estes dois processos são medidos durante a análise e é obtido um gráfico de fluxo de calor (mW) *versus* temperatura ou tempo, sendo, neste último caso, a temperatura do forno mantida constante. As informações obtidas nesta técnica são: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), Temperatura de fusão (T_m), calor específico (C_p), calor de fusão (ΔH_f), calor de cristalização (ΔH_c), e calor de reação (ΔH_r). Estes dados fazem da calorimetria diferencial de varredura uma das técnicas mais úteis em análise de materiais, principalmente poliméricos [Stevens,1990].

A transição do estado sólido para líquido é uma das mais importantes características de polímeros amorfos ou semicristalinos. Quando este tipo de material é aquecido, a energia cinética das moléculas do mesmo é aumentada, fazendo com que estas sofram vibrações e rotações de pequena intensidade de maneira que o estado vítreo é mantido. Porém, se a temperatura for aumentada continuamente, o material perde as propriedades vítreas e assume um estado mais conhecido como *borrachoso*. A temperatura na qual este fenômeno acontece é chamada de *temperatura de transição vítrea* (T_g), onde ocorre um aumento dos espaços intermoleculares e, por isso o material sofre dilatação que pode ser medida por dilatometria, usualmente utilizada para medir a T_g [Stevens, 1990].

A calorimetria diferencial de varredura é largamente utilizada na determinação da T_g , pois algumas características da estrutura química que influenciam na mobilidade molecular, podem ser inferidas por esta grandeza. A presença de grupos volumosos e ramificações que restrinjam as rotações moleculares podem aumentar a T_g , entretanto,

esta influência pode não ser função direta do tamanho, podendo variar com a polaridade e conformação destes substituintes.

As temperaturas de transição vítrea dos produtos obtidos neste trabalho são apresentadas na Tabela 16 e na Figura 33.

Tabela 16 - Temperaturas de Transição Vítrea (T_g).

Produto	T_g (°C)	Produto	T_g (°C)
1. PGZ11012005	45,52	16. PGM1712205	63,31
2. PGZ110120010	28,73	17. PGM110122010	47,43
3. PGZ110120015	69,47	18. PGM110124010	48,97
4. PGZ110120020	13,29	19. PGM1212205#2	84,62
5. PGM11012005	51,41	20. PVGM1212205	85,29
6. PGM110120010#1	57,87	21. PGLM1212205	142,97
7. PGM11020015	51,07	22. PGM1212205TDE2004	90,44
8. PGM110120020	12,34	23. PGM1212205TDE2006	112,36
9. PGM1100,120010	55,14	24. PGM1212205Ac	24,25
10. PGM1100,520010	46,68	25. PGM1212205TDE2006Ac	58,04
11. PGM110120010#2	57,87	26. PGM1212205TDE2201	86,39
12. PGM110220010	50,96	27. PGM1212205/TDE2203	72,62
13. PGM1112205	62,88	28. PGM1212205/2401	74,99
14. PGM1212205#1	84,62	29. PGM1212205/2403	86,26
15. PGM1412205	60,54	PET	63,36

Os termogramas (Anexo 4) indicam que, assim como o PET, os produtos são polímeros amorfos, visto que nenhuma transição cristalina (T_c) foi observada.

No caso do produto PVG1212205, nota-se além da T_g , outra transição de segunda ordem (inflexão) em 124°C indicando mistura de polímeros. A transição observada em 246,75°C, possivelmente representa a T_m de outro componente, pois a mesma não

aparece em outros produtos e também não foi observada no PET utilizado. Como o produto de partida é colorido, talvez este outro componente seja um corante ou seus produtos de decomposição.

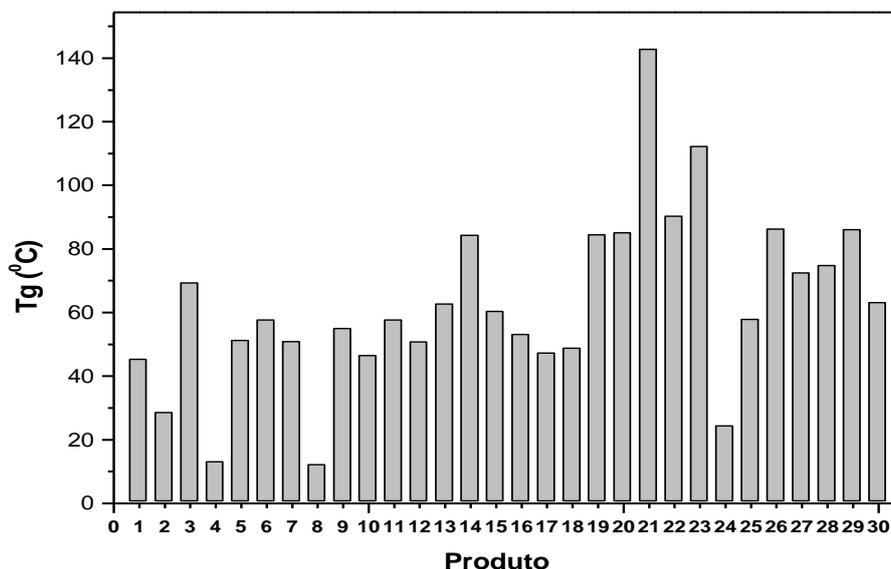


Figura 33 – Distribuição da T_g dos produtos.

Os baixos valores de T_g observados para os produtos 4 e 8 possivelmente refletem o prolongado aquecimento utilizado na obtenção dos mesmos. Já o valor da T_g apresentado pelo produto 24 resulta da acetilação do seu precursor (19) e decorrente diminuição da forte interação (*ligações de hidrogênio*) entre as cadeias poliméricas, causada pelos grupos OH, que pode ser notada também no par 23/25.

No caso dos valores mais altos de T_g, podemos destacar os produtos 21 e 23. No primeiro, devido à presença de NaCl na “glicerina loira” usada em sua obtenção, existe a possibilidade deste sal ser um contaminante no referido produto. Enquanto no segundo a massa molar elevada justifica o valor observado, visto que o produto 22 também mostra uma T_g elevada.

Os produtos 26, 27, 28 e 29 não apresentam elevados valores de T_g , como se espera de polímeros reticulados, porém nestes casos os valores de I_{OH} indicam baixos teores de reticulação justificando, pois, T_g 's relativamente pequenas.

5.0 – CONCLUSÕES

Neste trabalho desenvolveu-se um método para a obtenção de um polímero a partir de glicerol e poli(tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo. As variáveis de tempo, temperatura, proporção entre reagentes e catalisador foram determinadas de acordo com o melhor rendimento e, posteriormente, o estudo foi norteado no sentido de aperfeiçoar principalmente a massa molar dos produtos.

No estudo supracitado, foram alcançados avanços frente às informações disponíveis na literatura, no que se refere ao tempo de reação e catalisador. No primeiro logrou-se conseguir a redução do tempo de 20 horas para 5 horas e, no segundo, foi usado o acetato de magnésio, que se mostrou mais eficiente que o acetato de zinco.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a caracterização qualitativa, comprovando que os produtos são poliésteres. No tocante à composição dos polímeros, na maioria dos casos, por comparação dentro dos grupos, conseguiu-se relacionar qualitativamente este método de análise com as massas molares e, em alguns casos, com os valores de I_{OH} .

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H RMN) mostrou-se relativamente útil na caracterização qualitativa dos produtos. Porém devido à baixa resolução inerente a esta técnica quando aplicada a polímeros, não foi possível explorar detalhes, tais como acoplamentos que poderiam confirmar as estruturas. Com relação ao estudo quantitativo dos componentes, a determinação dos grupos terminais não foi suficientemente precisa na maioria dos casos, provavelmente também devido à baixa resolução. Porém conseguiu-se razoável concordância nos aumentos de massa molar e acetilação dos produtos PGM1212205 e PGM1212205/TDE2006. A determinação do glicerol em relação aos grupos benzênicos foi mais precisa em relação às condições de obtenção e modificação dos produtos.

A determinação do índice de hidroxila (I_{OH}) apontou, assim como o FTIR, o aumento de molar para casos extremos e acetilação.

A determinação de massa molar por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) foi usada para inferir os valores obtidos por outros métodos utilizados. Não foi possível obter uma correlação matemática simples entre as massas molares e os demais índices. Contudo, conseguiu-se mostrar que a polidispersão tende a um valor limite, no caso 2, com o aumento da massa molar média ponderal (M_w), como apontado pela literatura [Flory, 1942].

As temperaturas de transição vítrea (T_g) medidas para os produtos indicaram que estes são polímeros amorfos, como pode ser visto nos termogramas destes e do PET, pois este polímero no estado amorfo é usado na produção de garrafas.

Mostrou-se neste trabalho que o glicerol pode ser usado na reciclagem química do PET, unindo duas fortes demandas na atualidade. Entretanto, outros experimentos devem ser realizados visando à melhoria de propriedades, principalmente da massa molar, para possibilitar uma efetiva aplicação comercial.

6.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET – ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE PET, 4^a **Senso da reciclagem de pet no Brasil**. Disponível em: www.abipet.org.br. Acesso em 20 set. 2008.

AGNELLI, J. A. M. Síntese e propriedades de poliuretanos obtidos a partir polibutadieno líquido hidroxilado e de seus derivados hidrogenados. **Tese de Doutorado. IMA/UFRJ**, 1983.

AWAJA, F., PAVEL, D., Recycling of pet. **European Polymer Journal**. v.41, p. 1453-1477, 2005.

BEHR, A., EILTING, J., IRAWDI, K., LESCHINSKI, J., LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**. v. 10, p. 13-30, 2008.

BRADLEY, T. F., KROPA, E. L., JOHNSTON, W. B. D. Drying oils and resins drying: nondrying and convertibility characteristics of maleic and succinic glycol polyesters. **Industrial & Engeneering Chemistry**. v. 29, is. 11, p. 1270-1276, 1937.

BRADLEY, T. F., Drying oils and resins: polymeric funcionality with relation to the addition polymerization of drying oils. **Industrial & Engeneering Chemistry**. v. 30, is. 6, p. 689-696, 1938.

BRAR, A.S., SAINI, A.K. Sequence determination in MMA-EMA copolymers by ¹³C NMR. **Journal of Applied Polymer Science** 32, 4607 (1986)

BRAR, A.S., KAPUR, G.S. Sequence determination in methyl methacrylate-n-butyl methacrylate copolymers by ¹³C NMR spectroscopy. **Polymer Journal**. v. 20, p. 811, 1988.

BRAR, A. S., KUMAR, R., KAUR, M. N-vinyl-pyrrolidone and methacrylonitrile copolymers: nuclear magnetic resonance characterization. **Journal of Molecular Structure**. v.650, p. 85-92, 2003.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, Artliber Editora, 2004.

CLARK, J. H., BUDARIN, V., DESWARTE, F. E. I., HARDY, J. J. E., KERTON, F. M., HUNT, A. J., LUQUE, R., MACQUARRIE, D. J., MILKOWSKI, K., RODRIGUEZ, A., SAMUEL, O., TAVENER, S. J., WHITE, R. J., WILSON, A. J. **Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future.**

COLOMINES, G., ROBIN, J.J., TERSAC, G. Study of the glycolysis of PET by oligoesters. **Polymer**. v.46, p. 3230-3247, 2005.

CREWS, P., RODRIGUEZ, J., JASPARS, M., **Organic structure analysis**, 547 pp, 1998, ed. Oxford University Press.

DE PAOLI, M. A. Estudo do mecanismo da foto-oxidação do polibutadieno BR-45. **Tese de Livre-Docência**. IQ/UNICAMP, 1982.

DICKNEIDER, T.A. **Petretec – A Tecnologia da Dupont para Regeração de Poliésteres**. Disponível em: <http://academic.scranton.edu/faculty/CANNM1/industrialchemistry/industrialchemistry/moduleport.html>. Acesso em 09 out. 2006.

EBB - EUROPEAN BIODIESEL BIODIESEL BOARD. Disponível em: www.ebb-eu.org
Acesso em 10 out. 2008.

EINLOFT, S., GUARAGNA, F., BASSO, N. R. S., VALÉRIO, C. E. S., BALDISSERA, A. F., TESSIER, M., FRADET, A. Synthesis and NMR characterization of aliphatic – aromatic copolyesters by reaction of poly(ethylene terephthalate) post-consumer and poly(ethylene adipate). **Química Nova**, v28, p. 188- 191, 2005.

FERRACANE, J. L., GREENER, E. H. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins--methods comparison. **Journal of Dental Research**, v63, p. 1093-1095, 1984.

GHAEMY, M., MOSSADDEGH, K. Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol. **Polymer Degradation and Stability**. v.90, p. 570-576, 2005.

GÜÇLÜ, G., YALÇINYUVA, T., ÖZGÜMÜŞ, ORBAY, M. Simultaneous glycolysis and hydrolysis of polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry. **Polymer**. v.44, p. 7609-7616, 2003.

ICIS.com. Disponível em: www.ICIS.com. Acesso em: 15 out 2008.

KAO, C.Y., CHENG, W.H., WAN, B.Z. Investigation os catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**. v. 292, p. 95-104, 1997.

KARAYANNIDIS, G.P., ACHILIAS, D.S., SIDERIDOU, I.D., BIKIARIS, D.N. Alkyd resins derived from glycolized waste poly(ethylene terephthalate). **European Polymer Journal**. v.41, p. 201-210, 2005.

KNOTHE, G., KRAHL, J., GERPEN, J.V. (editors) **The Biodiesel Handbook** Champaign (USA), AOCS Press, 2005. 311p.

KNOTHE, G, **¹H Spectroscopy of Glycerol Esters of Fatty Acids**. Disponível em: <http://www.lipidlibrary.co.uk/nmr/1NMRglyc/index.htm>. Acesso em: 11 out 2007.

MOTA, C. J. A., SILVA, J. C., PINTO, B. P., GONÇALVES, V. L. C. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**. v. 133–135, p. 673-677, 2008.

NBB – NATIONAL BIODIESEL BOARD. Disponível em : www.biodiesel.org. Acesso em: 14 out 2008.

NOVAOL. Disponível em : www.novaol.it. Acesso em: 14 out 2008.

OCI – DISTRIBUTOR FOR OFFICINE MECCANICHE COSTARELLI S.R.L., PERUGIA(I). PLASTIC – RECYCLING SYSTEM AND COMPONENTS. Disponível em: www.navarini.com. Acesso em :10 out 2008.

PAGLIARO,M., CIRIMINNA, R., KIMURA, H., ROSSI, M., PINA, C. D. **Angewandt chemie international edition**. v. 46, p. 4434-4440, 2007.

- PARDAL, F., TERSAC, G. Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases. **Polymer Degradation and Stability**. v.91, p. 1-8, 2006^a.
- PARDAL, F., TERSAC, G. Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis. **Polymer Degradation and Stability**. v.91, p. 2567-2578, 2006^b.
- PARDAL, F., TERSAC, G. Reactivity of polyesters in glycolysis reaction: Unexpected effect of the chemical structure of the polyester glycolic unit. **Polymer Degradation and Stability**. v.91, p. 2809-2812, 2006^c.
- RESENDE, L. C. Envelhecimento de propelente compósito à base de polibutadieno líquido hidroxilado. **Tese de Doutorado**. IQ/UNICAMP, 2001.
- SAINT-LOUP, R., JEANMAIRE, T., ROBIN, J.J., BOUTEVIN, B. Synthesis of (polyethylene terephthalate/polyε-caprolactone) copolyesters. **Polymer**. v.44, p. 3437-3449, 2003.
- SCHEIRS, J., LONG, T. E. ed., The historical development of polyesters. **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polymers and Copolymers**, cap. 1, p.3-27, 2003, ed. John Wiley & Sons.
- SDBS, **Spectral Database for Organic Compounds**, SDBS-¹H NMR SDBS No. 2517HSP-47-706, Disponível em: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/img_disp.cgi, Acessado em: 10/05/2008.
- SHUKLA, S. R., PINGALE, N. D., Microwave assisted ecofriendly recycling of poly(ethylene terephthalate) bottle waste. **European Polymer Journal**, doi:10.101016/j.eurpolymj.2008.09.019
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. , MORRIL, T. C., **Spectrometric identification of organic compounds**, 419 pp, 1991, ed. John Wiley & Sons.
- STEVENS, M.P., **Polymer Chemistry**, 633 pp, 1990, ed. Oxford, New York.

SUH, D.J., PARK, O.O., YOON, K.H. The properties of unsaturated polyester based on the glycolized poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions. **Polymer**. v.41, p. 461-466, 2000.

TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F. Avaliação por espectroscopia no infravermelho da microestrutura de poliuretano baseado em resina polibutadiênica hidroxilada. **Eclética Química**. v. 27, 2002.

THE GLYCEROL CHALLENGE, **Biodiesel and Glycerol**, Disponível em: www.theglycerolchallenge.org, Acesso em: 14 out 2008.

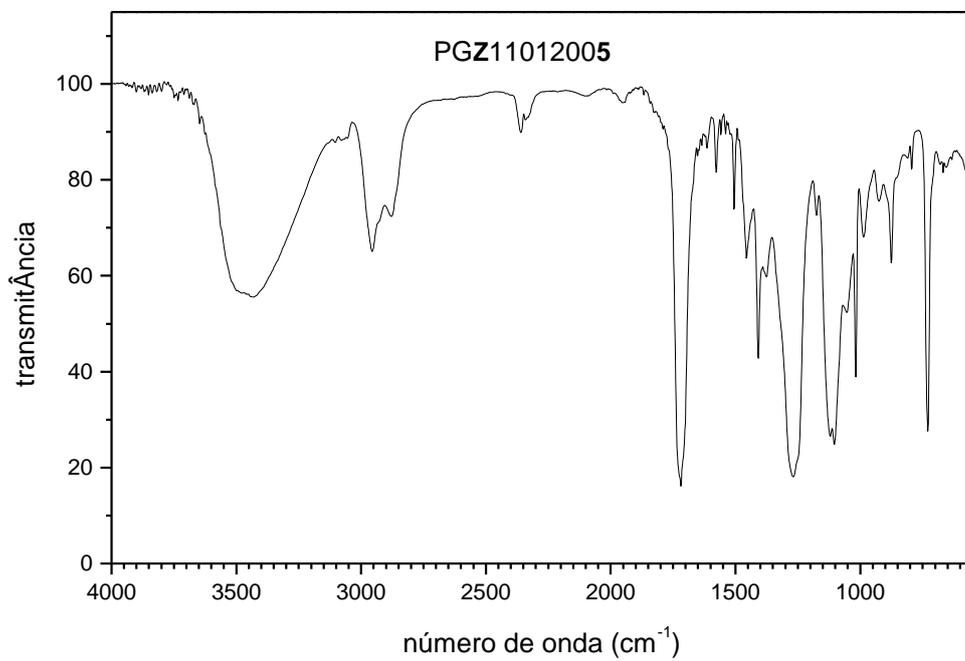
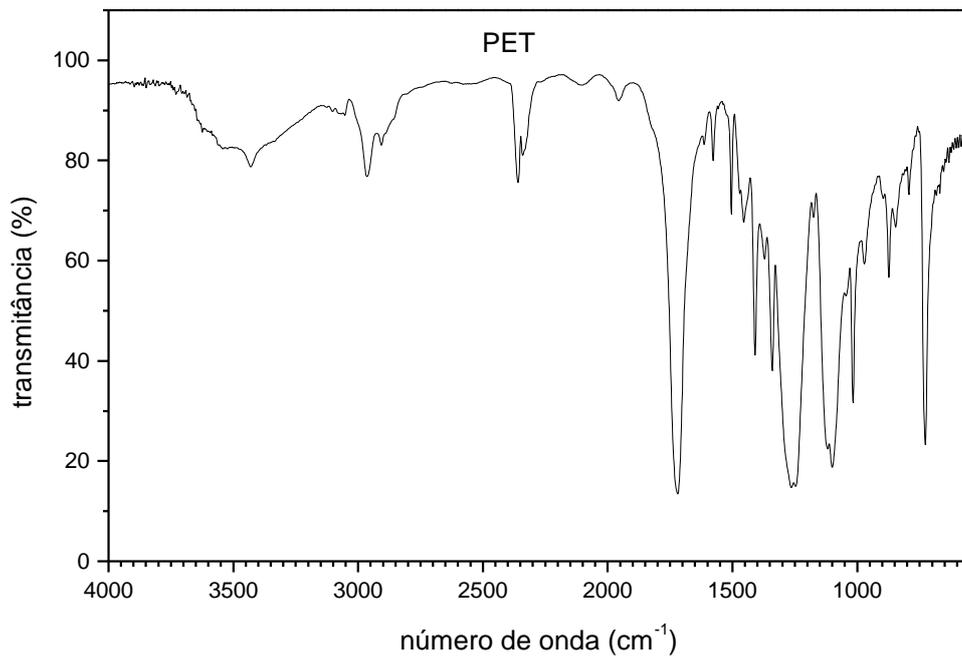
VINCENT, H. L., Oxygen induced gelation of unsaturated polyesters. **Industrial & Engineering Chemistry**. v. 29, is. 11, p. 1267-1269, 1937.

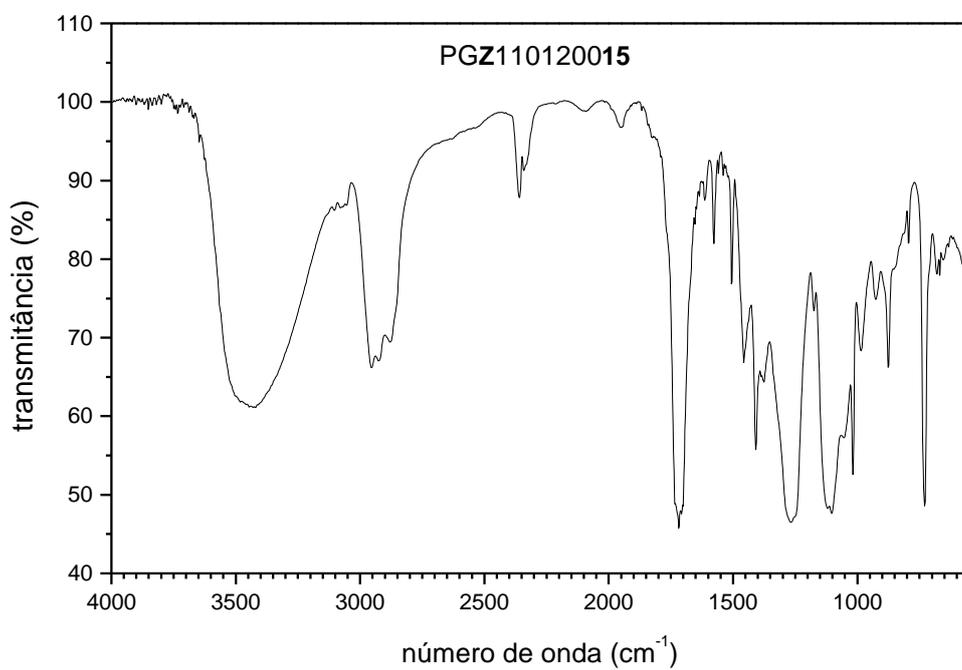
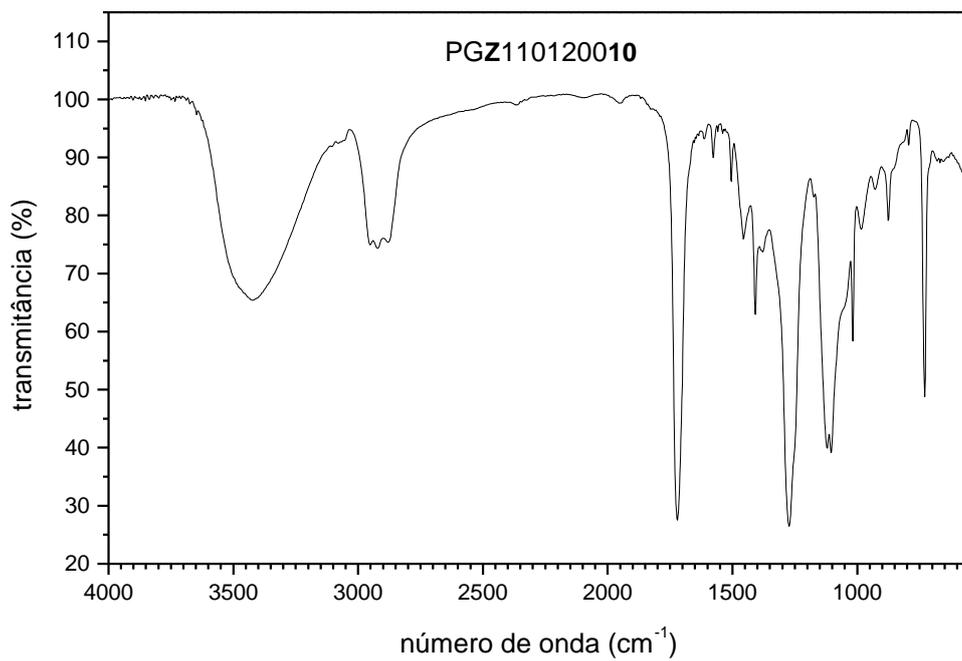
XI, G., LU, M., SUN, C. Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**. v.87, p. 117-120, 2005.

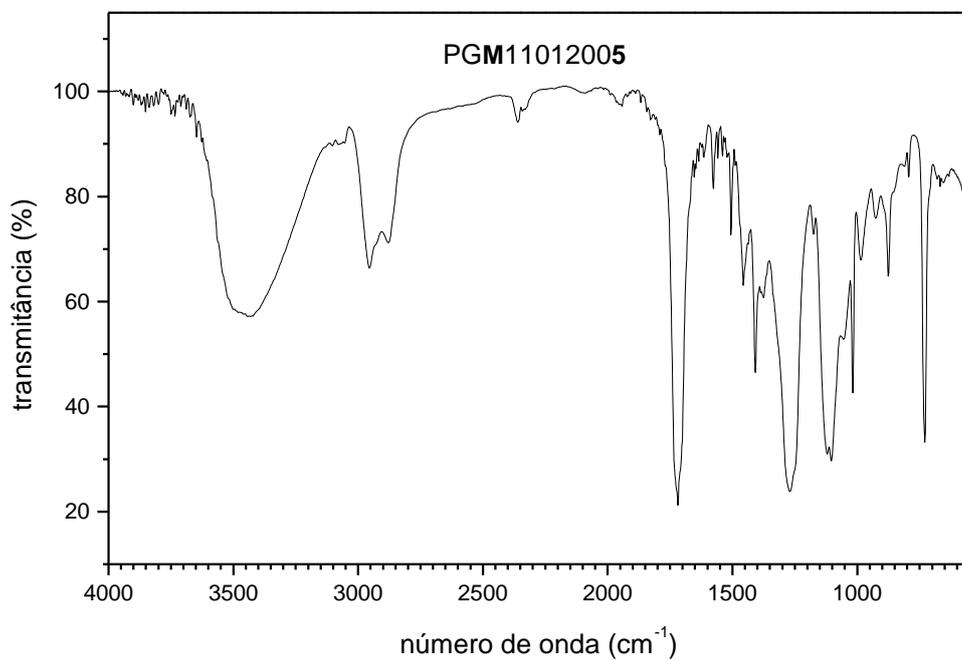
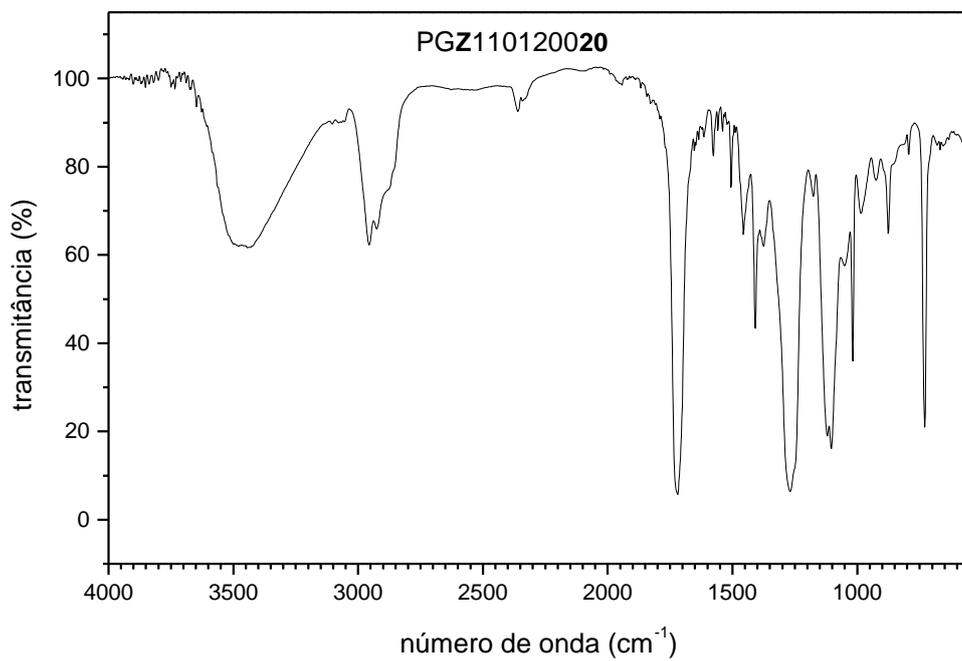
YUGUO ZHENG, Y., CHEN, X., SHEN, Y. Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock. **Chemical Reviews**. v. 108, p.5253 - 5277.

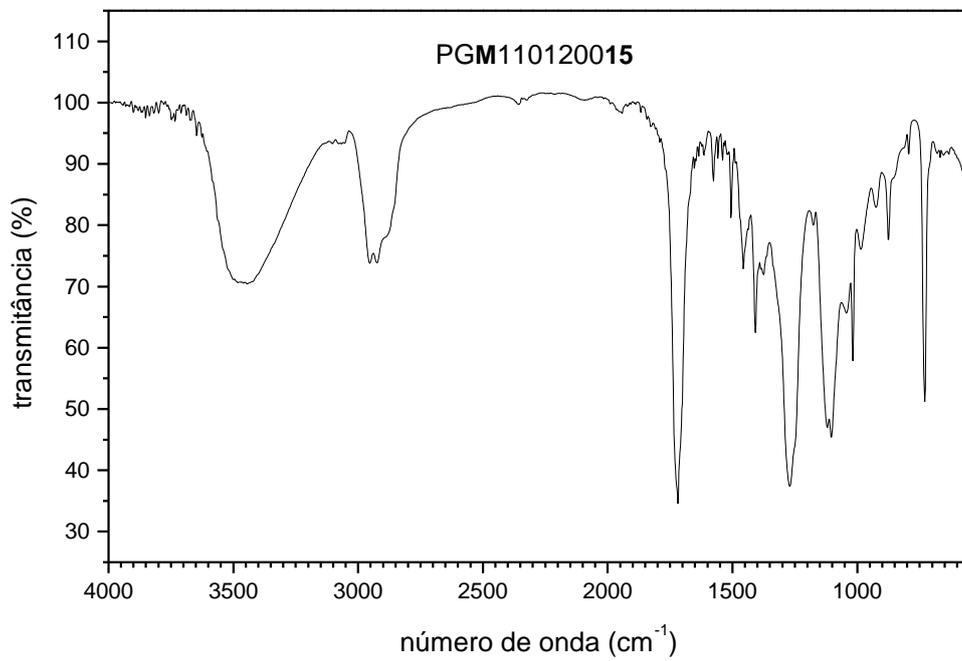
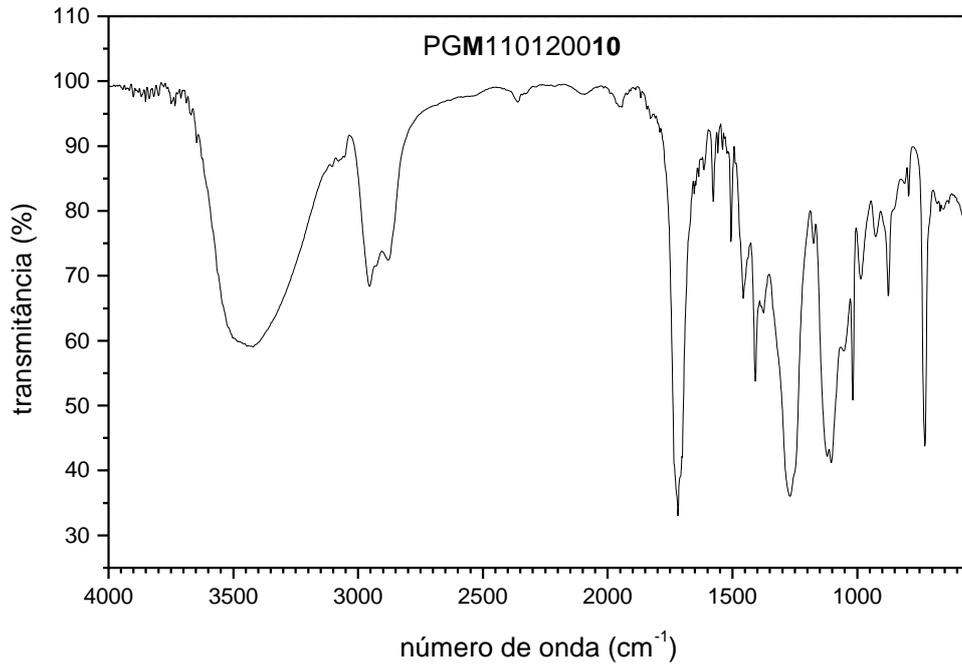
ANEXO 1

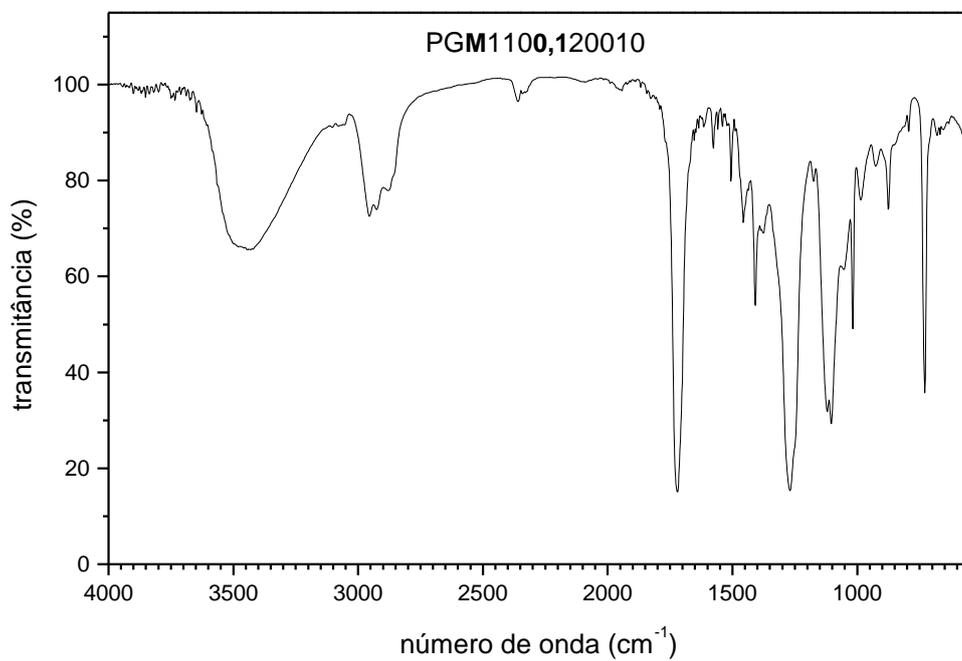
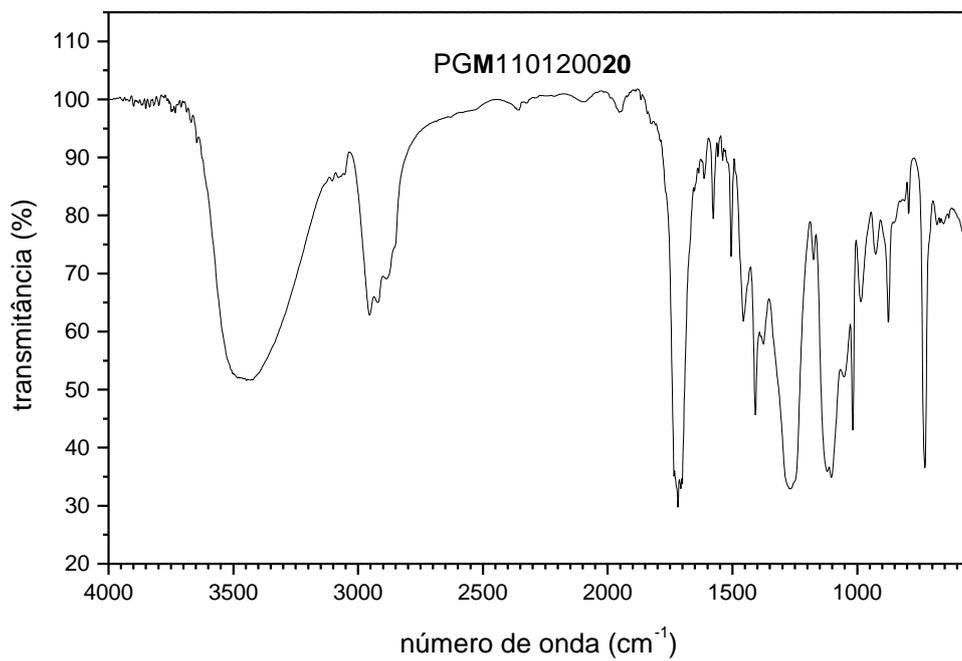
ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

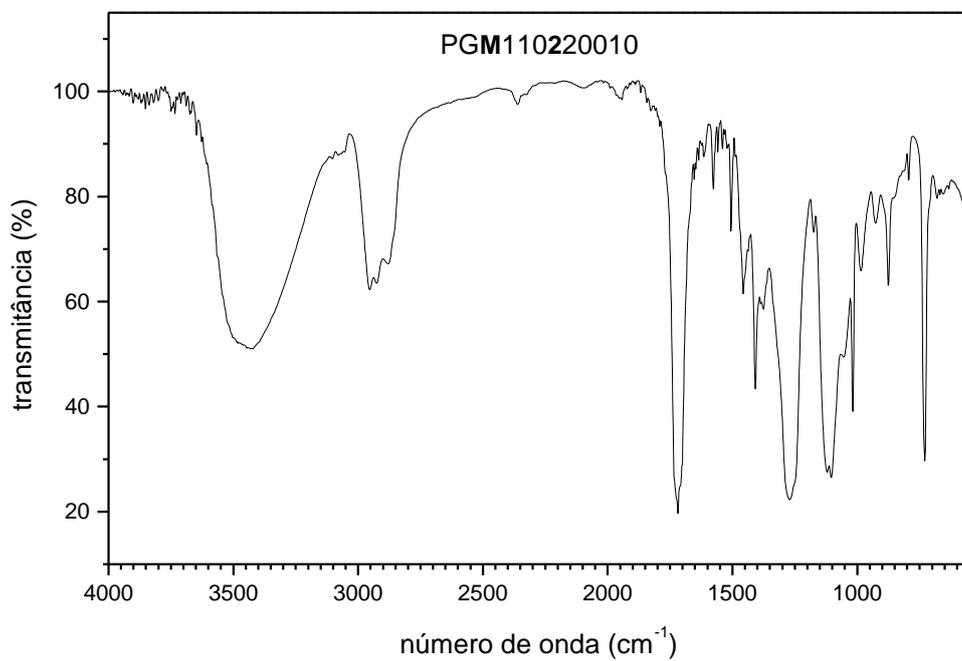
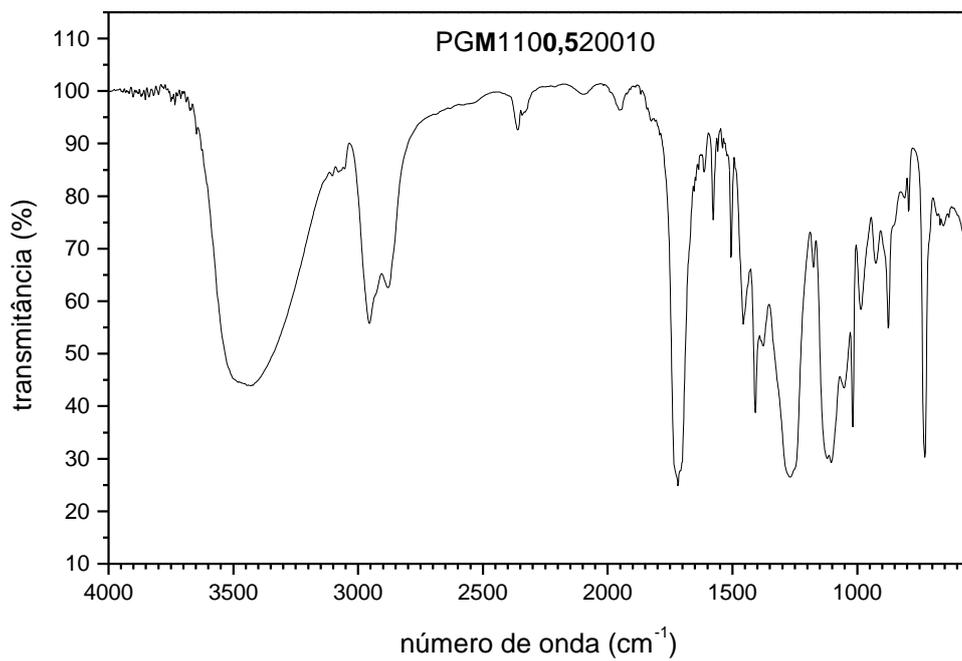


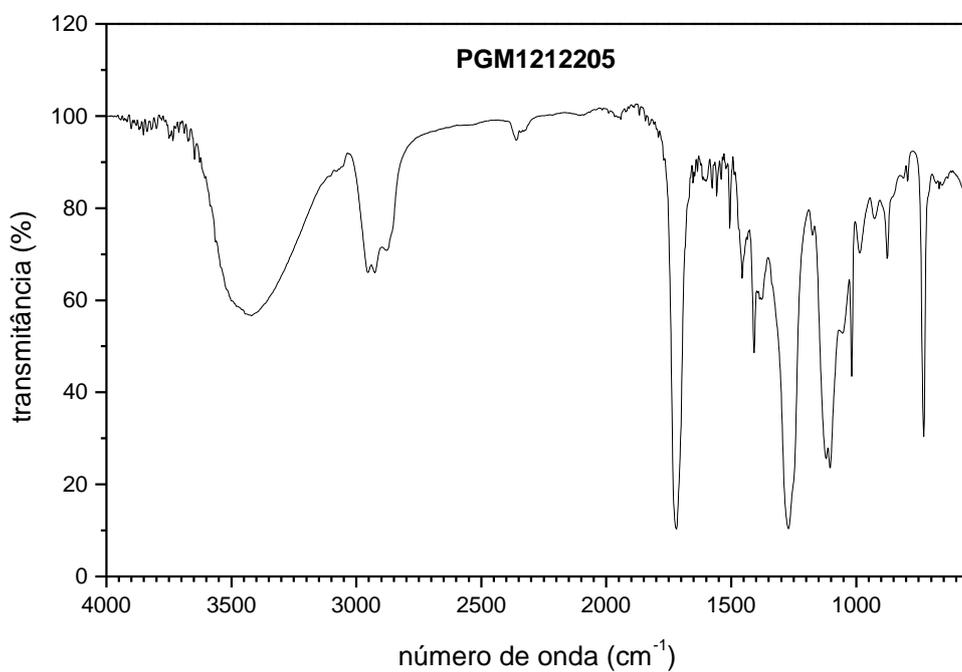
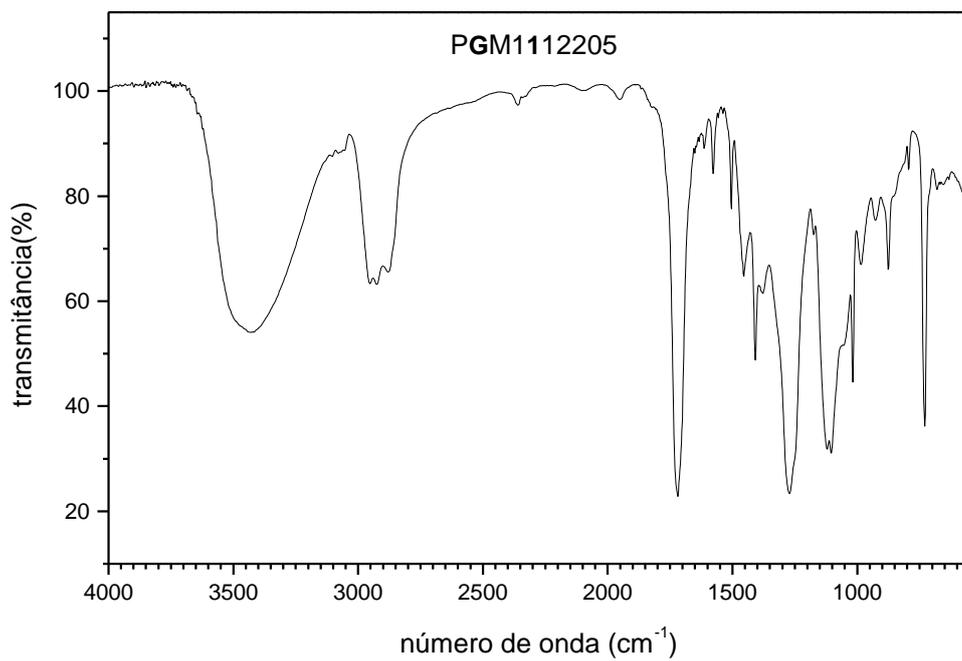


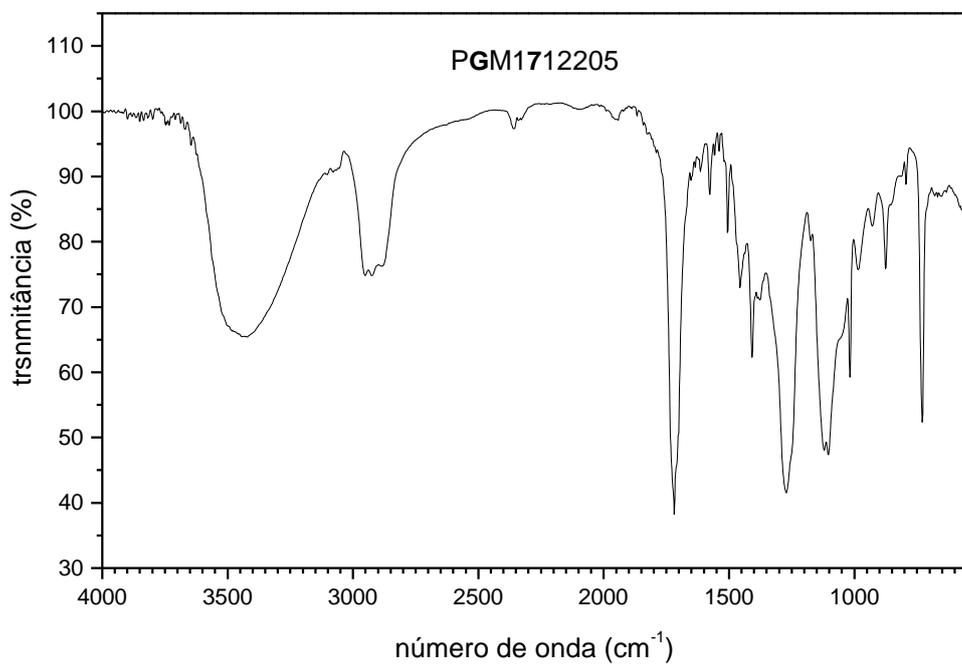
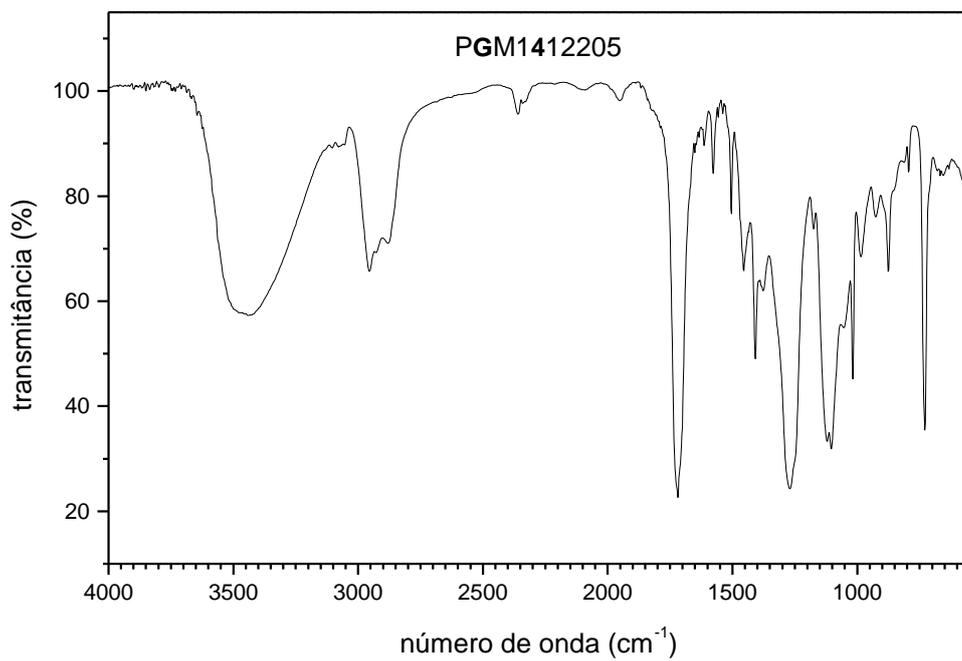


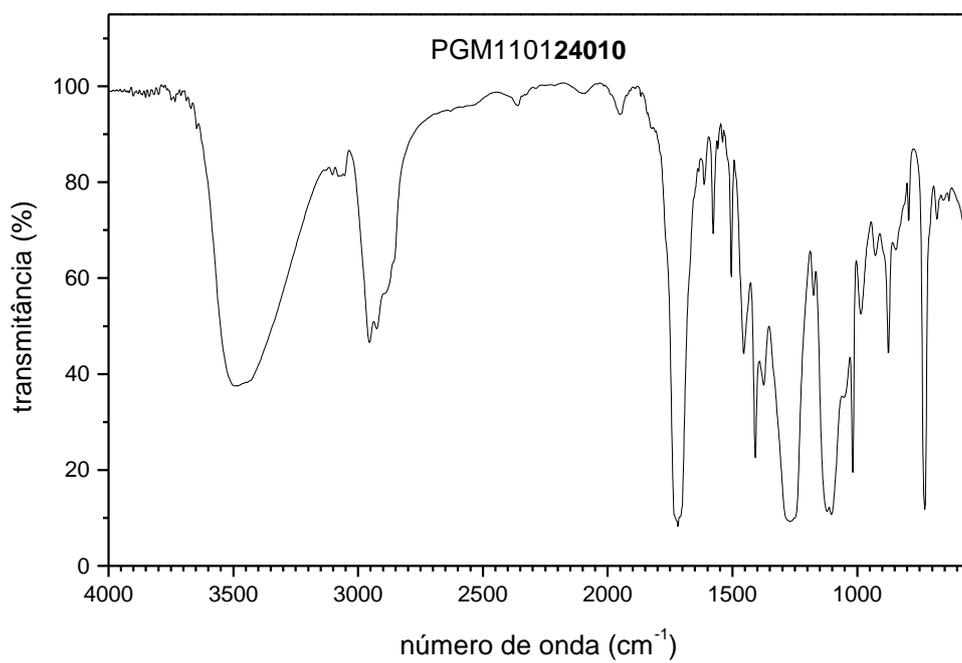
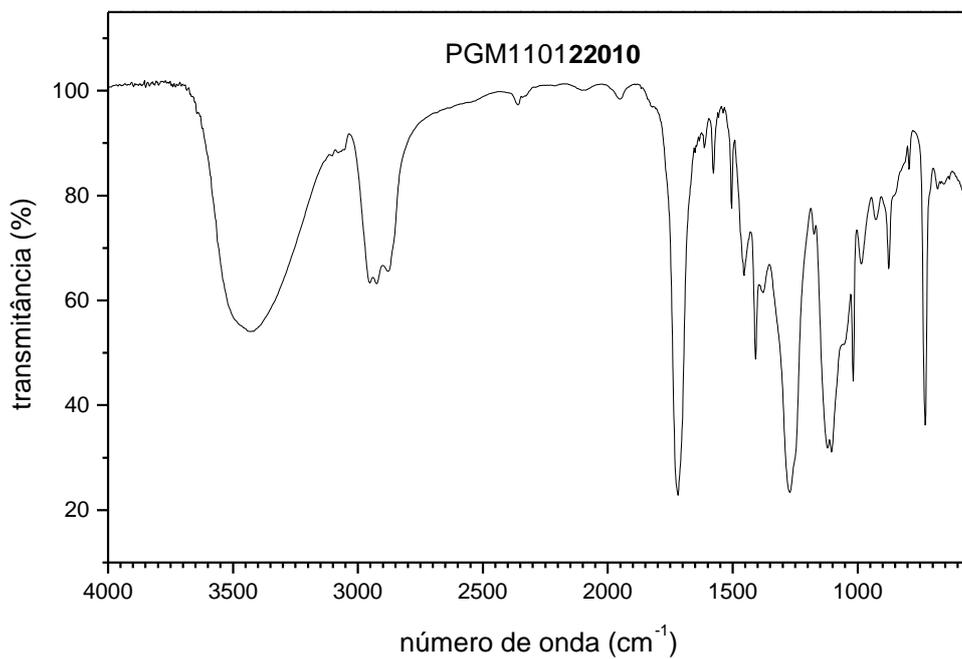


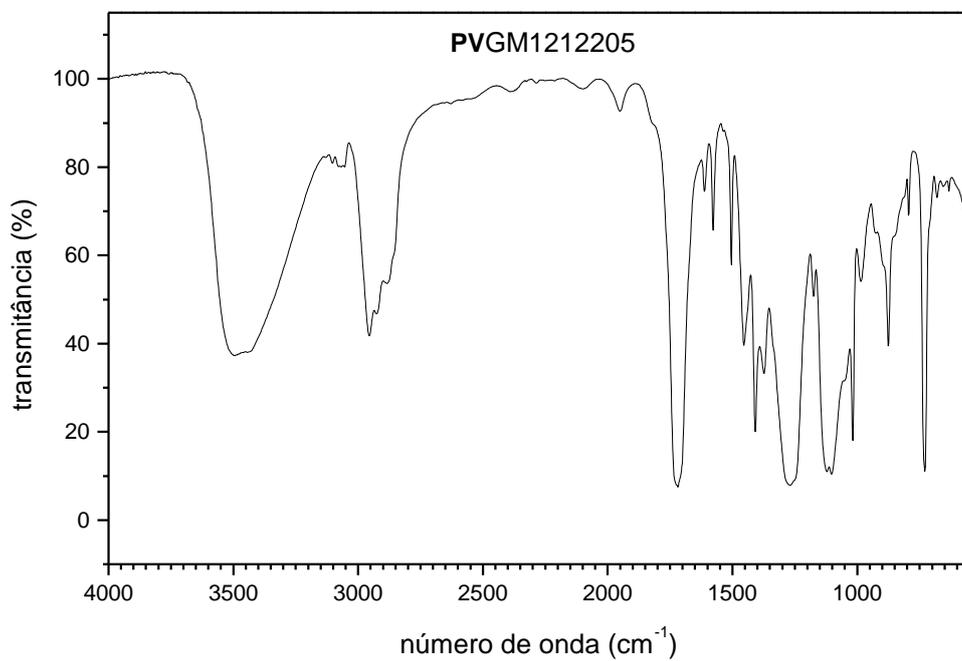
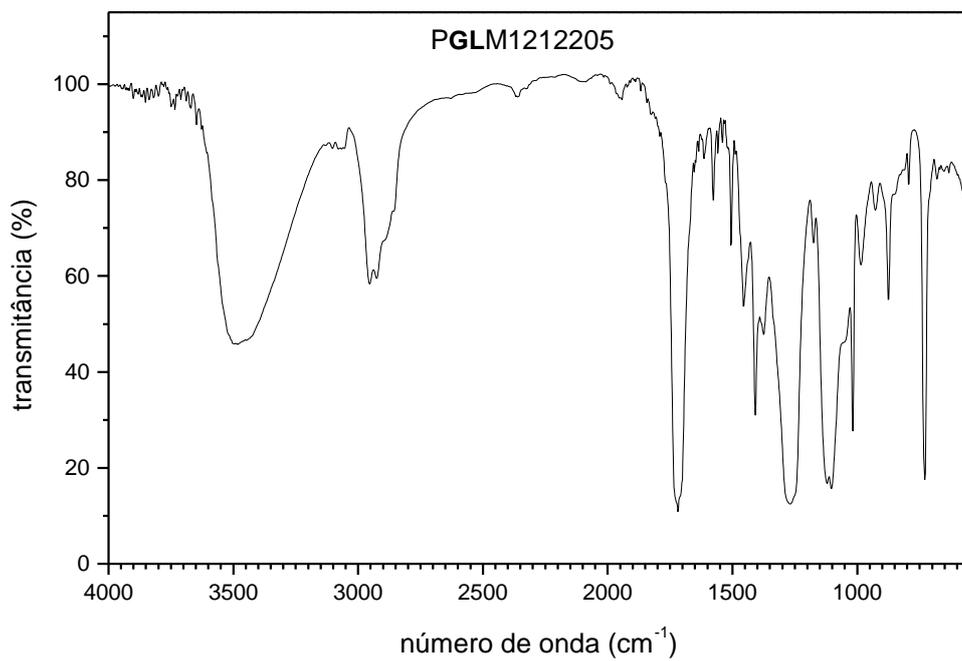


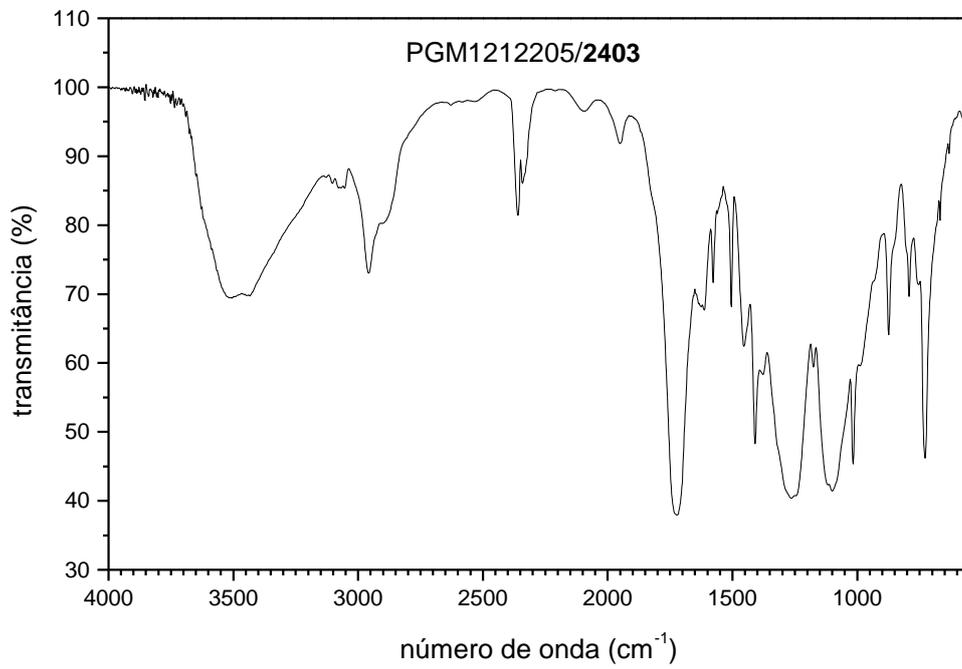
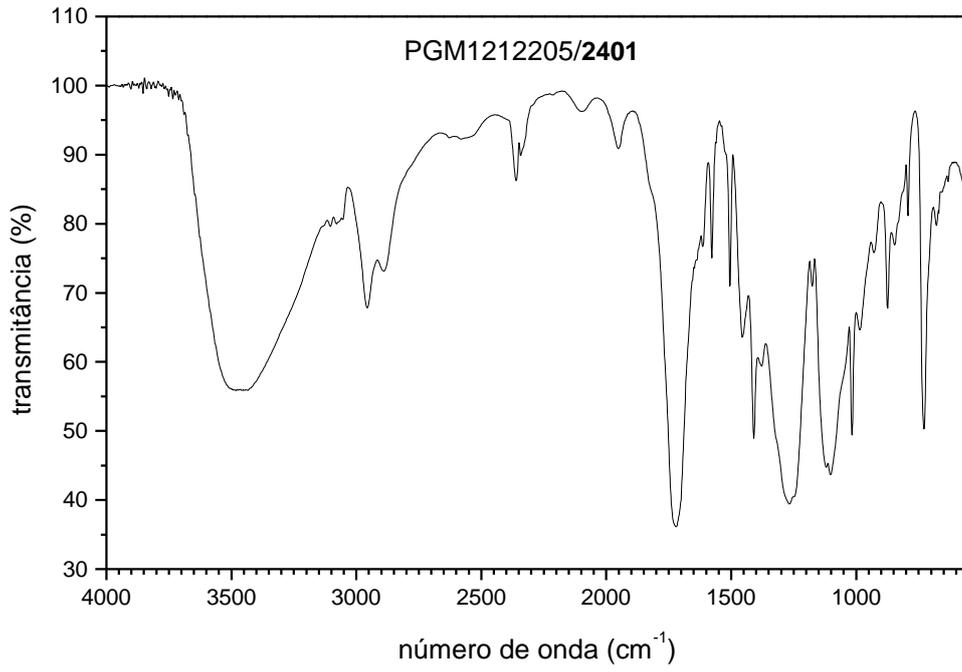


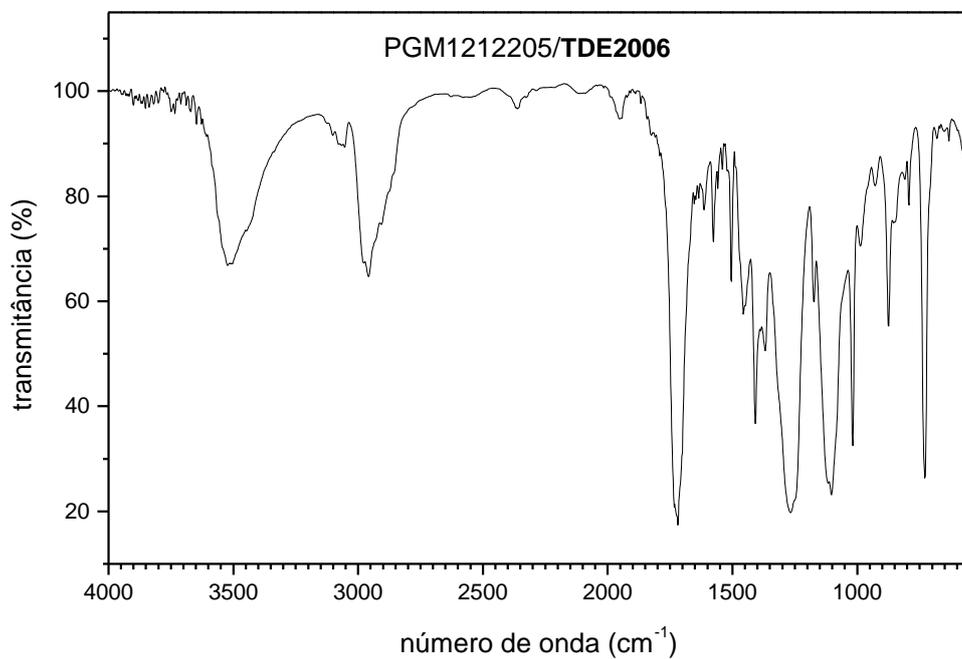
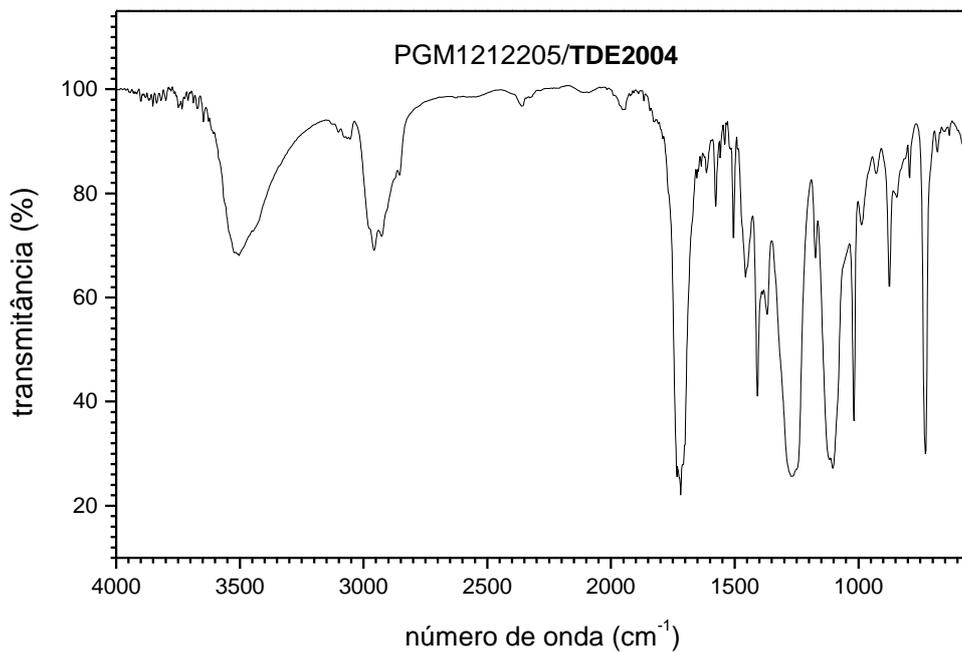


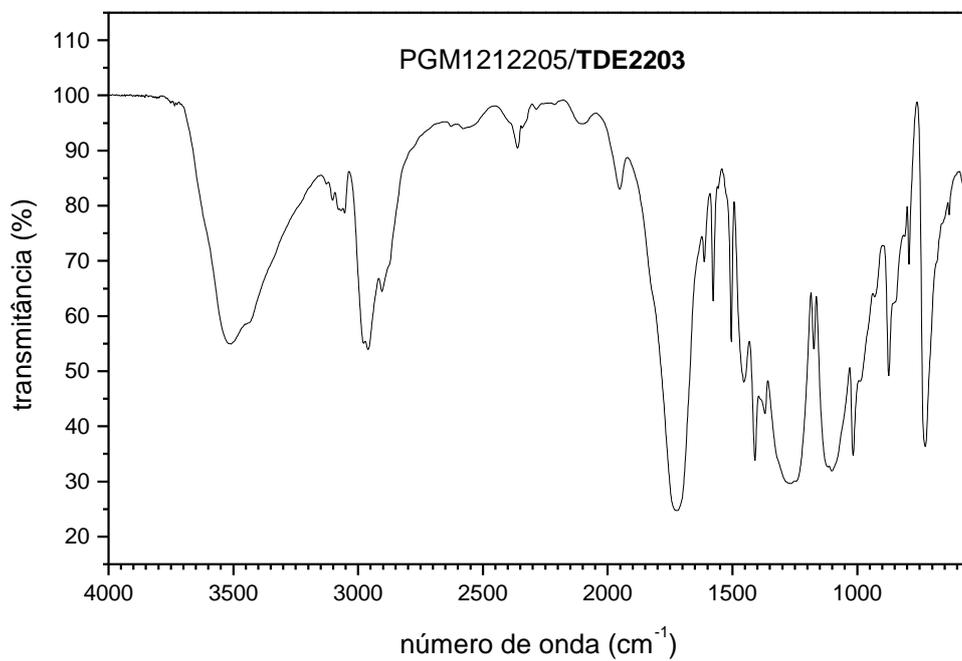
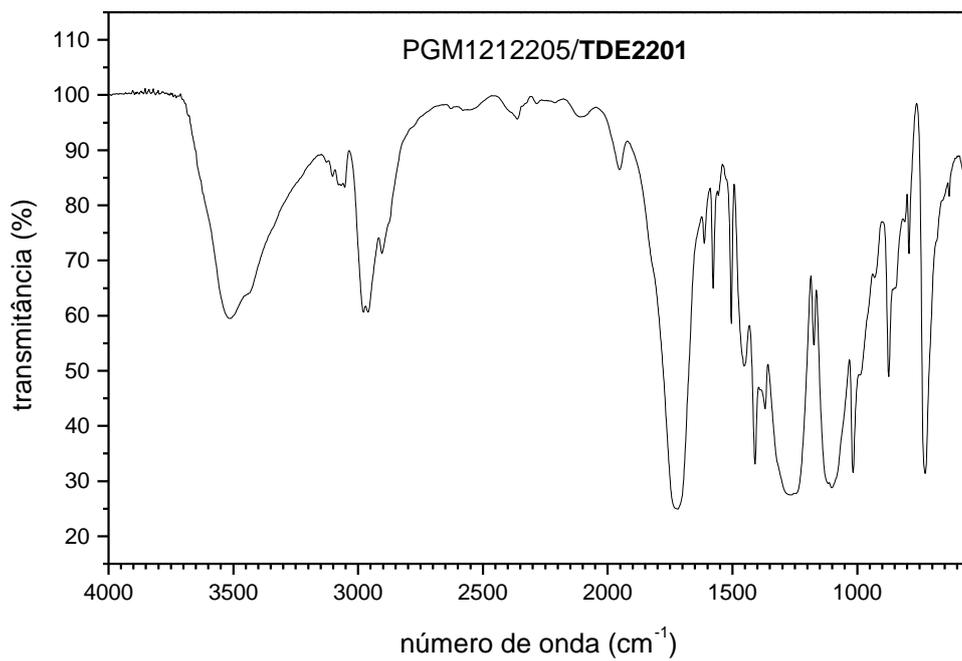


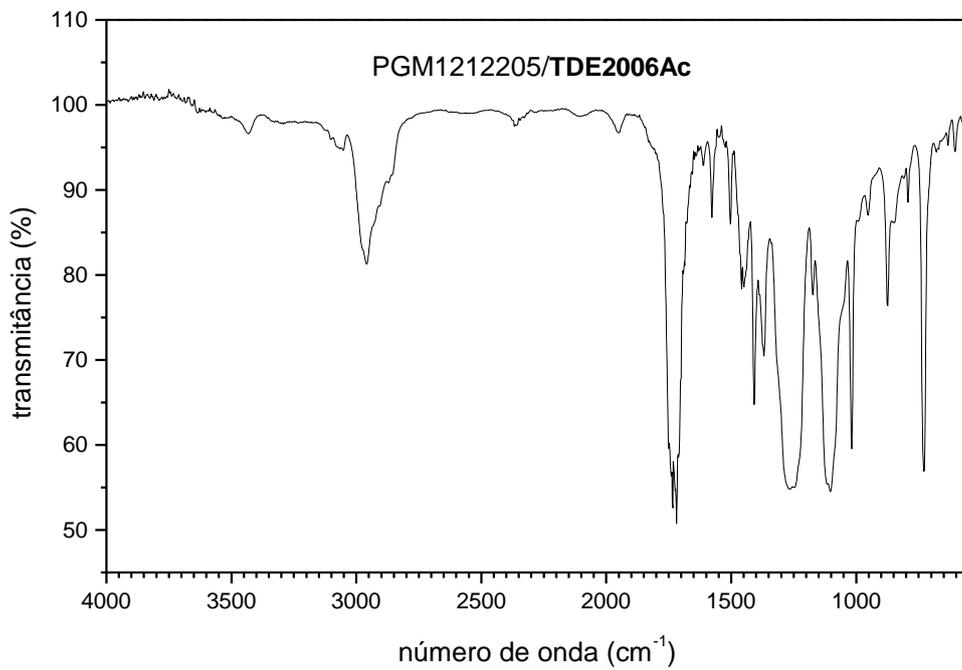
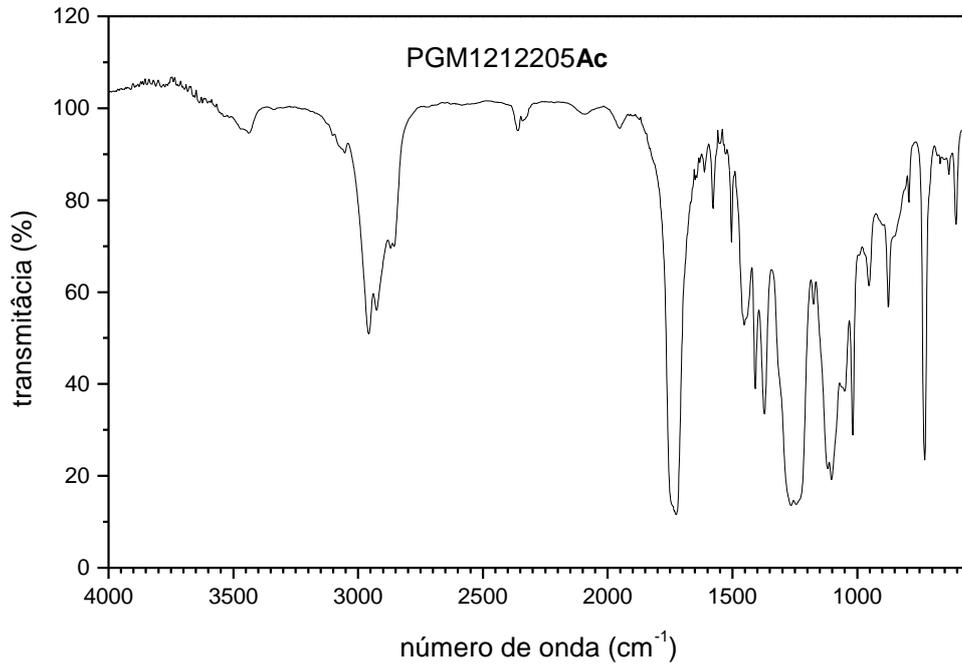












ANEXO 1
ESPECTROS DE 1H-RMN

